

LENZINGER BERICHTE

Folge 34

Dezember 1972

Vorträge, gehalten auf der 11. Internationalen Chemiefasertagung vom 20. bis 23. Juni 1972 in Dornbirn, sowie die im Anschluß daran geführten Diskussionen

	Seite
Eröffnungsansprache Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl, Wien	5
Grußbotschaften: Dr. Leo Landsman, Generalsekretär des C.I.R.F.S., Paris	6
Generaldirektor DDr. Franz Joseph Mayer-Gunthof, Präsident des Fachverbandes der Textilindustrie Österreichs	7
Dipl.-Ing. Heinz Hämmerle, Präsident des Vereins der österreichischen Textilchemiker und Coloristen (VÖTC)	8
Röntgenkleinwinkelstreuung zur Erforschung von Faserfeinstrukturen Professor DDr. h. c. Otto Kratky, Graz	9
Das Zusammenwirken von Diffusion und chemischer Reaktion beim Färben und Veredeln von Textilien Professor Dr. Paul Rys, Zürich	23
Zur Bedeutung der physikalisch-chemischen Oberflächenparameter von Chemiefaserstoffen für deren Färbe-, Veredlungs- und Gebrauchseigenschaften Professor Dr. Wolfgang Bobeth und Dr. Hans-Jörg Jacobasch, Dresden	33
Mit Oligomeren leben Professor Dr. Paul Senner, Reutlingen	44
Das optische Aufhellen von Chemiefasern aus organischen Lösungsmitteln Dr. Gerhard Reinert, Basel-Rosental	52
Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung synthetischer Fasern in der Textilausrüstung Dr. Rolf Kleber, Frankfurt/M., Hoechst	64
Färben und Ausrüsten von Materialien aus elastischen Fasern Dr. Georges Pamm, Meyrin bei Genf, und Dr. Monroe Couper, Wilmington/Delaware	72
Die Anwendung der Farbmetrik zur Qualitätskontrolle Dr. Franz Puchegger, Lenzing	82
Kantenablauf bei Chemiefasergeweben Dr. Eberhard Kratzsch, Wuppertal	91
Einfluß der Natur des Substrates bei der Thermomigration Dr. J. Carbonell, Dipl.-Ing. T. Robinson, Dr. R. Hasler, M. Winkler und Dipl.-Ing. M. Urosevic, Basel	98
Über Brennverhalten und Brennmechanismus von Synthesefasern Dr. Ulrich Einsele, Stuttgart	108
Bedrucken von synthetischen Geweben Dr. Friedrich Reinhardt, Frankfurt/M., Hoechst	120
Polyamid-Teppichdruck Dipl.-Ing. Paul Koltai, Basel	128
Prüfung und Beurteilung des elektrostatischen Verhaltens textiler Bodenbeläge Ing. Josef Oxé und Dr. Rudolf Keller, Basel-Rosental	136
Methoden zur rationellen Färbung von Polyestertextilien unter besonderer Berücksichtigung charakteristischer Faser- und Farbstoffdaten Dr. Wolfhard Beckmann, H. Hamacher-Brieden, H. J. Leckebusch und H. D. Wiegner, Leverkusen-Bayerwerk	148
Der Einfluß von Präparationen und Nachbehandlungsmitteln auf die Verarbeitungseigenschaften geschaffener Fasern Dr. Ing. Walter Sprenkman und Ing. chem. Kurt Marquart, Bremen	156
Auswirkungen von Carriern auf den Färbe- und Veredlungsprozeß von Polyesterfasern Dr. rer. nat. Gerhard Weckler, Frankfurt am Main	168
Die Rolle von anionischen und kationischen Egalisierungsmitteln für Nylon Dr. T. L. Dawson, Blackley Manchester	176
Spezielle Probleme beim kontinuierlichen Färben von Kabeln und Kammzug Dr. Helmut Beutler und Dr. H. Ulrich von der Eltz, Frankfurt/M., Hoechst	182
Über die Herstellung von Trägervliesen für Synthesleder Ing. Gerhard Schlese, Bremen, und Dr. Harald Reimers, Hamburg	193

Modifizierung der elektrostatischen Aufladung, der Anfärbarkeit und der mechanischen Eigenschaften von Synthesefasern durch Pfropfen Dr. Frigyes Geleji, Nyergesújfaló	199
Der molekulare Mechanismus der Festigkeitserhöhung kristalliner Polymerer bei der Orientierung U. G. Gafurov, Taschkent	208
Die Bedeutung der Verfahrenstechnik für die Thermofixierung von Polyester in der Textilveredlung Professor Dr. Giselher Valk, Krefeld	214
Podiumsgespräch über die Themen:	
Moderne Mittel und Methoden zum Schlichten von Chemiefasern Dr. Hans Wolf, Ludwigshafen	
Polyvinylalkohole Textiling. Hellmut Jalke, Wiesbaden	
Stärkeschichten Ing. Louis Frits Johan Gaster, Foxhol	
Schlichtmaschinen Anton von Kannen, Mönchengladbach	
Die Entschlichtung in der Textilveredlung Dr. Friedrich Thater, Windelsbleiche	
Die großtechnische Schlichterei Ing. Hans-Roderich Wiehe, Dormagen	
Die wissenschaftliche Grundlage der Entschlichtung Dr. Otto Klemm, Basel	
Die Chemiefaserindustrie Dr. Eberhard Kratzsch, Wuppertal – Diskussionsleiter	221
Weltwirtschaft und Welthandel von morgen – Chancen und Gefahren – Gedanken auch aus der Sicht eines kleinen Landes Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl, Lenzing	233
Inserentenverzeichnis	240

Eröffnungsansprache

Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl

Präsident des Österreichischen Chemiefaser-Instituts, Wien

Ich eröffne hiermit die 11. Internationale Chemiefasertagung in Dornbirn und heiße Sie alle auf das herzlichste willkommen.

Besonders begrüße ich bei unserer Tagung heute Herrn Landeshauptmann Dr. Kessler, Herrn Bürgermeister Dr. Bohle, Herrn Präsident Mayer-Gunthof, die konsularischen Vertreter sowie die Vertreter der in- und ausländischen Presse und des ORF. Den beiden letzteren möchte ich meinen besonderen Dank dafür aussprechen, daß sie seit elf Jahren dafür Sorge getragen haben, daß die Chemiefasertagung in Dornbirn ein weltweites Echo findet. Ich begrüße aber auch die Freunde aus dem Kreise der Textilchemiker und Coloristen, die heute an unserer Tagung teilnehmen, neben den zahlreichen Stammgästen unserer Tagung. Weiters begrüße ich die 24 Vortragenden und die Herren, die sich für die abschließende Podiumsdiskussion zur Verfügung gestellt haben. Die Vortragenden kommen aus neun verschiedenen Ländern und ermöglichten uns, ein so weit gestreutes Programm zu gestalten.

In dieser Tagung befassen wir uns auch sehr intensiv mit den Problemen der Textilveredlung, weil diese Tagung in einem Zusammenwirken des Österreichischen Chemiefaser-Instituts mit dem Verein Österreichischer Textilchemiker und Coloristen aufgebaut wurde. Der Verein der Österreichischen Textilchemiker und Coloristen veranstaltet heuer keine eigene Tagung, die bisher immer im Anschluß an unsere Tagung in Dornbirn stattgefunden hat, weil vor einigen Wochen der Internationale Kongreß der Textilchemiker und Coloristen in München stattfand. Ich möchte nicht verabsäumen, meinem Freund, Herrn Dipl.-Ing. Hämmerle, als Präsidenten der Österreichischen Textilchemiker und Coloristen an dieser Stelle zu danken, dessen Initiative vieles zum Gelingen des diesjährigen Programmes beigetragen hat. Wir mußten ausnahmsweise zu einer Zweiteilung des Programmes in der Form von Parallelvorträgen in zwei Sälen greifen, um dieses interessante Programm organisatorisch in zweieinhalb Tagen abwickeln zu können.

Längst sind unsere Dornbirner Symposien zu einem europäischen Diskussionsforum zwischen Forschung und Wirtschaft sowie der Chemiefaser- und der Textilindustrie geworden, und wir sind überzeugt, daß die Themenwahl alljährlich dazu beiträgt, die Probleme dieser beiden Industrien durchzudiskutieren und dadurch neue Lösungen zu finden.

Unsere Bestrebungen finden ihre Berechtigung in der stetig zunehmenden Bedeutung der Chemiefasern, deren Aufschwung auch im Jahre 1971 trotz aller schwierigen Strukturprobleme der Chemiefaserindustrie und der Textilindustrie nicht nachgelassen hat. Tatsächlich sind wieder – ungeachtet verschiedener wirtschaftlicher Schwierigkeiten – weltweit die Produktionsraten bei synthetischen Filamenten noch um 19% auf 2965 Mio t und bei synthetischen Stapelfasern um 16% auf 2815 Mio t angestiegen. Damit hat die Weltproduktion an Chemiefasern 9360 Mio t erreicht, was eine Produktionssteigerung von 10% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Bei einem Gesamtverbrauch an Textilfasern aller Art von 22,7 Mio t nehmen die Chemiefasern einen Anteil von 41% ein und liegen damit knapp hinter der Baumwolle, die auf 52% zurückgefallen ist. Wolle hat ihre Position mit 7% gehalten.

Des Interesses halber nenne ich noch kurz die Produktion des Jahres 1971, nach den einzelnen Sorten aufgeteilt:

Viskosefasern	2 180 000 t
Viskosefäden	1 400 000 t

Nylonfasern	307 000 t
Nylonfäden	1 833 000 t
Polyesterfasern	1 150 000 t
Polyesterfäden	930 000 t
Acrylfasern	1 150 000 t
Acrylfäden	5 000 t
Polyolefinfasern	100 000 t
Polyolefinfäden	190 000 t

Es handelt sich hier um vorläufige Zahlen der C.I.R.F.S-Statistik, die aber bereits ein klares Bild über die Entwicklungstendenzen geben.

Die Entwicklung der österreichischen Chemiefaserindustrie ist im vergangenen Jahr trotz der allgemeinen Preiskrise am Chemiefasermarkt verhältnismäßig günstig verlaufen. Die vier Werke, die in unserem Land Chemiefasern erzeugen, die Chemiefaser Lenzing AG, die Erste Österreichische Glanzstoff-Fabrik AG, die Österreichische Stickstoffwerke AG und die Austria-Faserwerke GmbH., haben im Jahre 1971 insgesamt über 100.000 t Fasern und Fäden produziert. Aus dieser Gesamtziffer ist schon zu entnehmen, daß unser Land als Chemiefaserhersteller im Konzert der Großen nur eine bescheidene Rolle spielt. Alle vier Firmen konnten aber unter Berücksichtigung der gegebenen Umstände das Jahr 1971 einigermaßen zufriedenstellend abschließen.

Vielleicht trägt gerade der Umstand, daß in Österreich internationale „Giganten“ der Chemiefaserindustrie keinen Sitz haben, dazu bei, daß wir mit unseren Tagungen zu einem neutralen Diskussionsforum werden konnten, und sicherlich hat es auch der Status Österreichs zwischen West und Ost erleichtert, daß Teilnehmer aus allen Industriestaaten des westlichen und des östlichen Europas in immer größerer Zahl zu uns kommen. Jedenfalls wünsche und hoffe ich, daß auch die 11. Internationale Chemiefasertagung mit ihren zahlreichen interessanten Themen eine freie und offene Diskussion anregt und damit gute Ergebnisse bringt.

Für die Hilfe, die wir für unsere heutige Tagung gefunden haben, möchte ich dem Lande Vorarlberg und der gastlichen Stadt Dornbirn, an ihrer Spitze Herrn Bürgermeister Dr. Bohle und Herrn Messepräsident Oskar Rhomberg, meinen aufrichtigen Dank sagen.

Heute obliegt es mir aber noch, einem Manne ganz besonders zu danken, der während des Jahrzehnts des Bestehens unserer Tagungen immer die Treue gehalten hat und uns Jahr für Jahr eine Grußbotschaft der Internationalen Chemiefaservereinigung, mit der wir ja eng zusammenarbeiten, überbracht hat. Es ist dies Herr Dr. Landsman, der Generalsekretär des C.I.R.F.S., von dem wir wissen, daß er die Absicht hat, sich aus dem aktiven Berufsleben zurückzuziehen. Wenn er heute als offizieller Sprecher des C.I.R.F.S. zum letzten Mal hier das Wort ergreift, möchte ich ihm unseren aufrichtigen Dank für die verständnisvolle Unterstützung sagen, die wir von seiner Seite oft erfahren haben und die dazu beigetragen hat, auch manche schwierige Probleme zu lösen. Ich hoffe, daß er auch in künftigen Jahren gerne nach Dornbirn kommt, und wir werden ihn immer als lieben Gast unserer Tagung mit Freude begrüßen.

Abschließend begrüße ich nochmals Sie alle, meine sehr verehrten Damen und Herren, und ich hoffe, daß Ihnen in den nächsten zweieinhalb Tagen genügend Interessantes geboten wird, um Sie mit Befriedigung nach Schluß der Tagung heimkehren zu lassen.

Grußbotschaft der Internationalen Chemiefaservereinigung

Dr. Leo Landsman

Generalsekretär des C.I.R.F.S., Paris

Herr Präsident!

Wie jedes Jahr überbringe ich Ihnen die guten Wünsche des CIRFS für das Gelingen Ihrer Tagung.

Herr Präsident, meine Damen und Herren!

Ich möchte auch diesmal den Chemiefaser-Weltkongreß 1971 in München in Erinnerung bringen, und zwar im Hinblick auf zwei Aspekte unserer Aktivitäten.

Erlauben Sie mir, Ihnen zu sagen, daß es mir umso angenehmer ist, diese Mitteilungen hier in Dornbirn zu geben, als die Dornbirner Tagungen die beste Möglichkeit bieten, sich an Delegierte aus dem Westen und aus dem Osten richten zu können.

I.

Der Weltkongreß von 1971 hat die internationale Rolle und Aufgabe des CIRFS in den Vordergrund gebracht und besser als je die Bedeutung gezeigt, die das CIRFS für die Chemiefaserwelt haben kann, ja sogar haben muß.

Die Umstellungen, die im Textilsektor laufend vor sich gehen, stellen jeden vor mehr und mehr Probleme, die einer stets schnelleren Entscheidung und Anpassung bedürfen. Von solchen Problemen erwähne ich beispielsweise nur die folgenden:

1. Die vielfältige und ständige Umschaltung auf dem Gebiet der Fasertypen. Gemäß einer CIRFS-Studie über kurz- und langfristige Voraussichten befinden wir uns in Europa ungefähr in der Mitte einer Evolution des industriellen Verbrauchs von Textilfasern – um nicht von der Evolution auf dem Chemiefasergebiet selbst zu sprechen:

Verbrauch	in %	in tausend t
1960 Wolle	19	650
Zellulosefasern	22	750
Baumwolle	52	1760
synthetische Fasern	7	220
1970 Wolle	14	590
Zellulosefasern	19	840
Baumwolle	35	1520
synthetische Fasern	32	1370
1980 Wolle	9	560
Zellulosefasern	16	900
Baumwolle	22	1250
synthetische Fasern	53	3000

2. Die oft zu einseitige Auswertung von eigenen Voraussichten, „als ob“ der gesamte Zuwachs im Verbrauch einer Faser beinahe auf die eigene Firma beschränkt wäre. Daher die peinliche Bildung von Vorräten, daher auch die Kapazitätenkrankheit und ihre chronischen Folgen und Schmerzen.

3. Die heutige industrielle Mentalität, die nur auf Mengenexpansion eingestellt ist, wogegen sich allerdings in jüngster Zeit einige Stimmen erhoben haben.

Um derartige Probleme zu lösen, braucht jeder mehr und mehr konkrete Unterlagen, die es erlauben, konkret zu denken, die es ermöglichen, sich zu besinnen, ja sogar sich zeitlich zu beschränken, in jedem Fall gesund zu wachsen.

Keine Stelle ist dafür, was die großen industriellen Zonen und auch die Welt angeht, mehr geeignet und besser ausgestattet als das CIRFS. Die Internationale Chemiefaservereinigung ist mehr denn je bereit, in diesem Sinne mit allen Herstellern, mit allen Sektoren und Branchen, zusammenzuarbeiten.

Ökonomische Warnungssignale sind heute für jede Industrie, sowohl in der Krisenzeit als im normalen Entwicklungsverlauf unentbehrlich geworden. Und glaubwürdige Warnungssignale kann nur der geben, der über genügend geprüfte Daten und Kenntnisse verfügt und der bereit ist, die Unterlagen dieser rationell bearbeiteten Daten jedermann zur Verfügung zu stellen.

II.

Die Internationale Chemiefaservereinigung, die heute Mitglieder in 25 Ländern zählt, ist nicht, wie man denken könnte, ein geschlossenes Gremium. Wir im CIRFS verstehen sehr gut, daß nicht jeder Chemiefaserproduzent Mitglied dieser Vereinigung wird. Worauf wir jedoch ganz besonders Wert legen, ist eine konkrete und für alle Partner nützliche Zusammenarbeit. Jeder, sei er Mitglied des CIRFS oder nicht, muß ständig ein ökonomisches und industrielles Bild, Image sagt man jetzt, der Textillage vor Augen haben. Welche zum Beispiel sind die genauen Welt- und Zonenbedürfnisse von heute und welche die von morgen? Welche die rationellen Voraussichten für bestimmte Zwecke und daher für bestimmte Fasern? Welche die eventuellen Beschränkungen? Welche die wahrscheinliche industrielle Entwicklungstendenz, und wo liegen die eigentlichen Grenzen, über die hinaus die Überkapazitäten und die zu großen Vorräte die industrielle Gesundheit bedrohen?

Heute können sich die einzelnen Firmen kaum noch solche Daten zweckmäßig ausarbeiten, einfach weil sie in dieser Hinsicht isoliert stehen und isoliert arbeiten müssen, und auch weil sie den Prüfstein – den Zugang zu zahlreichen Quellen – entbehren.

Die Internationale Chemiefaservereinigung ist seit kurzem damit beschäftigt, solche Denkmittel für die Industrie auszuarbeiten. Sie beabsichtigt mehr und mehr für die Hersteller von Chemiefasern, aber auch für die internationalen Behörden, die sich mit Textilproblemen zu beschäftigen haben, eine Art Funkstelle von vertrauenswürdigen Informationen zu werden. Die internationale Vereinigung ist für jede Form von Kontakten, für jede Liaison offen, und sie ist bereit, mit jedem auf der Basis einer konkreten Wechselbeziehung zusammenzuarbeiten.

Die Weltindustrie der Chemiefasern wird sich ohne Zweifel, falls sie eine gesunde Industrie bleiben will, dynamischer als je, aber auch rationeller als je zuvor in einer besseren Durchleuchtung und genaueren globalen Kenntnis der Marktlage, der Verbrauchsmöglichkeiten und der Fasertendenzen zu entwickeln haben. Daher die von mir soeben erwähnte Einstellung des CIRFS, die alle gegenseitigen Kontakte zu fördern sucht, und von der wir uns für alle Hersteller und Textilbranchen nützliche Ergebnisse erwarten.

Grußbotschaft

des Präsidenten des Fachverbandes der Österreichischen Textilindustrie
Generaldirektor DDr. Franz Joseph Mayer-Gunthof, Wien

Ich freue mich außerordentlich, an der Eröffnung der diesjährigen 11. Internationalen Chemiefasertagung teilnehmen zu können, nachdem ich im letzten Jahre infolge einer plötzlichen Erkrankung leider nicht zu Ihrer Jubiläumsveranstaltung kommen konnte.

Ich spreche heute zu Ihnen als Vertreter einer alten und traditionsreichen Industrie, die mit Erfolg bemüht ist, sich den Erfordernissen der Gegenwart anzupassen. Dieser Anpassungsprozeß, der im wesentlichen in der Wandlung von einer lohn- zu einer kapitalintensiveren Industrie besteht, läßt sich nicht ohne die modernen Chemiefasern mit ihren zahlreichen Einsatzmöglichkeiten vorstellen. Ich will damit sagen, daß die Chemiefaserindustrie zum mengenmäßigen Produktionswachstum und zur Vielfalt des Erzeugungsprogrammes der Textilindustrie Wesentliches beigetragen hat, während andererseits auch die Chemiefaserproduzenten auf die Textilindustrie als Kunden nicht verzichten können. Es besteht somit ein freundschaftliches Abhängigkeitsverhältnis, das sich leicht an Hand einiger Zahlen dokumentieren läßt. Diese Ziffern stellen nebenbei eine ganz interessante Ergänzung der von Herrn Generaldirektor Seidl zuvor genannten weltweiten Ergebnisse dar.

Der Verbrauch von Fasern aller Art durch die österreichische Textilindustrie hat sich von 76 800 t im Jahr 1960 auf 83 400 t im Jahr 1970 erhöht. Dies entspricht einer Zuwachsrate von 8,6%. In diesem Zeitraum von zehn Jahren war der Verbrauch sämtlicher Naturfasern, aber auch der von Zellwolle, rückläufig.

So ging der Einsatz von Baumwolle um 14,6% zurück, der von Wolle und anderen Tierhaaren um 10,4%, der von Jute, Sisal, Flachs und Hanf um 15,4% und der von Zellwolle um 9,9%. Der Verbrauch von synthetischer Flocke und Spinnkabel hat sich hingegen von 1300 t im Jahr 1960 auf 17 700 t im Jahr 1970 erhöht. Dies entspricht einer gigantischen Steigerungsrate von 1285%. Bei Einbeziehung der Ziffern für 1971 — die leider noch immer nicht vorliegen — würde sich dieser Prozentsatz noch bedeutend erhöhen.

Synthetische Spinnstoffe hatten im Jahr 1970 am Gesamtfaserverbrauch der österreichischen Textilindustrie einen Anteil von 21,2%; vor zehn Jahren waren es noch 1,7%. Im selben Zeitraum ging der Baumwollanteil am Faserverbrauch von 35,1% auf 27,6%, der Wollanteil von 13,1% auf 10,8%, der Anteil von Jute, Sisal, Flachs und Hanf von 24,1% auf 18,8% und der Zellwollanteil von 26,0% auf 21,6% zurück.

Ebenso deutlich zeigt sich das Vordringen der Synthetics im textilen Bereich, wenn man die Produktionsstatistik der letzten zehn Jahre betrachtet: Im Jahr 1961 wurden von der österreichischen Textilindustrie (einschließlich der Mischgarne) 1800 t Garne aus synthetischen Spinnstoffen erzeugt; im Jahre 1971 waren es 17 900 t. Die Produktion

von synthetischen Geweben betrug vor 10 Jahren 4,5 Mio Meter; 1971 waren es einschließlich der Mischgewebe bereits 50 Mio Meter. Die Erzeugung von Trikotstoffen aus synthetischen Garnen erhöhte sich im selben Zeitraum von 2,3 Mio Meter auf 35 Mio Meter.

Die genannten Ziffern lassen erkennen, in welchem Ausmaß sich die österreichische Textilindustrie von einer vorwiegend Naturfasern verarbeitenden zu einer Multifaserindustrie gewandelt hat. Die Textilindustrie ist daher in gleichem Maße an einer gesunden Entwicklung der Chemiefaserindustrie interessiert, wie dies — so glaube ich — auch umgekehrt der Fall sein muß.

Zwei Fragen werden uns in nächster Zukunft zweifellos sehr beschäftigen. Die mit 1. Jänner 1973 zu erwartende Einführung der Mehrwertsteuer wird gerade für einen so exportintensiven Industriezweig wie die Textilindustrie mit großen Sorgen verbunden sein. Abgesehen davon, daß die zu spät erfolgte Vorlage des Entwurfes die Wirtschaft mit einer unzumutbar kurzen Übergangsfrist konfrontiert, wurde eine ganze Reihe von Fragen in keiner Weise zufriedenstellend gelöst.

Das angestrebte Arrangement mit der EWG stellt einen entscheidenden Wendepunkt für die Entwicklung sowohl der Chemiefaserindustrie als auch der Textilindustrie dar. Wenn man bedenkt, daß im Jahr 1971 48,5% aller österreichischen Textilexporte in die um Großbritannien, Norwegen, Dänemark und Irland erweiterte EWG gegangen sind, so läßt sich die schicksalhafte Bedeutung dieser Verhandlungen unschwer ermesen. Wir bedauern besonders, daß es die große EWG für nötig hält, Zellwolle in die Liste der empfindlichen Produkte aufzunehmen. Wir können es einfach nicht glauben, daß man einem kleinen Land wie uns solche Schwierigkeiten bereitet. Es wird Ihnen sicherlich nur ein schwacher Trost sein, wenn ich Ihnen sage, daß auch die Textilindustrie mit einer ganzen Reihe von Vorstellungen keine Gegenliebe bei der EWG-Kommission gefunden hat.

Trotzdem glaube ich, daß wir nach sorgfältiger Abwägung aller Vor- und Nachteile letztlich doch die Möglichkeit ergreifen müssen, zollfrei in einen Großraum von 270 Mio Verbrauchern zu exportieren, da diese Marktgröße heute Voraussetzung für eine rationelle Fertigung und ein weiteres Wachstum unserer Unternehmen ist. Hoffentlich werden nicht in letzter Minute noch unzumutbare Forderungen an Österreich gestellt werden, die es uns bei emotionsloser Überlegung doch erschweren könnten, den vorgezeichneten Weg in den Wirtschaftsraum der erweiterten EWG zu gehen.

Ich hoffe, daß es unseren gemeinsamen Anstrengungen gelingen wird, die auf uns zukommenden Probleme positiv zu lösen, und wünsche Ihnen in diesem Sinne für den Verlauf der 11. Chemiefasertagung alles Gute.

Grußbotschaft

Dipl.-Ing. Heinz Hämmerle

Präsident des Vereins der österreichischen Textilchemiker und Coloristen (VÖTC), Dornbirn

Sehr geehrte Damen und Herren!

Der Verein österreichischer Textilchemiker und Coloristen, in dessen Namen ich Sie alle auf das herzlichste begrüßen möchte, freut sich außerordentlich, daß im Rahmen der heurigen Internationalen Chemiefasertagung eine so große Anzahl textilchemischer und färbetechnischer Fragen behandelt wird.

Wir haben in den letzten Jahren unsere Jahrestagung immer im Anschluß an die Chemiefasertagung veranstaltet, und wenn sich auch diese Gepflogenheit gut bewährt hat und auch in Zukunft fortgesetzt werden soll, so gibt uns doch diese Tagung die Möglichkeit, die Themen in noch größerem Kreis zu diskutieren.

Die in den letzten Jahrzehnten sprunghaft angestiegene Verwendung der Chemiefasern in der ganzen Welt hat nämlich nicht nur Fragen der Herstellung und der technologischen Weiterverarbeitung aufgeworfen, sondern noch mehr neue Probleme und Aufgaben auf dem textilchemischen Gebiet gebracht.

Es mußten neue Farbstoffklassen und deren Anwendung entwickelt werden, alte, beinahe vergessene – wie die basischen Farbstoffe – kamen zu neuem Leben. Neue Temperatur- und Druckbereiche wurden notwendig und mußten erarbeitet und gelöst werden. Dabei entstanden neue Aggregate, wie HT-Apparate, HT-Haspelkufen, Jet-Färbemaschinen und Thermoanlagen. Ganze Gruppen von neuen Hilfsmitteln wurden entwickelt, aber auch eine Unzahl neuer Möglichkeiten eröffneten die Chemiefasern dem Färber und Ausrüster.

Dabei ist es noch gar nicht so lange her, daß der Färber näher bei der Alchimie als bei der Chemie stand. Doch dies hat sich grundlegend geändert. Die Empirie verschwindet immer mehr, modernste Methoden der Meßtechnik, der elektronischen Regelung und der Farbmeterik kommen zur Anwendung.

Ein hochinteressantes Betätigungsfeld für alle unsere Kollegen, das eine dauernde Weiterbildung erfordert, und dafür soll die heurige 11. Internationale Chemiefasertagung auch allen Textilchemikern und Coloristen Gelegenheit bieten.

Verleihung des Studienförderungspreises 1972

durch Herrn Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl

Präsident des Österreichischen Chemiefaser-Instituts, Wien

Mit der Absicht, die wissenschaftliche Beschäftigung mit dem Thema „Chemiefasern“ anzuregen, ist anlässlich der Jubiläumstagung im Jahre 1971 ein Studienförderungspreis im Rahmen des Österreichischen Chemiefaser-Instituts geschaffen worden. Aus diesem sollen bei jeder Internationalen Chemiefasertagung auszeichnungswürdige, abgeschlossene Arbeiten von jungen Wissenschaftlern mit Preisen bedacht werden. Im Jahre 1972 gelangt der Studienförderungspreis des Österreichischen Chemiefaser-Instituts in der Gesamthöhe von 50 000,- Schilling zur Verteilung. Er wird jedoch im Hinblick auf die interessanten Arbeiten, die der Jury vorlagen, auf drei Preisträger wie folgt verteilt:

Dr. H. J. B e r n d t, Institut Professor Valk, Technische Hochschule Aachen, für seine Arbeit „Untersuchungen an thermisch-mechanisch vorbehandeltem Polyäthylenglykolyterephthalat; ein Beitrag zur Optimierung des Fixiereffektes und seiner Bestimmung“ (öS 18 000,-).

Dr. M. G u h a, Institut Professor Herlinger, Universität Stuttgart, für seine Arbeit „Synthese und Eigenschaften von fadenbildenden aliphatischen Polyesteramiden“ (öS 18 000,-).

Dr. O. G l a t t e r, Institut Professor Kratky, Universität Graz, für seine Arbeiten „Korrektur der Kollimationseinflüsse bei Röntgenkleinwinkelmessungen“ und „Kollimationsfehlerkorrektur bei Röntgenkleinwinkelstreuungen“ (öS 14 000,-).

Röntgenkleinwinkelstreuung zur Erforschung von Faserfeinstrukturen

Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Kratky

Universität Graz

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist ein Verfahren zur Erforschung der Größe, Gestalt und Orientierung von Partikeln kolloider Dimensionen sowie bei Zweiphasensystemen der Volumensanteile der beiden Phasen.

Bei den Faserstoffen sind kristalline wie amorphe Bereiche, wenngleich miteinander durch gemeinsame Fadenmoleküle verbunden, wegen ihrer verschiedenen Dichte als Partikel aufzufassen. Es ist im allgemeinen möglich, insbesondere die Größe und Gestalt der kristallinen, also der in sich gut geordneten Bereiche festzustellen.

Die Angabe des Volumensanteils der kristallinen bzw. der amorphen Bereiche sowie des Volumens der Löcher ist für den Textiltechniker von ebensolcher Wichtigkeit wie die Aussagen über die Güte der Faserstruktur sowie der allenfalls vorliegenden Folienstruktur (Ordnung nach zwei Achsen).

Das Fernziel ist die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen Feinstrukturmerkmalen und textilen Eigenschaften. Es wird erst durch vielfache und intensive Erforschung der Röntgenkleinwinkelstreuung an zahlreichen Fasern erreichbar sein.

Ein besonderer Vorzug der Röntgenkleinwinkelstreuung: Sie ist eine zerstörungsfreie Prüfung und sie mittelt über die Eigenschaften eines Faserbündels.

Schließlich reagiert das Verfahren empfindlich auf Änderungen und vermag diese oft quantitativ zu erfassen. Wir nennen insbesondere die Pfröpfung sowie die Einlagerung von Farbstoffen. Im zweiten Fall kann der Zerteilungszustand des Farbstoffs erkannt werden.

Die Röntgenfeinstrukturanalyse ist ein Verfahren, bei welchem ein Röntgenstrahlbündel die zu untersuchende Probe durchdringt, wobei ein Teil der einfallenden Strahlung, des „Primärstrahls“, in verschiedene Richtungen abgelenkt wird (Abb. 1). Die Gesamtheit der abgelenkten Strahlen wird entweder auf einem photographischen Film aufgefangen oder mit einem Zählrohr registriert, sie stellt das „Röntgenbild“ dar. Es hat nach dem Gesagten gar nichts mit einem Durchleuchtungsbild zu tun, wie es bei der medizinischen Röntgenuntersuchung oder der Materialprüfung mit Röntgenstrahlen hergestellt wird.

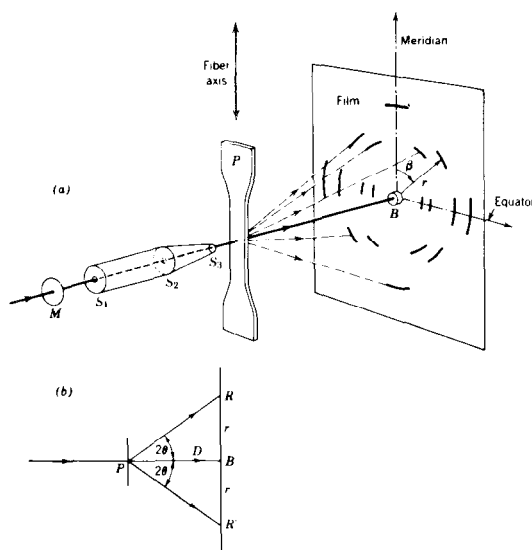


Abb. 1: Versuchsanordnung bei Aufnahme eines Röntgenfaserdiagramms. Der von links kommende Primärstrahl durchdringt das Präparat P und wird durch den Primärstrahlfänger B unschädlich gemacht. Die abgelenkten Strahlen werden am Film aufgefangen und bilden in ihrer Gesamtheit das Röntgenfaserdiagramm (nach L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1969, S. 74).

Während in den letztgenannten Fällen das Schattenbild festgestellt wird, sind bei der Röntgenfeinstrukturanalyse die

X-ray small-angle-scattering is a process to explore the size, shape and orientation of particles of colloid dimensions as well as, in the two-phase systems, the volume-share of the two phases.

In the case of fibres both crystalline and amorphous zones – even though they are combined by joint thread molecules – are to be regarded as particles because of their different density. In general, it is possible to determine especially the size and shape of the crystalline, that is the well ordered zones.

The volume fraction of the crystalline and amorphous zones as well as the volume of the holes is of equal importance to the textile technician as the statement of quality of the fibre-structure or the available foil-structure (orientation according to two axes).

The final goal is to establish a connection between the fine structural characteristics and the textile properties. This will be only possible through diversified and intensive research of X-ray small-angle-scattering on a great number of fibres.

An obvious advantage of X-ray small-angle-scattering is: it is a non-destructing test and gives an average of the properties of a fibre bundle.

Finally the process is very sensitive to changes and can often detect them quantitatively. Here we mention above all grafting and the incorporation of dyes. In the second case, the degree of dispersion of the dye-stuff can be determined.

Reste der Primärstrahlung, die das Objekt durchsetzt haben, sozusagen ein lästiges und uninteressantes „Abfallprodukt“; man sieht stets einen Primärstrahlfänger vor, der den Strahl nach der Durchdringung des Präparates möglichst quantitativ vernichten soll. Nur was bei der Durchdringung in andere Richtungen abgelenkt wurde, hat für uns Interesse, es ist unser Röntgenbild oder „Beugungsbild“.

Es gibt nun ein vielleicht merkwürdig anmutendes Gesetz, das diese Ablenkung beherrscht. Das Beugungsbild ist ein transformiertes Bild der Wirklichkeit, indem kleine Teilchen im Objekt die Strahlen zu großen Winkeln ablenken, große Teilchen aber zu kleinen Winkeln. Aus dieser Transformation verstehen wir sofort, worüber uns die Röntgenkleinwinkelstreuung informiert. Es müssen große Teilchen sein, die zu kleinen Winkeln streuen, das heißt Teilchen, die groß im Vergleich mit der Wellenlänge λ des Röntgenlichtes sind. Nun wird in der Regel als Wellenlänge die CuK α -Linie mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ verwendet, das ist beiläufig der Radius des Kohlenstoffatoms. Röntgenstreuung unter Winkeln von wenigen Bogenminuten entsteht daher durch Teilchen, die sehr groß sind im Vergleich mit einem Atom, das sind Kolloidteilchen und Makromoleküle. Damit sind wir beim Thema angelangt und dürfen, ohne fürchten zu müssen, allzu unverständlich zu sein, einen Lehrsatz aussprechen: Röntgenkleinwinkelstreuung tritt immer auf und nur auf, wenn Inhomogenitäten der Elektronendichte in kolloiden Dimensionen vorliegen. (Zusammenfassende Darstellungen über Röntgenkleinwinkelstreuung vgl. Lit. 1–4.)

Wir wollen nun drei extreme Typen von Röntgenkleinwinkelstreuung besprechen, die uns ein Verständnis für das gesamte Gebiet der Anwendung dieses Verfahrens auf Faserstoffe vermitteln werden.

I. PERIODIZITÄT

Wir betrachten das lineare Gitter in Abbildung 2, das wir uns nach oben und unten fortgesetzt denken müssen. Ein von links kommendes Röntgenstrahlbündel (angedeutet durch einige Pfeile) wird dann in solcher Richtung in „erster Ordnung“ abgelenkt, daß die eingezeichnete Phasendifferenz gleich der Wellenlänge ist. Wir erkennen: je größer die Gitterperiode l , umso kleiner wird der Ablenkungswinkel 2θ der abgelenkten

Strahlen, bei umso kleineren Winkeln wird bereits die Phasendifferenz λ erreicht. Mathematisch ausgedrückt:

$$l \cdot \sin 2\vartheta = \lambda \quad (1)$$

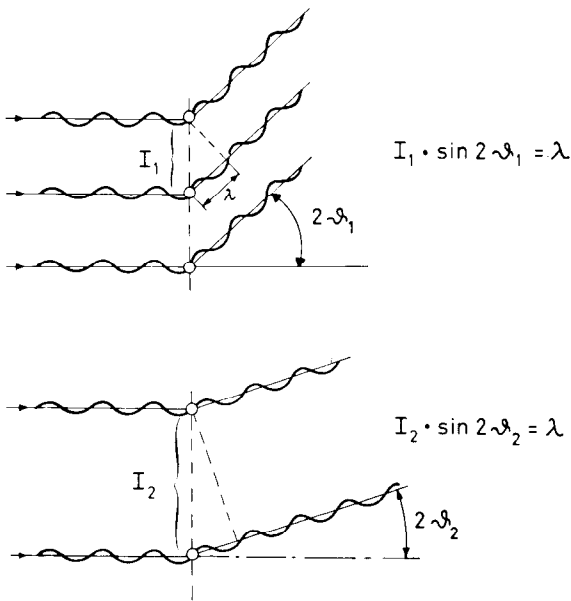


Abb. 2: Abbeugung an einem linearen Gitter. Die Gitterperiode l_1 beugt die Wellenlänge λ unter dem Winkel $2\vartheta_1$ ab (oben); die größere Gitterperiode l_2 beugt die gleiche Wellenlänge unter einem entsprechend kleineren Winkel $2\vartheta_2$ ab (unten).

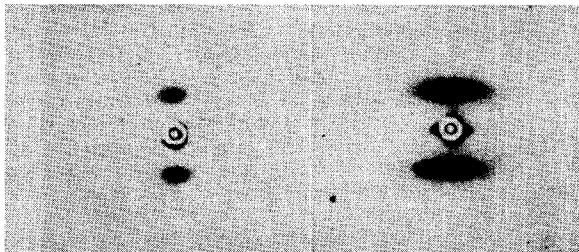


Abb. 4: links:
 Walzpräparat von Perlon I, senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht, Filmabstand = 400 mm
 rechts:
 Walzpräparat von Perlon I, parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht, Filmabstand = 400 mm
 Gefilterte Cu $K\alpha$ -Strahlung – nach K. Hess und H. Kiessig; Kolloid-Z. 130, 10 (1953)

Wenn nun ein materielles Objekt eine Periodizität aufweist, die zum Beispiel die hundertfache Wellenlänge, also etwa 150 Å, beträgt, dann wird bei einem Winkel $\sin 2\vartheta = 1/100$, das ist bei etwa 30 Bogenminuten, ein Reflex auftreten. Nun zeigen fast alle synthetischen Hochpolymeren Kleinwinkelreflexe am Meridian, entsprechend Perioden von Hunderten Å, das heißt, die Reflexe sind vom Schnitt des Primärstrahls mit dem Film in jener Richtung zu suchen, die durch die Richtung der Faserachse gegeben ist. Abbildung 3 bringt ein Beispiel für Faserdiagramme eines Hochpolymeren. Wir sehen außen die Reflexe, die dem Bau der nur wenige Grundbausteine enthaltenden „Elementarzelle“ entsprechen, und ganz in der Nähe des Zentrums Kleinwinkelreflexe der oben besprochenen Art. Abbildung 4 zeigt die Innenteile der Diagramme b und c

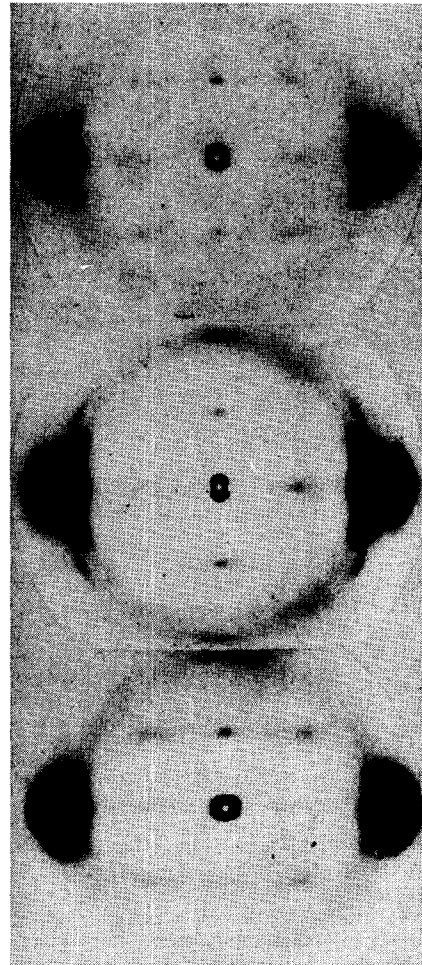


Abb. 3: a) Vollaufnahme von Perlon I. Neben den Weitwinkelinterferenzen ist die Langperiodeninterferenz in der Nähe des Durchstoßpunktes mit $J = 74 \text{ Å}$ vorhanden; Filmabstand = 90 mm
 b) Walzpräparat von Perlon I, senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht; Filmabstand = 90 mm
 c) Walzpräparat von Perlon I, parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht; Filmabstand = 90 mm
 Alle Aufnahmen: gefilterte Cu $K\alpha$ -Strahlung – nach K. Hess und H. Kiessig; Kolloid-Z. 130, 10 (1953)

von Abbildung 3 in vergrößerter Form. Fassen wir zusammen: eine Periodizität führt zu scharfen Reflexen, und zwar ist der Winkel des abgelenkten Strahls mit dem Primärstrahl umso kleiner, je größer die Periode ist.

Die Auffindung dieser scharfen Reflexe durch Hess und Kiessig vor etwa 30 Jahren war eine Sensation, aber noch heute geht die Diskussion weiter, welche Strukturmerkmale der Fasern zu dieser Erscheinung führen. Im wesentlichen kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Eine regelmäßige Aufeinanderfolge von kristallinen Bereichen in den Mizellarsträngen, wie es die auf Hess und Mitarbeiter zurückgehenden Schemata in Abbildung 5 andeutet.
2. Das Auftreten einer bestimmten „Faltenlänge“; diese Vorstellung geht davon aus, daß die fadenförmigen Moleküle gefaltet vorliegen, wie dies das Schema in Abbildung 6 zeigt.

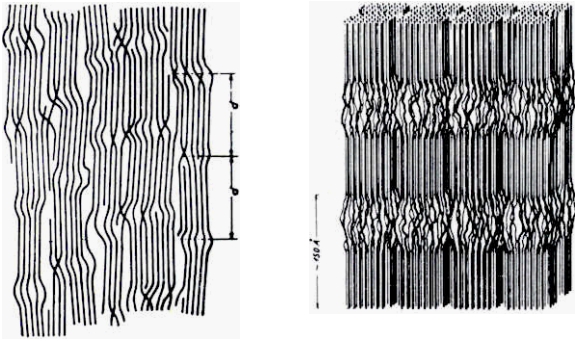


Abb. 5 Schema des mizellären Aufbaus für vollsynthetische Fasern
links:
nach K. Hess und H. Kiessig; Z. physik. Chem. (A) 193,196 (1944)
rechts:
nach K. Hesse, H. Mahi und E. Günter; Kolloid-Z. 166, 1 (1957); 168.37 (1960)

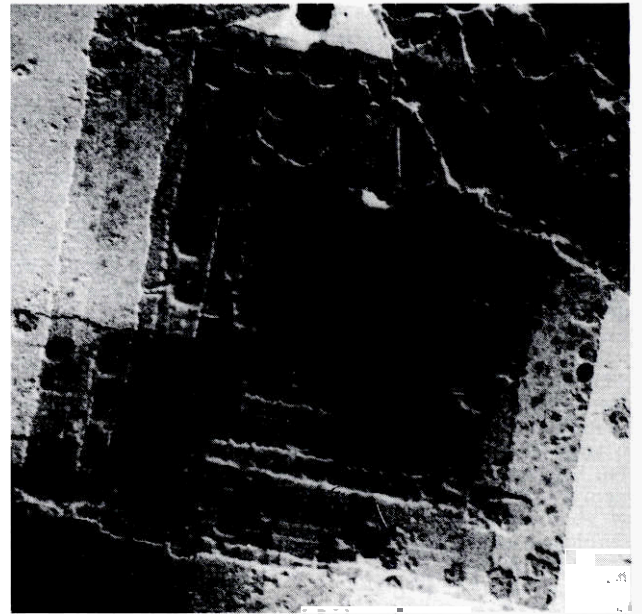


Abb. 7: Elektronenmikroskopisches Bild eines Einkristalls von Poly-4-methylpentan-1 (8300fach) – nach A. Keller, F. C. Frank und A. O'Connor

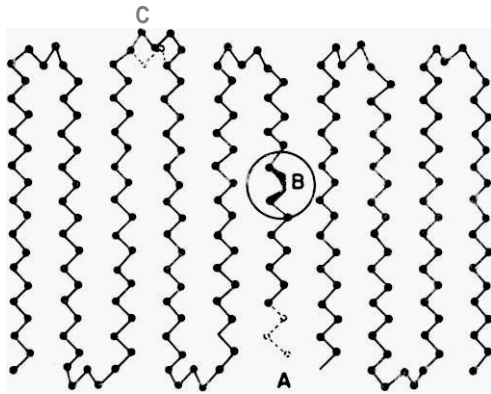


Abb. 6: Schema einer gefalteten Kette – nach D. H. Reneker; J. Polymer Sci. 59, 839 (1962)

Wie hat sich nun diese sicher überraschende Idee ergeben? Die Annahme einer Faltung ist unabhängig von E. W. Fischer, A. Keller und P. H. Till begründet worden. Es ist diesen Forschern gelungen, aus verdünnten Lösungen verschiedener hochpolymerer Substanzen durch Kristallisation extrem dünne, blättchenförmige Partikel abzuscheiden, deren elektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 7) eine Bestimmung ihrer Dicke möglich macht. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Perioden, die aus den Meridianinterferenzen der Fasern errechnet werden, also bei wenigen 100 Å. Wenn man aus einer entsprechenden Anzahl solcher Lamellen ein Paket herstellt, das der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden kann, so läßt sich aus dem Vergleich mit dem Röntgendiagramm der gleichen Substanz als versponnene Faser mit Sicherheit feststellen, daß in diesen flachen Kristallen die Moleküle senkrecht zur Blättchenebene verlaufen und auch die seitlichen Abstände zwischen den Ketten (dies kommt all— in der „Elementarzelle“ zum Ausdruck) die gleichen sind wie in der Faser. Nun ist aber die Länge der Moleküle, wie jede Molekulargewichtsbestimmung zeigt, viel, viel größer als die Blättchendicke; woraus sich bereits zwingend der Schluß ergibt, daß die Moleküle zurückgefaltet sein müssen, wie dies das Schema in Abbildung 6 zeigt.

Wenn man nun in einer Faser eine Periode findet, die eine mit der Dicke der Kristalle vergleichbare Größe hat, so liegt es nahe anzunehmen, daß auch in der Faser zu Lamellen gefaltete Moleküle vorliegen, wobei die Lamellenfläche senkrecht zur Faserachse verläuft. Natürlich müssen die Lamellen irgend—

wie zusammenhalten, und zwar sehr fest, denn die synthetischen Fasern weisen bekanntlich oft enorm hohe Reißfestigkeiten auf. Das Schema in Abbildung 6 bringt die Vorstellung zum Ausdruck, daß nicht jedes Molekül durchgängig gefaltet ist (wie in Abb. 6), sondern daß ein Teil der Moleküle von einer Lamelle in die benachbarte überwechselt, wodurch eine Verhangung zustande kommt

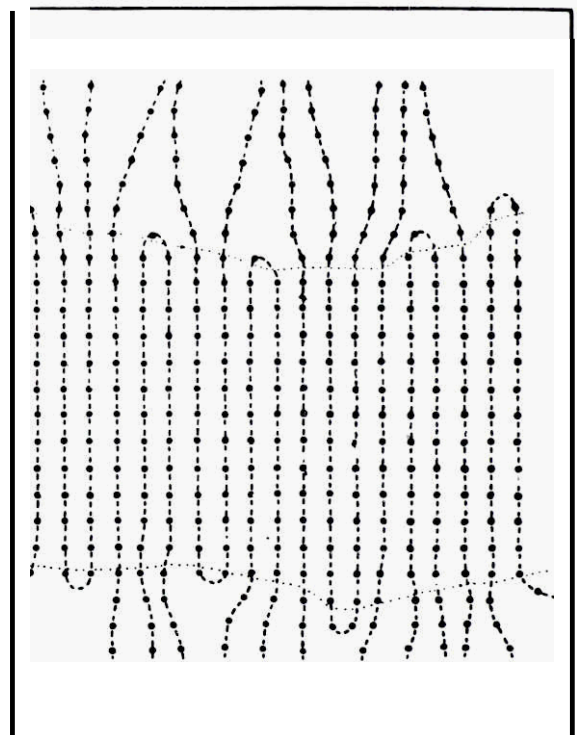


Abb. 8: Kettenfaltung in gedehnten Fasern – nach Bonart; Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere 211, 14 (1966)

Sehr instruktiv ist das aus einer neueren Arbeit von G. W. Fischer stammende Schema in Abbildung 9, das uns folgendes erkennen läßt: im linken und rechten Bild ist die Faltung ein den Aufbau beherrschendes Prinzip; die ungetemperte Faser läßt zwar noch keine Schichtenbildung erkennen, wohl gibt es aber eine mittlere Faltenlänge, also eine wenn auch nur andeutungsweise ausgeprägte Periodizität in der Längsrichtung; diese führt ebenfalls zu einem Meridianreflex, der allerdings schwach und unscharf ist. Durch das Tempern werden die Hohlräume in einer Zwischenzone sozusagen gesammelt, während darüber und darunter sehr gut geordnete Schichten vorliegen. Es ist bekannt, daß der Meridianreflex bei diesem Vorgang an Intensität um das Mehrhundertfache zunehmen kann. Der kristalline und amorphe Anteil eines Faserstoffes läßt sich aus der Röntgenkleinwinkelstreuung auch quantitativ berechnen. Das nach der Beziehung $\int I \cdot \theta^2 \cdot d\theta / P_0$ bestimmte Integral über die im Kleinwinkelbereich gestreute Intensität, die sogenannte „Invariante“, dividiert durch die Primärintensität I_0 , gibt den „Absolutwert der Invariante“, eine Zahl, die gleich ist dem mit einer angebbaren Konstanten multiplizierten „mittleren Schwankungsquadrat der Elektronendichte“ (Porod⁵). Bei einem Zweiphasensystem bedeutet dieses einfach das Produkt der Volumsanteile w_1 und w_2 , multipliziert mit dem Quadrat der Elektronendichtendifferenz $(\Delta \rho)^2$ zwischen den beiden Phasen. Es gilt also

$$\int I \cdot \theta^2 \cdot d\theta / P_0 = K \cdot w_1 \cdot w_2 (\Delta \rho)^2 \quad (2)$$

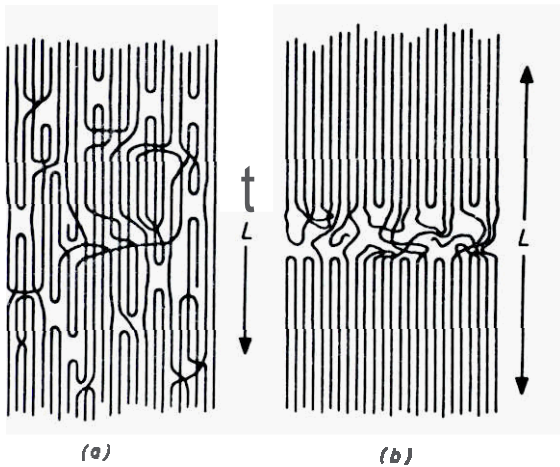


Abb.9: Modelle zur Struktur des ungetemperten und des getemperten verstreckten Polyäthylens – nach E. W. Fischer, H. Goddar und G. F. Schmidt; Makromol. Chem. 118, 144 (1968)
a) ungetempert b) getempert

Nach Ergebnissen von E. W. Fischer wächst der Absolutwert der Invariante beim Tempern sehr stark an, was bedeutet, daß kleinere verstreute Hohlräume (Abb. 9, links), die im Kleinwinkelbereich nicht in Erscheinung treten (ihre Streuung dokumentiert sich naturgemäß erst bei großen Winkeln), sich zu größeren Hohlräumen sammeln (Abb. 9, rechts). Das Schema in Abbildung 10 mscht den getemperten Zustand vielleicht noch anschaulicher. Es bringt zum Ausdruck, daß dichte Schichten mit Kristallgitterordnung abwechseln mit weniger dichten Schichten, die wir als amorph bezeichnen, wobei die aufeinanderfolgenden Schichten auf eine Art miteinander verhängt sind, die Abbildung 9 b anzeigt.

Ein so gut geordneter Zustand ist im unverstreckten Hochpolymeren noch nicht vorhanden. er bildet sich erst durch Verstrecken, wie Abbildung 11 eindrucksvoll zeigt (H. Hendus).

* Natürliche und synthetische Hochpolymere sind nach der mit großem Nachdruck von R. Hosemann vertretenen Auffassung nicht „kristallin“ im strengen Sinne, sondern es liegen „flüssigkeitsstatistische“ Störungen im Aufbau vor. Hosemann bezeichnet diese Kristallite als Parakristalle. Für unsere Betrachtungen hat diese Frage keine unmittelbare Bedeutung, so daß wir uns mit diesem Hinweis begnügen dürfen.

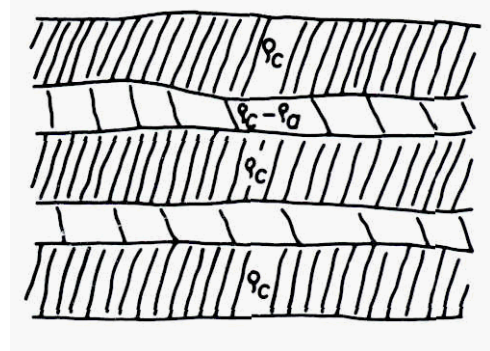


Abb. 10: Modell einer Faser mit schichtförmigen Kristalliten, die durch amorphe Bereiche getrennt sind – nach E. W. Fischer, H. Goddar und G. F. Schmidt; Makromol. Chem. 118, 144 (1968)

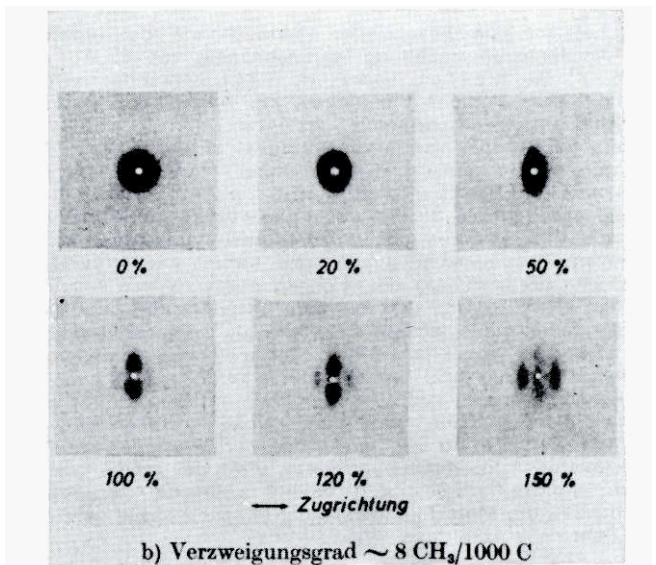
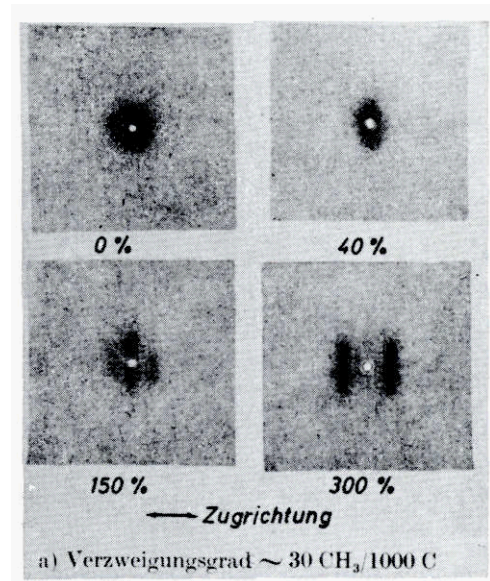


Abb. 11: Kleinwinkelstreuung von Polyäthylen bei verschiedenen Dehnungsgraden – nach H. Hendus, 1958 (private Mitteilung)

Inzwischen haben die Theoretiker, allen voran Peterlin⁶, Zeit gefunden, sich mit dem merkwürdigen Phänomen der Molekülfaltung auseinanderzusetzen. Während diese Erscheinung zunächst allgemeines Erstaunen, auch Ungläubigkeit hervorgerufen hat, ist man inzwischen dahintergekommen, daß es unverständlich wäre, wenn sich die langen Ketten nicht falten würden. So ändern sich die Zeiten!

Einige ergänzende Bemerkungen mögen das Gesagte präzisieren. Zunächst kann man beobachten, daß die Reflexe punktförmig oder strichförmig sein können, wie dies Abbildung 4 zeigt. Die seitliche Dimension der Reflexe hängt mit den seitlichen Dimensionen der Lamellen zusammen, und zwar im Sinne des allgemeinen Prinzips der Reziprozität bei Beugungserscheinungen: je länger der Strich ist, umso kleiner sind die seitlichen Dimensionen der Lamellen und umgekehrt. Dies deutet das Schema in Abbildung 12 an. In analoger Weise kommt in Fig. 4 zum Ausdruck, daß der Querschnitt senkrecht zur großen Periode anisotrop ist und sich bei der Walzung dessen große Dimension in die Walzebene legt.

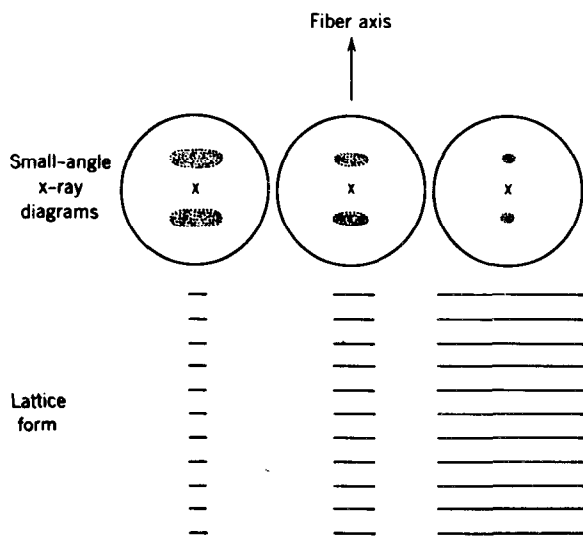


Abb. 12: Beziehung zwischen der Länge der Kleinwinkelmeridianreflexe und den seitlichen Dimensionen der beugenden Systeme – nach L. E. Alexander⁴, S. 336, vgl. Abb. 1

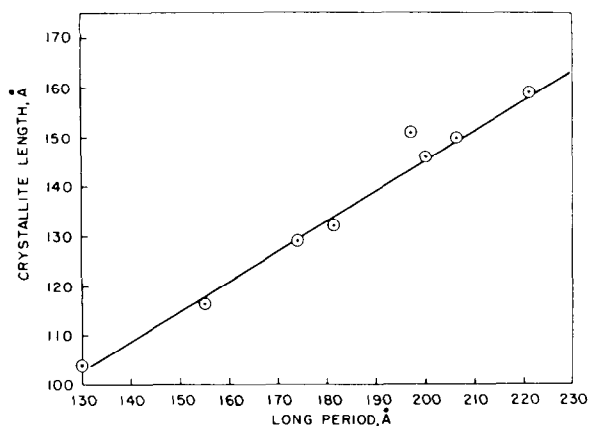


Abb. 13: Vergleich der Kristallitlänge mit der Riesenperiode für lineares Polyäthylen – nach W. O. Statton; J. Polymer Sci. 27, 423 (1958)

Wir greifen nochmals auf Abbildung 3 zurück. Man kann aus der Schärfe der Weitwinkelreflexe am Meridian (wir können solche

in der vertikalen Mittellinie des Bildes beobachten) die Länge der Kristallite in der Faserrichtung, also die Dimension, in der Normalen zur Lamellenebene ausrechnen. Wieder gilt: je schärfer der Reflex, je kleiner also seine Ausdehnung in Richtung des Meridians ist, umso länger die entsprechende Kristallitdimension (in diesem Falle also die Lamellendicke) und umgekehrt. Abbildung 13 zeigt nun, daß mit fortschreitender Temperatur die aus dem Kleinwinkelmeridianreflex berechnete Periode zunimmt und gleichsinnig auch die aus der Schärfe des Weitwinkelmeridianreflexes berechnete Kristallitdimension in Richtung der Faserachse. Die aus dem Kleinwinkelreflex berechnete Periode ist aber um etwa 25% größer als die Kristallitdimension. Dieses Ergebnis paßt sehr gut zum Schema in Abbildung 10, wenn wir einfach annehmen, daß die Dicke der amorphen Schichten etwa 25% der Dicke der kristallinen Bereiche beträgt.

Beim Tempern ändert sich auch die Dicke der blättchenförmigen, aus verdünnten Lösungen gewonnenen Kriställchen. Abbildung 14 bringt ein eindrucksvolles Beispiel. Es nimmt

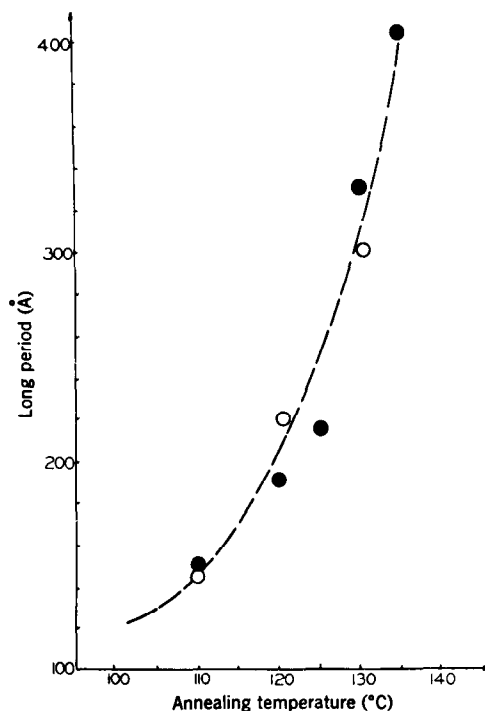


Abb. 14: Abhängigkeit der großen Periode von Polyäthylenkristallen in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur – vgl. L. E. Alexander⁴, S. 343, Abb. 1; Messungen von W. O. Statton und P. H. Geil; J. Appl. Pol. Sci. 3, 357 (1960) sowie E. W. Fischer; Ann. N. Y. Acad. Sci. 89, 620 (1961) und unpublizierte Messungen von Schmidt und E. W. Fischer
geschlossene Kreise: gemessen bei Zimmertemperatur
offene Kreise: gemessen bei Anlaßtemperatur

also die Faltenlänge zu. Man kann sich den Mechanismus dieses Vorgangs nicht ganz leicht vorstellen. Vielleicht hilft eine in unserem Laboratorium gemachte Beobachtung, wonach in bestimmten Fällen die Periode von hochpolymeren Fasern nicht kontinuierlich größer wird (Abb. 15), sondern diskontinuierlich. Beim Tempern entsteht eine neue Periodenlänge nicht durch kontinuierliche Änderung der zu Beginn des Temperns vorliegenden, sondern der Reflex verschwindet ganz oder teilweise, und es bildet sich bei kleineren Winkeln ein neuer Reflex aus. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals. Ein solches Verhalten kann man leichter verstehen als die kontinuierliche Verschiebung des Reflexes, das heißt das kontinuierliche Dickenwachstum der kristallgitterartig geordneten Bereiche. Wenn bei höherer Temperatur eine bestimmte Falten-

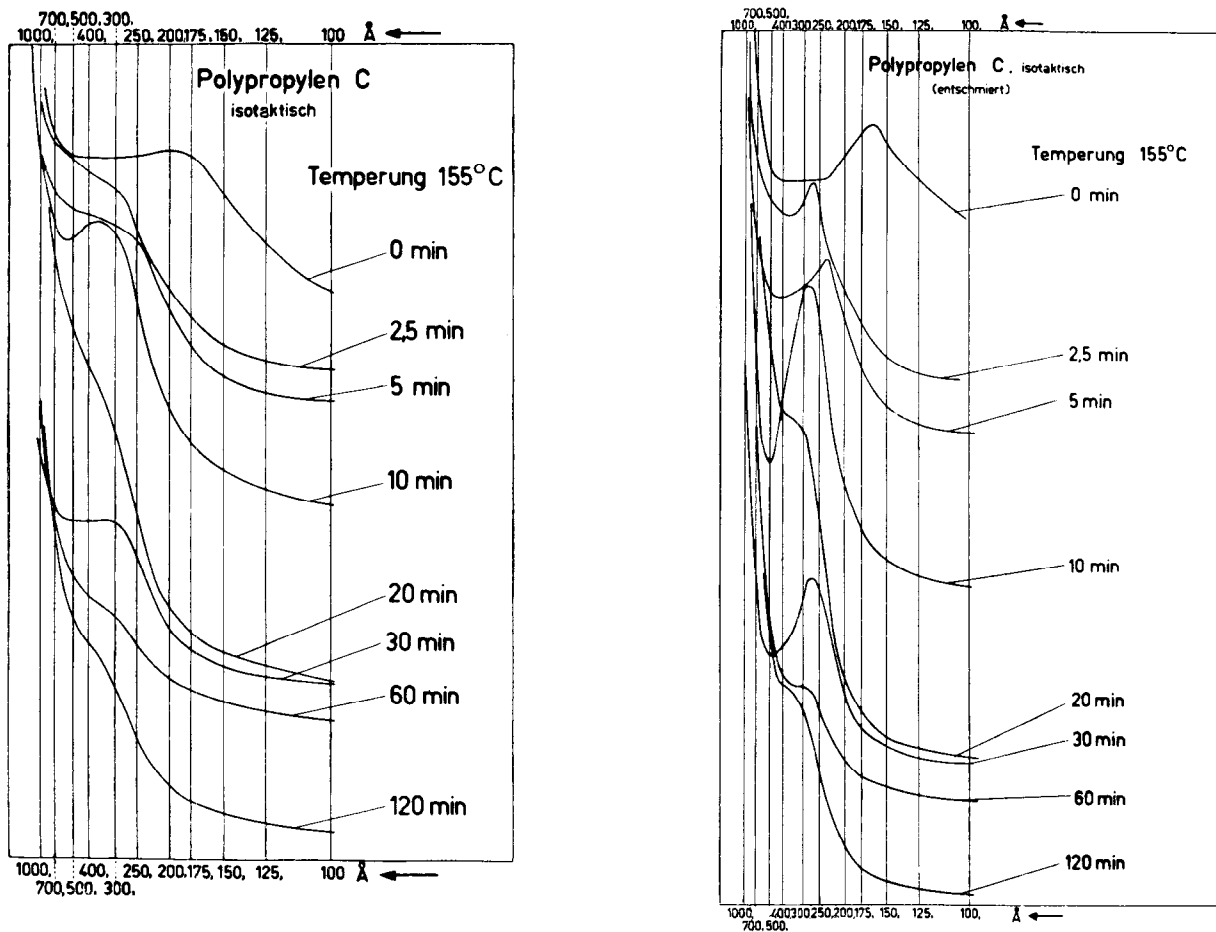


Abb. 15: Diskontinuierliche Ausbildung der großen Periode beim Tempern von isotaktischem Polypropylen. Links: experimentelle Kurven. Rechts: nach Eliminierung der Breite des Primärstrahls (Kollimationseffekt) – nach O. Kratky, A. Sekora und N. Szpak; Mh. Chem. 93, 1450 (1962)

länge instabil geworden ist, so bricht die Ordnung zusammen, und es bildet sich, über mehrere Zwischenstufen, ein der höheren Temperatur entsprechender neuer Zustand aus. Über gleichartige Beobachtungen wurde später auch von Schultz, Robinson und Pound berichtet; es dürfte sich also um eine allgemeine, zumindest aber häufige Erscheinung handeln.

Bei den synthetischen Hochpolymeren hat sich also von den beiden zur Diskussion gestellten Modellen, Abbildung 5 einerseits bzw. Abbildungen 8, 9 und 10 andererseits, das zweite durchwegs bewährt, jedenfalls für verstreckte Fasern und in besonderem Maße nach der Temperung. Völlig anders ist die Situation bei Zellulose, wenn wir uns auf den regenerierten Zustand beschränken, wie er etwa in der Zellwolle vorhanden ist. Dann gibt Abbildung 16 das Schema, wie man sich seit Jahrzehnten vorstellt, daß beim Ausfällen aus der Lösung der Kontakt der Makromoleküle zu einer Streckung unter „Einschnappen“ in einen kristallgitterartigen Zustand führt. Von der Stelle ab, wo ein Molekül endigt, können die benachbarten Moleküle aus räumlichen Gründen nicht mehr kristallisieren (vgl. drittes Schema von links), es entsteht ein amorpher Bereich. Wenn wir das Schema ganz rechts betrachten, so erkennen wir, daß an den aus einem Kristallit herausragenden „Fransen“ mit neu hinzukommenden Molekülen wieder Kristallisation einsetzen kann, so daß ein Teil der Moleküle, die am Aufbau eines kristallinen und eines anschließenden amorphen Bereiches beteiligt sind, auch noch in den nächsten kristallinen Bereich eingebaut werden können. Es liegt also nicht einfach ein Gemisch von kristallinen und amorphen Teilchen vor, aufeinanderfolgende Bereiche sind durch gemeinsame Makromoleküle verhängt. Wir müssen uns jetzt nur noch die mizellaren Bereiche seitlich angenähert denken, und dann haben wir ein Schema, das dem in Abbildung 5 (rechts) gege-

benen ähnlich ist, wenn es auch keinen so hohen Grad von Regelmäßigkeit aufweist.

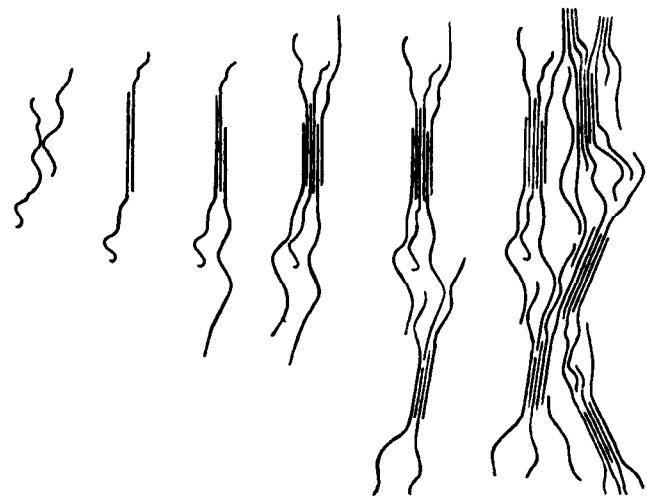


Abb. 16: Bildung eines mizellaren Netzes der Zellulose aus den Einzelmolekülen – nach O. Kratky, in: „Der übermolekulare Aufbau der Zellulose“; Chemische Textilfasern, Filme und Folien – herausgegeben von R. Pummerer, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1951

Dieses Schema hat sich insbesondere für das Verständnis aller mit der Deformation der regenerierten Zellulose zusammenhängenden Vorgänge gut bewährt. Offenbar tritt wegen der viel steiferen Bauweise des Zellulosemoleküls, im Vergleich mit den Hochpolymeren, die Faltung stark in den Hintergrund, wenngleich das „Gerücht“ nicht verstummt, daß man auch bei Zellulose grundsätzlich eine Faltung in einem gewissen Ausmaß für möglich halten müsse. Tatsächlich läßt sich, wie Kiessig gezeigt hat, auch bei Zellulose durch Erhitzen in Wasser auf 200° C sowie durch Anhydrolysieren mit schwacher Salzsäure durch 800 Stunden das Auftreten von Kleinwinkelreflexen am Meridian erzwingen. Auch durch Quellung treten, wie vor allem P. H. Hermans fand, derartige Reflexe auf. Die Erscheinung wird aber von der ubermiegenden Zahl der Forscher als eine Periodizität in dem durch Abbildung 5 angedeuteten Schema aufgefaßt und nicht als Folge einer Molekülfaltung.

II. VERDÜNNTE SYSTEME 4, 7, 8

Wir wenden uns einem anderen Typus von Röntgenkleinwinkelstreuung zu. Wenn wir ein einzelnes korpuskulares Teilchen betrachten, das groß im Vergleich mit der Wellenlänge ist, dann gibt dieses auch eine Röntgenkleinwinkelstreuung, deren Zustandekommen wir uns anhand des Schemas in Abbildung 17 klarmachen wollen. Die auf die kolloide Partikel einfallende Röntgenwelle versetzt die vielen Tausenden Elektronen in Schwingung, und diese senden ihrerseits sekundäre Röntgenwellen nach allen Richtungen aus. Wir greifen zwei der Elektronen heraus und betrachten die Streuung in der in Abb. 17. links. eingezeichneten Richtung. Die beiden Wellen, die sich am Film treffen, überlagern sich mit einer von der zufälligen Wahl der Lage der Elektronen abhängigen Phasendifferenz. Wenn wir die Betrachtung auf allen Elektronen erweitern, dann verstehen wir, daß sich Wellen aller Phasen überlagern, was zu einer Auslöschung führt. Wenn wir aber zu sehr kleinen Winkeln übergehen (Abb. 17, rechts), dann werden auch die Phasendifferenzen kleiner, die Wellen beginnen sich zu verstärken und schließlich beim Winkel 0 verstärken sie sich genau in Phase. Tragen wir nun die Abbeugung

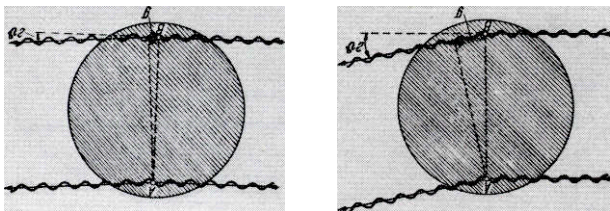


Abb. 17: Zur Überlagerung der an zwei herausgegriffenen Punkten einer kolloiden Partikel unter mittleren Winkeln (links) und kleinen Winkeln (rechts) gestreuten Röntgenwelle

gegen den Ablenkungswinkel auf, so erhalten wir eine Kurve von dem in Abbildung 18 dargestellten Typus, also von der Art einer Gaußsche Glockenkurve. Natürlich spielt sich alles bei kleinen Winkeln ab, und zwar bei umso kleineren, je größer das Teilchen relativ zur Wellenlänge ist. Die vier in Abbildung 18 eingezeichneten Kurven 1, 2, 3, 4 entsprechen den Teilchen, deren Durchmesser sich wie 1:2:3:4 verhalten.

Wenn wir nun ein Objekt betrachten, in welchem die Teilchen große und unregelmäßige Abstände haben, also ein verdünntes System, zum Beispiel eine verdünnte Lösung, dann addieren sich einfach die Intensitäten aller Teilchen, und wir finden für das ganze Objekt die gleiche Form der Streukurve wie für ein Einzelteilchen, wenn dieses in allen möglichen Lagen dem Röntgenstrahl präsentiert wird. Wir sprechen in diesem Fall von Partikelstreuung. Beachten wir, daß hier keine mehr oder weniger scharfen Reflexe auftreten, wie wir sie im vorigen Kapitel kennengelernt haben. Es liegt also eine diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung vor. Zu ihrer Erfassung genügt nicht mehr die visuelle Betrachtung der Röntgenbilder, die Streuung ist über ihren ganzen Bereich sehr exakt

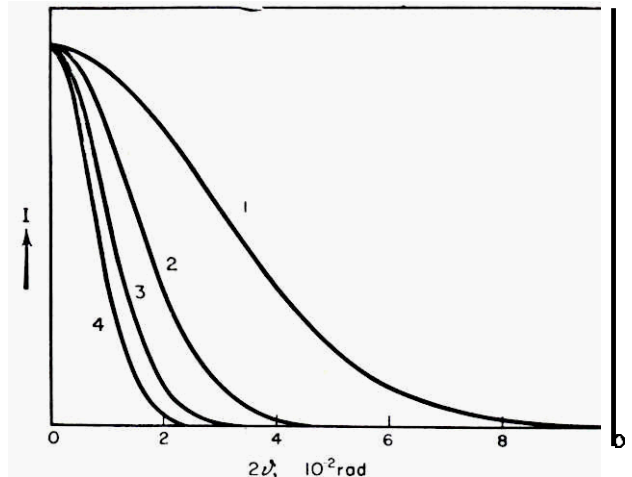


Abb. 18: Partikelstreuung an Teilchen, deren Durchmesser sich wie 1:2:3:4 verhalten

zu vermessen. — Die Form der Streukurve muß allerdings nicht genau eine Gaußsche Kurve sein, dies ist nur der einfachste Fall. Sie spiegelt vielmehr Größe und Form, Volumen und Molekulargewicht der Teilchen wider, und man kann nach bestimmten Beziehungen, die wir zum Teil noch kennenlernen werden, alle diese Größen aus der Streukurve berechnen.

Sie werden fragen, was ein verdünntes System, wie es uns in einer Lösung entgegentritt, mit den Fasern zu tun hat. Die in den Fasern vorgebildeten Partikel — denken wir etwa an die mizellaren Stränge in Abbildung 16 oder die gut geordneten blättchenförmigen Bereiche in den synthetischen Hochpolymeren — liegen nicht in verdünnter, sondern in recht dichtgepackter Form vor. Nun ist es aber durchaus möglich, eine Faser in einen einigermaßen verdünnten Zustand zu bringen, ohne sie deshalb richtig aufzulösen. Wir wissen, daß eine Viskosefaser beim Spinnen unter geeigneten Versuchsbedingungen einen Quellungsgrad bis 10 (d. i. 1000%) besitzen kann. Hier sind allerdings die Mizellen oder Mizellarstränge wegen der lyophilen Umgebung mehr oder weniger parallel gelagert und die seitlichen Abstände einigermaßen gleichmäßig, so daß wir keine allzu große Ähnlichkeit mit einem verdünnten System finden, wie es eine Lösung darstellt. Wenn wir aber das Quellwasser durch Alkohol ersetzen und diesen durch mehrmaliges Einlegen gegen Benzol austauschen, so haben wir eine lyophobe Flüssigkeit zwischen die Mizellen gebracht. Wird jetzt im Vakuum getrocknet, so verlieren die Mizellen ihren Zusammenhalt, die Zwischenräume werden mit Luft erfüllt, wir erhalten eine „luftgequollene“ Faser, wie dies P. H. Hermans gelehrt hat. Diese kann das 5- bis 6fache Volumen der festen Zellulose besitzen, es ist nun auch hinsichtlich der Unordnung der Teilchen ein verdünntes System, und aus seiner Kleinwinkelstreuung können wir Aussagen über die Gestalt der mizellaren Bereiche machen, wie die folgenden Hinweise andeuten.

In Abbildung 19 ist log I.m gegen den log m aufgetragen (die Größe m bedeutet 26 X a, a = Abstand Präparat/Film; m ist also eine zu 28 proportionale Größe). Diese Art der Darstellung läßt bei langgestreckten Teilchen Größe und Form des Querschnitts erkennen. Aus der Form der Kurven ersehen wir, daß die Mizellen ein Nebenachsenverhältnis in der Gegend von 0.4 haben, aus der Breite der Kurve in der Darstellung von I.m gegen m sind die absoluten Dimensionen zu entnehmen, die etwa 60 mal 150 Å betragen. Sie sind also deutlich blättchen-, richtiger bändchenförmig, was wir festhalten wollen. Dieses Ergebnis läßt sich aus anderen Röntgenkleinwinkelmessungen in vielfacher Weise verifizieren. So lehrt die Theorie (Porod⁵), daß der Auslauf jeder Kleinwinkelstreu Kurve nach k/θ^4 gehen muß und daß man

aus der Intensität dieses Teils der Kurve, also aus k , die innere Oberfläche errechnen kann:

$$O_{\text{spez}} = K \cdot \frac{k}{Q} \quad (3)$$

K ist eine bekannte Konstante, O_{spez} bedeutet die innere Oberfläche in \AA^2 pro \AA^3 , Q ist die Invariante.

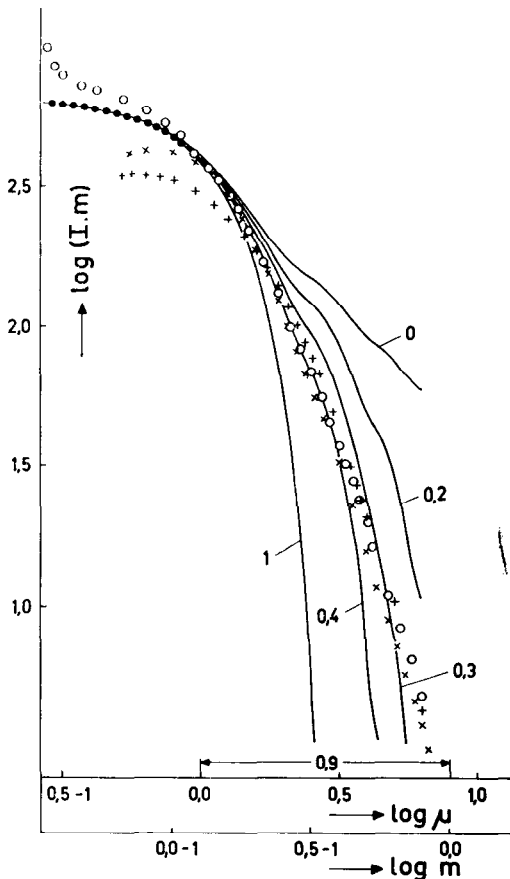


Abb. 19: Kleinwinkelstreuung luftgequollener Zellulose; theoretische Querschnittskurven für die angegebenen Verhältnisse der Nebenachsen – nach O. Kratky und G. Miholic; J. Polymer Sci. Part C, 2, 449 (1963)

Messungen:
 Quellungsgrad 5,98 (°)
 Quellungsgrad 2,20 (x)
 Quellungsgrad 1,16 (+)

Die Darstellung von $\log I$ gegen $\log m$ in Abbildung 20 läßt erkennen, daß tatsächlich der Verlauf nach k/θ^4 zutrifft*. In Abbildung 21 sind die experimentellen Werte von $I \cdot \theta^4$ (die naturgemäß konstant sein sollen) mit den theoretisch zu erwartenden Werten verglichen, die sich aus der Querschnittsgestalt der langgestreckten Teilchen ergeben. Wir sehen, daß die Übereinstimmung bei den höheren Quellungsgraden recht gut ist, womit die oben abgeleitete Querschnittsgestalt in abhängiger Weise verifiziert erscheint.

* Die Kurve mit $\text{tg } \alpha = -3$ ist nach der Theorie zu erwarten, wenn nicht ein Primärstrahl von punktförmigem, sondern von strichförmigem Querschnitt verwendet wird. Man bezeichnet die so gemessene Intensität mit \tilde{I} . Für gewöhnlich wird die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung in dieser Weise studiert und hinterher der durch den gewählten Primärstrahlquerschnitt verursachte Kollimationseffekt rechnerisch eliminiert und dadurch erst die Streuintensität I erhalten, die man bei Ausblendung mit punktförmigem Querschnitt direkt gefunden hätte. Die neueste Entwicklung des theoretisch schwierigen Gebietes dieser Umrechnung ist durch die Arbeit von O. Glatter (Dissertation, Techn. Hochschule Graz, 1972) geprägt.

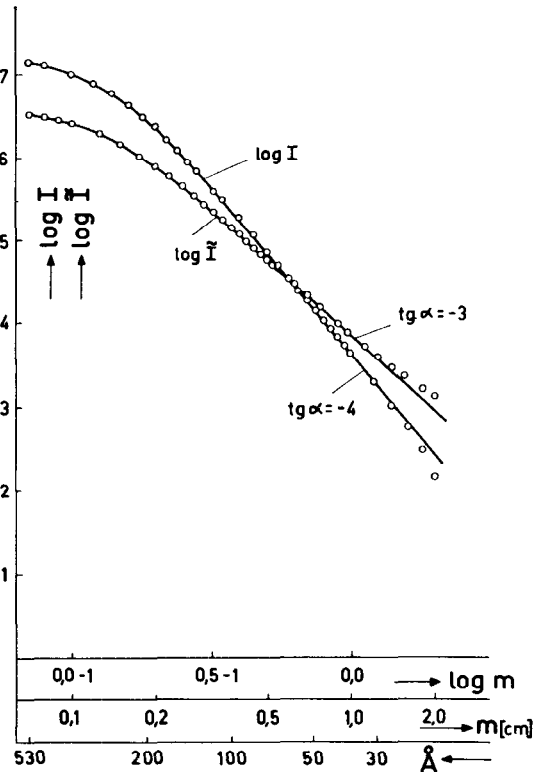


Abb. 20: Kleinwinkelstreuung luftgequollener Zellulose – nach O. Kratky und G. Miholic; J. Polymer Sci. Part C, 2, 449 (1963)

Auslauf:

Die experimentelle Kurve $\log \tilde{I}$ ($\text{tg } \alpha = -3$) ergibt nach Eliminierung des Kollimationseffektes die Kurve $\log I$ ($\text{tg } \alpha = -4$)

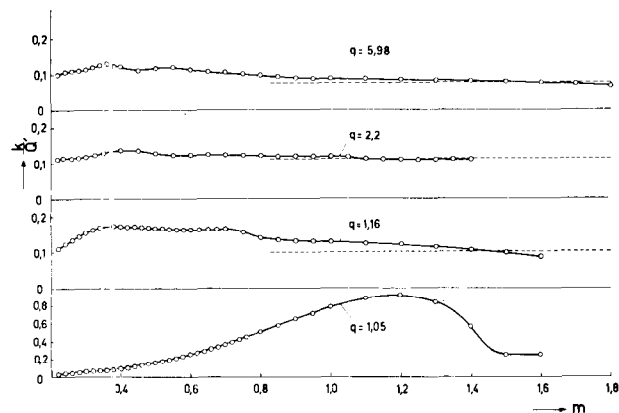


Abb. 21: Kleinwinkelstreuung luftgequollener Zellulose – nach O. Kratky und G. Miholic; J. Polymer Sci. Part C, 2, 449 (1963)

Auslauf:

Vergleich des aus den Querschnittsdimensionen berechneten Wertes von $\frac{k}{Q} \sim I \cdot \theta^4$ (gestrichelte Linie) mit den experimentellen Werten (eingezeichnete Punkte)

Schließlich kann man auch aus der sogenannten Absolutintensität, das ist das Verhältnis der abgebeugten zur primären Intensität, die Masse pro Längeneinheit $M/1 \text{\AA}$ ausrechnen (siehe Abbildung 22, letzte Zeile), die mit dem nach dem Querschnitt zu erwartenden Wert von 8480 sehr gut übereinstimmt. Wir können also mit diesem Verfahren sehr tief in

die Feinstruktur einer Viskosefaser eindringen, um letzten Endes Beziehungen zwischen Feinstruktur und textilen Eigenschaften herzustellen.

Es mag die beschriebene Prozedur, der die Präparate vor der Aufnahme unterworfen werden müssen (Quellung in Wasser, Alkohol, Benzol und Vakuumtrocknung), umständlich erscheinen. Man darf aber nicht vergessen, daß die bei elektronenmikroskopischen Studien erforderlichen Vorbereitungen nicht nur schwierig sind, sondern in viel höherem Maße die Gefahr mit sich bringen, daß man Artefakte mißt oder zumindest mitmißt und die Ergebnisse im übrigen von der Art der Aufbereitung in nicht ganz durchsichtiger Weise abhängen. Es kann nicht genug betont werden, daß die Röntgenuntersuchung als solche ein zerstörungsfreies Verfahren ist, das heißt, daß das Präparat durch die Untersuchung selbst in keiner Weise verändert wird.

Es fehlen zweifellos noch Bindeglieder, um Ergebnisse der dargestellten Art in rationeller Weise mit textilen Eigenschaften zu verknüpfen, aber nachdem die Bestimmungen des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung zu Routinemethoden geworden sind, ist das Studium der übermolekularen oder, wie oft gesagt wird, mizellaren Struktur sicher der nächste Schritt, um zu heuristischen Gesichtspunkten für die Produktion zu kommen. Man muß ferner bedenken, daß sich das Röntgenkleinwinkelverfahren weiterentwickelt, indem durch den Einsatz von Röntgenhochleistungsanlagen die Meßzeit auf einen Bruchteil herabgedrückt werden wird und bei Einsatz des Computers die Auswertung praktisch schon vollautomatisch durchgeführt werden kann.

Quellungsgrad q	5,98	2,2	2,2	1,16	1,05	
$r = q_{\text{exp}}/q_{\text{theor}}$	0,875	0,514	0,496	0,23	0,119	
innerer Quellungsgrad $q' = q/r$	6,84	4,29	4,4	5,45	8,84	
Clusteranteil $f = \frac{q-1-r}{q \cdot r}$	0,147	0,635	0,65	0,964	0,993	
Querschnittsfläche $F = \frac{(I_m)}{Q} \frac{(a \cdot \lambda)^2}{2\pi}$	9360	9000	9240	9260	-	
Querschnittsachsen A u B	A	152,5	150	151	152,3	-
	B	61	60	60,5	60,9	-
$F = A \cdot B, R_q^2 = \frac{1}{2} (A^2 + B^2)$						
$M/\bar{A} = K \cdot \frac{(I_m)_0}{P_0} \frac{a}{d \cdot c \cdot a^2}$	8480	8310	8480	8300	-	

$R_q = 47 \text{ \AA}$ wird auf zwei Wegen erhalten

- a) Abszissendifferenz
- b) Tangente in der Auftragung von $\log (I_m)$ gegen m^2

Abb. 22: Regenerierte luftgequollene Zellulose – nach O. Kratky und G. Miholic; J. Polymer Sci. Part C, 2, 449 (1963)

III. DICHTE SYSTEME^{5, 8}

Wenn wir von einem sehr verdünnten System zu einem immer dichteren übergehen und schließlich die Teilchen so eng packen, daß überhaupt keine Zwischenräume mehr vorhanden sind, dann gibt es auch keine Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen und daher keine Kleinwinkelstreuung. Enthält das System aber so viel Unregelmäßigkeiten, daß da und dort noch ein Zwischenraum vorhanden ist, dann sind wir schließlich zu einem verdünnten System der Löcher gelangt, was durch Abbildung 23 schematisch angedeutet sei. Es gibt nun in der Optik ein nach Babinet bezeichnetes Prinzip, das etwa folgendes besagt: wenn man in einem zweiphasigen System die beiden Phasen tauscht, also bei unserem Beispiel den hochpolymeren Stoff durch Hohlraum und die Hohlräume durch den hochpolymeren Stoff ersetzt, so liefert dieses zum ursprünglichen System komplementäre den gleichen Beugungseffekt wie vor dem Tausch. Positiv und Negativ eines Gebildes geben das gleiche Beugungsbild. Eine dicht gepackte Faser mit Hohlräumen, die in Abbildung 23 angedeutet ist, wird also den gleichen Be-

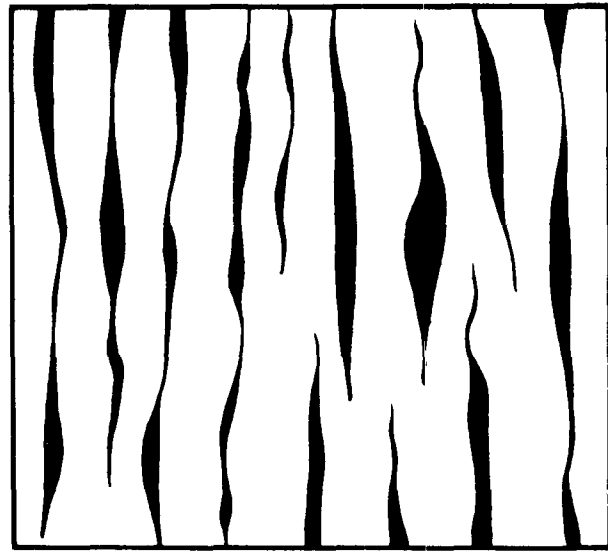


Abb. 23: Verdünntes System von „Löchern“

gungseffekt geben, als wären anstelle der Löcher materielle Teilchen vorhanden und rundherum nichts. Mit anderen Worten, wir können die im Abschnitt über die verdünnten Systeme besprochenen Prinzipien der Partikelstreuung auf die Löcher anwenden. Wir werden im wesentlichen zwei Aufgaben zu besprechen haben:

1. **Bestimmung der Anisotropie**, also eine signifikante Abweichung der Löcher von der Kugelgestalt. Wir werden von vornherein den Verdacht hegen, daß bei einer orientierten Faser Spalten parallel zur Faserachse verlaufen. Im Sinne der Reziprozität aller Beugungserscheinungen ist dann zu erwarten, daß sich der Beugungseffekt in Richtung der Faserachse nur zu wesentlich kleineren Winkeln erstreckt als quer dazu. Abbildung 24 macht dies anschaulich. Nun ist längst bekannt, daß zum Beispiel alle Zellulosefasern am Äquator der Aufnahme, das ist senkrecht zur Richtung der Faserachse, eine etwa strichförmige Röntgenkleinwinkelstreuung zeigen (Abbildung 25); ein Beleg dafür, daß langgestreckte Hohlräume vorliegen, die in Richtung der Faserachse verlaufen.

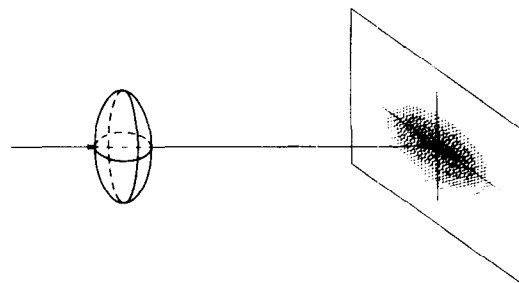


Abb. 24: Partikeldimensionen und Erstreckung des Streubereiches in verschiedenen Richtungen sind zueinander reziprok, wie dies für eine ellipsoidische Partikel schematisch dargestellt ist.

Viel Beachtung hat der Umstand gefunden, daß durch Strecken und Walzen von regenerierter Zellulose nicht nur eine Orientierung hinsichtlich der Längsdimensionen der mizellaren Bereiche erreicht werden kann, sondern auch eine Ausrichtung nach der längeren Nebenachse. Wenn man nämlich ein solches Präparat in der Dehnungsrichtung durchleuchtet und die Walzebene vertikal steht, so bekommt man das Röntgendiagramm von Abbildung 26. Wären alle durch Rotation um die Längsachse der Kristallite hervorgehenden Lagen gleich häufig vorhanden, so müßte man bei Durchleuchtung in der Dehnungsrichtung natürlich ebenfalls eine rotationssymmetrische Röntgenkleinwinkelstreuung erhalten. Wieder im

Sinne des Reziprozitätsgesetzes bedeutet die elliptische Ausbildung der Kleinwinkelstreuung, daß die längere der beiden Nebenachsen in unserem Bild vertikal liegt, also mit der Walzebene zusammenfällt, die kürzere horizontal verläuft und beide etwa im gleichen Verhältnis von 1:0,4 zueinanderstehen, das wir für das Nebenachsenverhältnis bei den luftgequollenen Fasern gefunden haben. Dort war eine Partikelstreuung vorhanden, während hier die seitlichen Dimensionen der Mizellen nicht direkt, sondern durch die mittleren Abstände der sie begrenzenden Hohlräume wirksam werden.

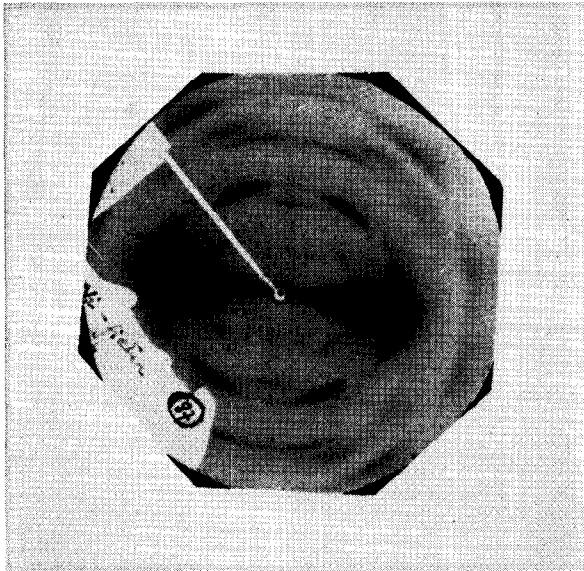


Abb. 25: Röntgenfaserdiagramm einer nativen Zellulose; Faserachse vertikal

Wir bezeichnen eine solche Orientierung nach zwei Achsen als Folienstruktur oder höhere Orientierung. Für die mizellaren Bereiche erhalten wir also auch auf diesem Wege eine bändchenförmige Gestalt; der innerste Weitwinkelreflex am Äquator in Abbildung 26 ist der Braggsche Reflex, der die Blättchenebene bildenden Netzebene A_0 .

Die Bedachtnahme auf die Bändchengestalt war bei der Diskussion der beim Spinnvorgang erfolgenden Orientierung sehr wichtig. Während sich einzelne Bändchen in einem zähen Medium, das deformiert wird, so verhalten müßten, daß die Bändchenebene (Außenfläche einer Zündholzschachtel) immer besser orientiert ist als die Seitenebene (Reibfläche der Zündholzschachtel), gilt für einen mizellaren Strang (das heißt einen Strang aus bändchenförmigen Bereichen, die durch scharnierartig drehbare, aber nicht verdrillbare amorphe Bereiche verbunden sind) das Umgekehrte. Insoweit die amorphen Bereiche voll intakt bleiben, hat man also beim Orientierungsvorgang keinen „Blättcheneffekt“, sondern einen „Antiblättcheneffekt“ zu erwarten, dessen Ausbildung als textiles Gütezeichen zu werten ist. Wir sehen, daß beim Studium dieser Zusammenhänge die Kleinwinkelstreuung sehr nützlich sein kann.

2. Hohlraumvolumen. Durch Anwendung der Beziehung (2) haben wir das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte erfahren. Nachdem im Falle eines Systems aus homogener Materie und Hohlräumen der Elektronendichtenunterschied zwischen Faser und Hohlraum einfach gleich der bekannten Elektronendichte der Faser ρ_{Faser} ist (der Hohlraum hat die Elektronendichte null), können wir das Produkt der Volumsanteile von Faser und Hohlraum berechnen. Da der Volumsanteil der Faser sehr nahe bei 1 liegt, ist schließlich

$$\int I \cdot \theta^2 \cdot d\theta / P_0 = K \cdot w_{\text{Hohlraum}} \cdot \rho_{\text{Faser}} \quad (3)$$

Das Hohlraumvolumen ist eine sehr wichtige Größe, die einen unmittelbaren Zusammenhang mit den textilen Eigenschaften

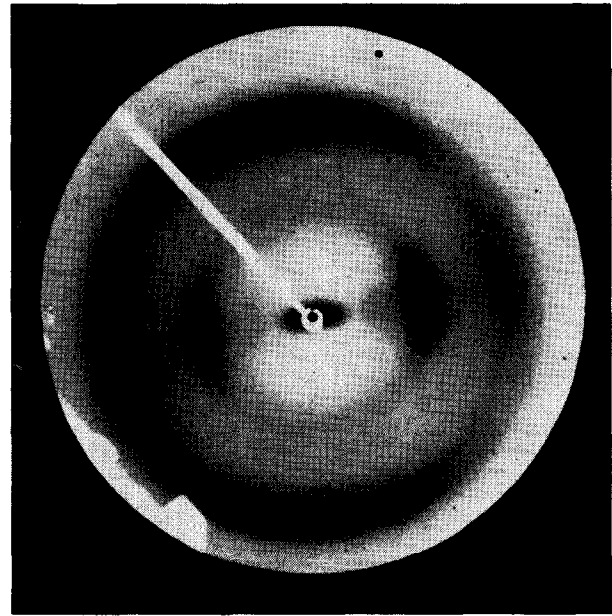


Abb. 26: Höher orientiertes Präparat von gedehnter und gewalzter regenerierter Zellulose; Durchleuchtung in der Dehnungsrichtung, Walzebene vertikal – nach O. Kratky, A. Sekora und R. Treer; Z. Elektrochem. 48, 587 (1942)

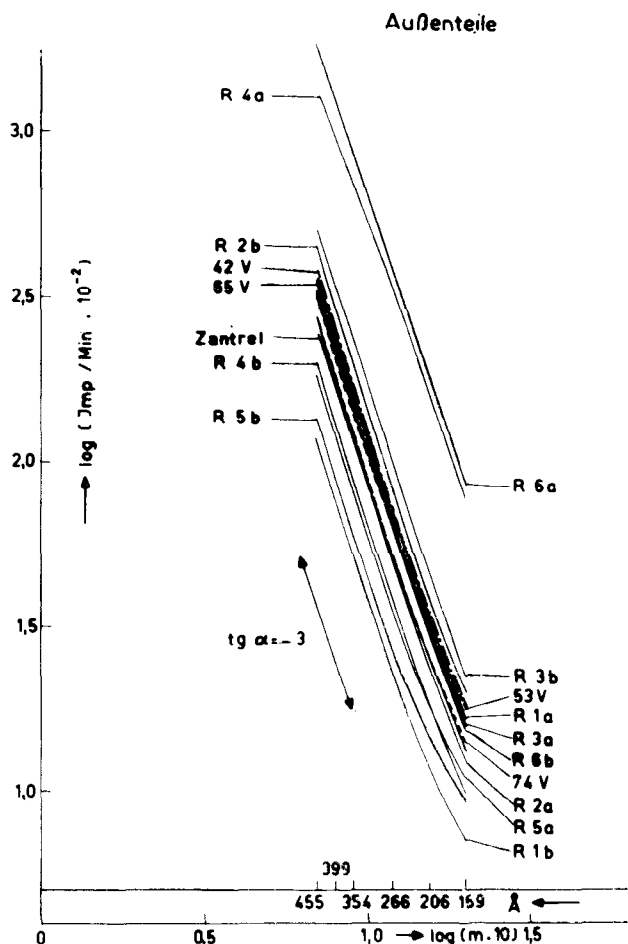


Abb. 27: Auslauf der Streukurven von Zellwollen nach Messungen gemeinsam mit A. Sekora – nach O. Kratky; Pure and Applied Chemistry 12, 483 (1966)

zeigen dürfte. Ich verweise hier auf mehr als 60 Messungen, die wir an Fasern durchgeführt haben, die uns die Chemiefaser Lenzing AG zur Verfügung gestellt hatte. Abbildung 27 zeigt den Auslauf dieser Kleinwinkelstreu曲ven, der in der gewählten Darstellung $\log I$ gegen $\log m$, wie bereits ausgeführt, die Neigungstangente -3 zeigen muß. Aus der Intensität, also der höheren oder tieferen Lage der Kurve, kann man somit nach (3) das Volumen der Hohlräume entnehmen.

Wir müssen allerdings bedenken, daß in einer Faser ein endliches Schwankungsquadrat der Elektronendichte auch dadurch auftritt, wenn sich die kristallinen und amorphen Bereiche in der Elektronendichte unterscheiden. Wenn wir diesen Effekt berücksichtigen (im einzelnen möchte ich auf die Durchführung der Rechnung nicht eingehen), so ergeben unsere Messungen an den 60 Zellulosefasern, daß Hohlräume im Bereich von 0,04 bis 0,7% auftreten.

Es liegt nun die Frage nahe, in welchem Zusammenhang diese Hohlraumvolumina mit den textilen Eigenschaften der Faser stehen. Eine erste Durchsicht vermittelt den Eindruck, daß keine vernünftige Zuordnung der beiden Größen möglich ist. Immerhin hat eine genauere Diskussion ergeben, daß man doch eine wertvolle Beziehung zur Schlingenfestigkeit findet. Fasern ohne oder mit sehr geringem Hohlraumvolumen haben stets eine schlechte Schlingenfestigkeit. Bei größeren Hohlraumvolumina findet man zwar Fasern mit ebenso schlechter Schlingenfestigkeit, aber man findet auch bessere Fasern, und zwar umso bessere, je größer das Hohlraumvolumen ist. Die Verhältnisse werden durch Abbildung 28 noch klarer. In deren oberem Teil sind die Schlingenfestigkeiten gegen die Hohlraumgröße aufgetragen. Man kann die Ergebnisse mithin so formulieren, daß gute Fasern relativ große Hohlräume haben müssen, aber der große Hohlraum allein macht noch keine gute Faser; er ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung. Anders ausgedrückt: relativ große Hohlraumvolumina sind eines der notwendigen Merkmale, um einer Faser eine hohe Schlingenfestigkeit zu geben. Während die hohlräumarmen Fasern alle ziemlich schlecht sind, wird mit zunehmendem Hohlraum die Variationsbreite immer größer. Dies zeigt der untere Teil der Abbildung 28, wo die mittleren Abweichungen von der strichpunktierten Mittelkurve aufgetragen sind.

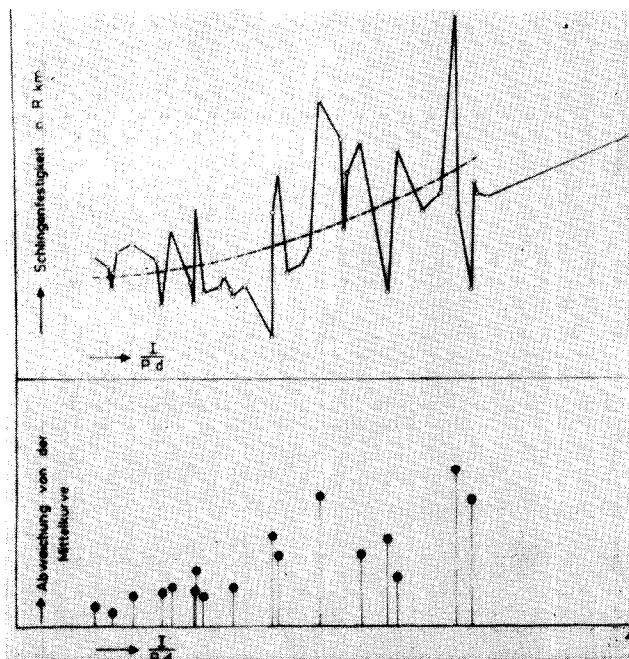


Abb. 28: Zusammenhänge zwischen Hohlraumvolumen (Abszisse) und Schlingenfestigkeit (Ordinate) — nach O. Kratky; Pure and Applied Chemistry 12, 483 (1966)

Diese Ergebnisse legen die Vorstellung nahe, daß eine gewisse „Raumreserve“ notwendig ist, um bei der Testung mittels der Schlingenfestigkeit ein inneres Ausweichen und daher das Auftreten von zu großen Spannungen zu vermeiden.

Sicher haben diese Messungen nur den ersten Schritt einer Erkenntnis vermittelt. Wenn man aber bedenkt, wieviel mühsame praktische Tragversuche etwa an Hemden schon durchgeführt wurden, um den Zusammenhang von Fasertypus und textilen Eigenschaften zu ergründen, dann ist der beschriebene Versuch, aus der Feinstruktur heraus ein Verständnis anzubahnen, sicher nicht zu aufwendig.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung bietet auch die Möglichkeit, Einlagerungen in die Faser zu studieren, wie sie zum Beispiel beim Färbvorgang erfolgen. Wenn keinerlei Veränderungen feststellbar sind, so wird man annehmen dürfen, daß die Farbstoffe in Form von Einzelmolekülen oder sehr kleinen Assoziationen eingelagert werden. Derartige Teilchen streuen zu sehr großen Winkeln und geben sich daher im Kleinwinkeldiagramm nicht zu erkennen. Wenn die Assoziate aber kolloide Dimensionen besitzen, so muß es möglich sein, einerseits diese ein verdünntes System bildenden Partikel nach den oben angedeuteten Prinzipien zu analysieren, andererseits müssen sich auch Veränderungen in der Faser, die durch die Einlagerung bewirkt wurden, zu erkennen geben.

Wir haben den Färbvorgang von Acetylzellulosefolien mit 1,4-Diaminoanthrachinon bis zur Aufnahme von 1,26% Farbstoffgewicht studiert, indem wir die Veränderung des Schwankungsquadrats der Elektronendichte und der inneren Oberfläche berechneten. Die Arbeit ist relativ kompliziert, weil nicht zwei, sondern drei Phasen vorhanden sind (Zellulose, Hohlraum, Farbstoff). An die Stelle der Beziehungen (2) und (3) müssen daher entsprechend verallgemeinerte Beziehungen treten. Wir verzichteten darauf, diese Rechnung darzulegen, und wollen uns damit begnügen, ihr Ergebnis durch das Modell in Abbildung 29 darzustellen. Wir entnehmen diesem, daß die in der ungefärbten Faser vorhandenen Hohlräume zunächst teilweise mit Farbstoff ausgefüllt werden. Im weiteren Verlauf nimmt der Hohlraum noch zu, außerdem lagert sich Farbstoff ein, so daß ein Aufsprengen der ursprünglich vorhandenen langgestreckten Hohlräume angenommen werden muß. Das Modell steht hinsichtlich des Hohlraums, der eingelagerten Farbstoffmenge und der Grenzflächen in Übereinstimmung mit

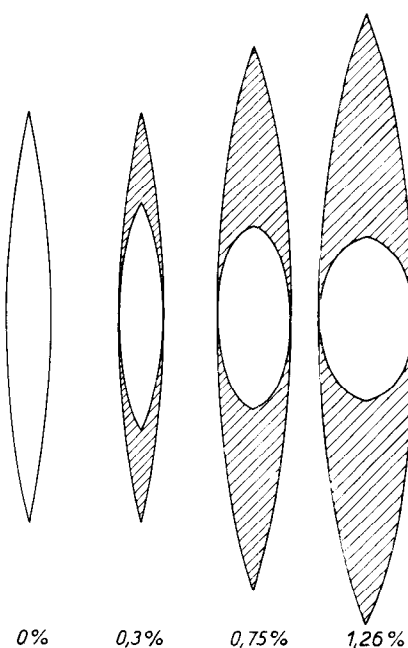


Abb. 29: Modell der Einlagerung von 1,4-Diaminoanthrachinon in Acetylzellulose — nach O. Kratky, P. Mittelbach und A. Sekora; Kolloid-Z., Z. f. Polymere 200, 1 (1964)

den Ergebnissen der Rechnung, wengleich die exakte Gestalt der Hohlräume und der Einlagerungen nicht direkt abgeleitet werden konnte.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Einige Worte über das Instrumentarium.

Wenn es sich um die Erfassung von Meridianreflexen handelt, benützt man eine Anordnung, die im Prinzip der Abbildung 1 entspricht. Natürlich erfolgt eine sehr feine Ausblendung des Primärstrahls durch die Blenden S₁, S₂ und S₃. Man arbeitet hier meist photographisch. Ein entsprechendes Gerät ist als Kiessig-Kamera allgemein bekannt.

Die geringe Intensität bereitet oft große Schwierigkeiten. Daher verwendet man in Fällen, wo man zu noch kleineren Winkeln übergehen muß (wie das z. B. bei den im Zusammenhang mit den verdünnten Systemen besprochenen Untersuchungen der Fall ist), eine viel intensitätsstärkere Anordnung, bei welcher ein Primärstrahl mit strichförmigem Querschnitt ausgeblendet wird. Hier arbeitet man meist mit Registrierung durch ein Zählrohr, das schrittweise durch den Streubereich hindurch bewegt wird. Die Störung, daß das Blendenmaterial selbst eine Kleinwinkelstreuung aussendet, die oft viel stärker ist als der zu messende Effekt, die Notwendigkeit, bis zu Winkeln von etwa einer Bogenminute zu messen und bei der schrittweisen Bewegung des Zählrohres eine Genauigkeit von 0,001 mm zu erreichen, die Eliminierung der Intensitätsschwankungen, die trotz aller Regelung des Hochspannungsgenerators durch das Geschehen in der Röntgenröhre auftreten: alle diese Schwierigkeiten konnten durch eine im Verlauf vieler Jahre in unserem Laboratorium entwickelte Röntgenkleinwinkelkamera überwunden werden. Ich führe sie hier im Bild (Abb. 30) vor. Das Instrument ist inzwischen zu einem österreichischen Exportartikel aus Graz geworden, von dem immerhin einige hundert Stück in Forschungslaboratorien von Hochschule und Industrie in Verwendung sind, nicht zuletzt in Textillaboratorien. Dennoch steht diese Entwicklung erst am Anfang, die Möglichkeiten dieses zerstörungsfreien Verfahrens, in den räumlichen Aufbau der übermolekularen Struktur hineinzuleuchten und die Zusammenhänge mit den makroskopischen Eigenschaften zu ergründen, sind erst zu einem kleinen Teil ausgeschöpft.

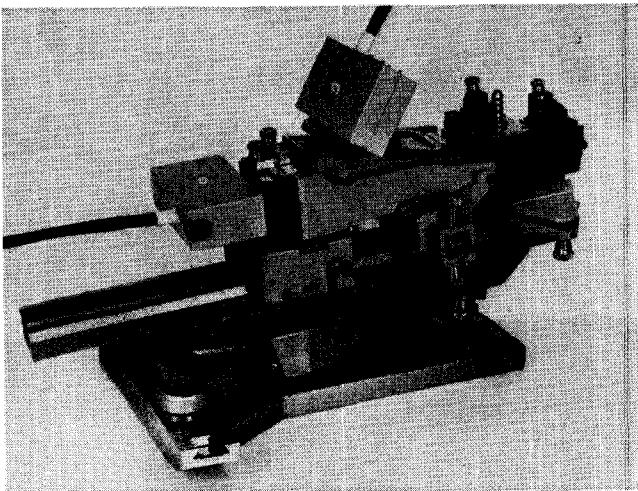


Abb. 30: Röntgenkleinwinkelkamera, neuestes Modell; vgl. O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); O. Kratky und Z. Skala, *ibid.* **62**, 73 (1958)

Literatur:

Im Hinblick auf das ausgedehnte Schrifttum, dessen einigermaßen vollständige Niederlegung den Rahmen des vorliegenden Berichtes überschreiten würde, beschränken wir uns im folgenden darauf, einige wichtige zusammenfassende Darstellungen aufzuführen; vgl. ferner die Literaturangaben in den Bildtexten.

1) A. Guinier und G. Fournet: "Small-Angle Scattering of X-Rays"; John Wiley & Sons Inc., New York; Chapman & Hall Ltd., London, 1955

2) W. W. Beeman, P. Kaesberg, J. W. Anderegg und M. B. Webb: "Size of Particles and Lattice Defects"; in: Handbuch der Physik, Band XXXII, herausgegeben von S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin
 3) H. Brumberger: "Small-Angle X-Ray Scattering"; Gordon & Breach, Science Publishers, New York, London, Paris, 1967
 4) L. E. Alexander: "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science"; Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1969
 5) G. Porod; Kolloid-Z. **124**, 83 (1951), **125**, 51 (1952)
 6) A. Peterlin, in H. Brumberger, vgl. Lit. 3
 7) O. Kratky; Progress in Biophysics **13**, 105 (1963)
 8) O. Kratky; Pure and Applied Chemistry **12**, 483 (1966)

Diskussion

Albrecht: Wir sind nun ganz genau unterrichtet worden, welche Genauigkeit bei diesen Untersuchungen erforderlich ist und daß es gilt, diese Genauigkeit dann auch noch tatsächlich in der Praxis zu realisieren – sowohl bei der Prüfung als auch beim Objekt, das wir prüfen wollen. Herr Professor Kratky hat aber auch schon anklängen lassen, daß er durchaus noch bereit ist, mit uns in eine Diskussion einzutreten, und ich würde daher vorschlagen, daß wir doch diesen an und für sich festlichen Vortrag, der uns eben aus der Welt des Großen in die Welt des Kleinen geführt hat, bediskutieren, und ich darf deshalb auch die Diskussion eröffnen.

Harms: Herr Professor, können Sie uns noch ein paar Worte über die Unterschiede und über die Ursachen der Unterschiede zwischen der Struktur der Zellulosefaser und der der synthetischen Fasern sagen?

Kratky: Es ist heute die allgemeine Meinung, daß bei den synthetischen Fasern das Faltungsprinzip vorherrscht, während wir uns bei der Zellulose die Moleküle im wesentlichen gestreckt vorzustellen haben. Der Grund dürfte wohl an der verschiedenen Beweglichkeit liegen. Ein Maß dafür ist das Verhalten der Moleküle in Lösung. In Lösung haben wir einen Molekülknäuel, und der Faden im Knäuel hat – sehr primitiv ausgedrückt – einen gewissen mittleren Krümmungsradius. Ein exaktes Maß für die Verknäuelung, noch besser für den Streckungsgrad, ist die Persistenzlänge. Sie hat bei Zellulose gut den zehnfachen Wert (vielleicht 150 Å) wie bei den meisten synthetischen Faserstoffen, wo sie 5 bis 15 Å beträgt.

Eine synthetische Faser ist eine sehr leicht bewegliche Schnur, sie neigt daher dazu, sich zu falten; das kommt auch in den Berechnungen von Peterlin zum Ausdruck, während die Zellulose eine ziemlich steife Kette darstellt, sie neigt viel weniger dazu, sich zu falten.

Es ist zwar nicht ganz fair, wenn der Vortragende die Diskussion dazu benützt, um zu ergänzen, was er im Vortrag nicht gesagt hat, aber ganz kurz will ich dennoch die Gelegenheit hierzu ergreifen:

Es gibt bei der Zellulose ebenfalls Meridianreflexe, die auf eine Periodizität hindeuten. Insbesondere hat das Kiessig durch Behandlung einer Zellulosefaser bei 200° C mit Wasser oder 800 Stunden lang mit verdünnter Essigsäure gezeigt: dann treten auch Reflexe auf, die auf eine Periodizität deuten. Die meisten Forscher interpretieren sie aber nach wie vor im Sinne des Bildes von Hess-Kiessig.

Man wird es vielleicht für plausibler halten, daß die Moleküle durch mehrere kristalline und amorphe Bereiche weitergehen, als daß sie sich auffalten und man eine Hilfskonstruktion braucht, um eine Lamelle an einigen Stellen mit der nächsten zu verhängen. Es sieht fast so aus, als ob dieses Prinzip, das die Moleküle „gewähit“ haben, schlecht sei; dennoch haben die synthetischen Fasern eine ungeheuer hohe Festigkeit.

Man kann dies vielleicht damit erklären, daß die theoretische Festigkeit auch bei diesem Modell immer noch zehn- oder hundertmal höher ist als die tatsächlich gemessene. Es kommt nur darauf an, wie ordentlich ein Prinzip realisiert ist, und das Faltungsprinzip führt eben zu einer relativ besseren Ordnung. Lamellen bestimmter Dicke sind eine bessere Ordnung als das Abwechseln von kristallinen und Fransenbereichen, das ergibt viele Fehlstellen, die dann beim Verstrecken wie Kerben wirken und zum Reißen führen können. Mehr kann man eigentlich nicht sagen, höchstens, daß nach oben hin noch enorme Weiten gegeben sind, um eine Faser besser und noch besser zu machen. Namentlich dort, wo man durch das Tempern ein Mittel in der Hand hat, um diese Faltung noch regelmäßiger zu machen und die Faltenlänge zu beeinflussen.

Albrecht: Wenn man also jetzt das Hess-Kiessigsche Modell mit dem Fischerschen vergleicht, kann man sagen, das eine gelte für Zellulose- und das andere für Synthesefasern – insofern ist also eigentlich zwischen den beiden Modellen ein grundsätzlicher Unterschied, der eben jetzt ganz klar herausgekommen ist. Würden Sie diese Möglichkeit auch für die Zellulose gelten lassen, um sie noch grundsätzlich besser zu machen, oder gilt das nur für die Synthetics?

Kratky: Ja, für die Zellulose sieht man da keine so günstigen Möglichkeiten. Es gibt zwar auch bei der Zellulose ein wichtiges Mittel zur Verbesserung, nämlich die Hohlräume – davon habe ich gesprochen. Nun weiß aber jeder Techniker, daß man hier nicht übers Ziel schießen darf. Eine zu poröse Faser ist sicher auch schlecht; man muß einen gewissen Mittelweg halten.

Ferner wird die Größe und Form und der Mengenanteil der kristallinen Bereiche die textilen Eigenschaften beeinflussen. Wie man solche Variationen gezielt durchführt – ja, das weiß ich, kurz gesagt, nicht. Aber man könnte schon günstige Spinnungsgeschwindigkeiten und Spinnbadzusammensetzungen erarbeiten – in dieser Richtung wird ja maßlos viel variiert – und müßte dann verfolgen, ob die Mizellen dicker oder länger werden, wie das Verhältnis der kristallinen Bereiche zu den

Fransbereichen ist, usw. Das wäre aber alles mit sehr mühsamen Untersuchungen verbunden. Also, es gibt sicher auch bei der Zellulose Möglichkeiten, Änderungen der übermolekularen Struktur herbeizuführen, die sich in den textilen Eigenschaften auswirken werden.

Bobeth: Herr Dr. Kratky, ich möchte gerne aus der Mikro- in die Makrowelt zurückkehren, und zwar aus der Sicht einer früheren Tätigkeit in der Veredlungsindustrie und als Textilprüfer. Und zwar knüpfe ich an Ihre Probleme an, wo Sie gesagt haben, daß Blättchen- und Antiblättcheneffekt im Zusammenhang mit Dehnen und Walzen stehen.

Ich habe ein uraltes Problem mit mir herumgetragen, über das ich in Baden-Baden vor etwa über zehn Jahren einmal gesprochen habe, das darin besteht, daß beim Walzen von Fasern und Fäden ein Teil sich kürzt und ein anderer Teil sich längt. Es kürzen sich die Fäden und Fasern umso mehr, je stärker sie orientiert zu sein scheinen – das ist vor allem bei Polyamiden, bei Zellulosefaserregeneratfäden gewesen. Die Wolle tut aber das Gegenteil, sie längt sich.

Das sind Probleme, die ich mit allen möglichen Kollegen besprochen habe, die auf diesem Gebiet der Strukturfragen arbeiten, und ich hatte noch nicht die Gelegenheit, an Sie diese Frage zu richten. Bisher ist das Problem – wenn ich das bisher richtig verstanden habe – noch offen. Können Sie dazu etwas aus der Sicht des Blättchen- bzw. des Antiblättcheneffekts sagen?

Kratky: Ich muß zunächst eine Frage stellen: Was verstehen Sie unter Kürzen und Längen? Betrifft das die Molekülgröße, oder bezieht sich das auf die makroskopischen Dimensionen?

Bobeth: Ich hatte gesagt, ich wollte aus der Mikro- in die Makrosphäre zurückkehren. Es handelt sich tatsächlich darum, daß sich eine Polyamidseide beispielsweise durch Walzen tatsächlich um 7 Prozent verkürzt und eine Wollfaser sich um 6 Prozent längt, und zwar richtig echt meßbar.

Kratky: Mir ist der Effekt in dieser Form nicht bekannt. Ich kann eigentlich nur vermuten – aber ich würde, wenn ich persönlich mit dem Problem konfrontiert würde, zunächst die Faser vor und nach dem Dehnungs- und Walzvorgang röntgenographisch untersuchen und nachsehen, was passiert.

Daß eine Faser beim Walzen kürzer wird, ist ein Hinweis auf den Antiblättcheneffekt. Wenn nämlich die Blättchenebene parallel zur Walzebene liegt, dann wird sich beim Walzen nicht mehr viel ändern. Aber beim Antiblättcheneffekt, da liegen die Blättchen nicht bevorzugt in der Walzebene, da werden sie sich drehen, und dieses Drehen bewirkt, verursacht durch die scharnierartige Verhängung, daß sich das Ganze verwinden muß; es kommt dann eine sehr komplizierte Bewegung zustande, und ich kann mir vorstellen, daß das zu einem Schrumpfen führt. – Das ist aber eine Frage, die an das Vorstellungsvermögen harte Forderungen stellt. Unvorstellbar kommt es mir nicht vor.

Bobeth: Vielleicht ist es möglich, doch noch einmal darüber ausführlicher zu diskutieren. Natürlich liegen die Verhältnisse bei der Wolle ganz anders. Daß sie sich längt, müßte man auch aus der strukturellen Eigentümlichkeit der Wolle betrachten.

Kratky: Bei der Wolle ist das spiralförmige Strukturelement wesentlich; die Spirale kann sich aufwinden.

Bobeth: Das birgt aber durchaus noch technologische Probleme in sich. Wenn wir durch Walzenpaare hindurchgehen, kann dieser Effekt zwar überlagert sein, aber wenn man die einzelnen Parameter auseinandernimmt, kommt der Parameter „Längenänderung“ zweifellos irgendwie auch noch anders mit ins Spiel. Deswegen ist das für uns durchaus von Interesse.

Albrecht: Sie hatten sich auch mit den Hohlräumen beschäftigt – und, da wir uns ja nun in einer Tagung befinden, die sich auch sehr intensiv mit färberischen und ausrüstungsmäßigen Problemen beschäftigt, wird ja diesen Hohlräumen eine ganz große und besondere Bedeutung zuzumessen sein. Können Sie sich nun gemäß einem ihrer gezeigten Bilder auch noch vorstellen, daß, wenn wir diese Ausrüstungsmittel – im einfachsten Fall einen Farbstoff – in diesen Hohlräumen polymerisieren, diese anfangen können, neue Überholraumstrukturen zu bilden? Oder ist dazu kein Platz mehr vorhanden?

Kratky: Wenn ich unvoreingenommen an das Problem herantrete, dann würde ich meinen, daß das, was in einem langgestreckten Hohlraum drinnen ist, dort polymerisiert, ohne dadurch wesentlich seine Gestalt zu ändern, und daß da keine neue Hohlraumstruktur entstehen wird. Es ist dies aber zweifellos eine komplexe Frage, und man müßte, um zu einer exakten Aussage zu kommen, eine solche Faser vor und nach der Polymerisation untersuchen. Jedenfalls kann ich keine einigermaßen sichere Voraussage machen.

Albrecht: Da käme schon die nächste Frage. Wie steht es mit der Zugänglichkeit? Wenn wir schon Hohlräume haben, wo wir Farbstoffe und andere Produkte einlagern können, müssen wir ja da auch hinein kommen. Wir brauchen also praktisch den Schlüssel dazu. Können wir den Schlüssel am Anfang unter Umständen benutzen und hinterher wegwerfen, das heißt also die Sache wieder äußerlich verschließen und dann von dieser Seite aus eine Veredlung oder eine Begünstigung der Echtheiten erreichen?

Kratky: Diese Veredlung – bitte mich zu korrigieren, ich bin technologisch sehr uninformiert – geht ja immer mit einer Quellung einher. Man veredelt ja nicht die trockene Faser, sondern die Faser wird irgendwie naß und ist dann gequollen. Selbst wenn sie wenig quillt, quillt sie um sagen wir 10 Prozent, und diese 10 Prozent sind schon zwanzigmal so viel wie ein mittleres Hohlraumvolumen. Das heißt, bei der Behandlung gehen die Hohlräume auf das Zwanzigfache, ja oft sogar auf das Fünfzig- oder Hundertfache auf und verschließen sich dann wieder.

Also – die Zufahrtswege, die dünnen, die genügen, um ein Hineindiffundieren irgendwelcher Stoffe zu ermöglichen – die werden alle

wieder nachher zugemacht, und nur relativ große Hohlräume, relativ große Unregelmäßigkeiten bleiben. Ich glaube, die Frage dahingehend beantworten zu können, daß man hinein kann – anders wäre es ja nicht verständlich, daß irgendetwas überhaupt hineinkommt – und daß dann die Zufahrtswege wieder gesperrt werden.

Albrecht: Wenn wir dann noch reaktive Gruppen in die Hohlräume einbauen, dann wird das ganze Färben wesentlich erleichtert. Am schnellsten ginge es also mittels Hohlraumstruktur und reaktiver Gruppen, mit denen wir arbeiten können.

Kratky: Ja, das glaube ich auch.

Sprenkmann: Herr Dr. Albrecht, eine Zusatzbemerkung zu Ihrer Frage: Aufschließen – Schlüssel wegwerfen – und nichts kann wieder heraus. Das hat auch bei der Frage der Stabilisierung von Zellulosenitrat eine bedeutende Rolle gespielt. Es hat sich gezeigt, daß Sie wohl ohne jede Schwierigkeit in diese Hohlräume mit der Nitriersäure hineingelangen, daß es aber sehr schwierig ist, die Abbauprodukte aus den Hohlräumen wieder zu entfernen. Es hat da bedeutende Probleme gegeben, und wir haben auch damals schon, als diese Sachen akut waren, festgestellt, daß sich die verschiedenen Nitrierkräfte dadurch unterschieden haben, daß sich unterschiedliche Hohlräume ausbildeten; die einen waren nachher sehr leicht zu stabilisieren und die anderen schwer.

Albrecht: Schönen Dank, Herr Dr. Sprenkmann, es könnte dann also sein, wenn wir diesen Vortrag jetzt auf uns praktisch anwenden, daß wir nicht nur von der Farbstoffseite, sondern auch von der Faserseite her zu neuen Kenngrößen kommen müssen. Wäre das ein Schluß?

Kratky: Sicher ist das eine wichtige Kenngröße.

Albrecht: Dann kann aber die Grazer Fabrik noch schnell sehr kräftig ausgebaut werden.

Kratky: Ich möchte gern eine Frage beantworten, die mir der Herr Generaldirektor gestellt hat. Wenn ich richtig verstanden habe, handelt es sich darum, ob beim Verstrecken eine Änderung der kristallinen Bereiche stattfindet.

Die Frage ist natürlich berechtigt und liegt nahe. Bei einer regenerierten Faser – vom Xanthogenat dürfen wir hier nicht sprechen – haben wir zunächst Interferenzringe, die sich dann zu Sichelchen zusammenziehen. (Photographisch können Sie sich einen grauen Ring vorstellen, der sich dann zu einer dunkleren Sichel zusammenzieht.) Sie können dann fragen: Ist die Druckschwärze, die in dem Ring vorhanden ist, auch in gleicher Menge in der Sichel enthalten, oder kommt da noch etwas dazu oder weg? Wir haben diese Frage möglichst exakt studiert und sind zu einer Meinung gekommen: Es bleibt ganz gleich.

Also, beim Dehnen einer regenerierten Zellulose – auch wenn man sie zwischendurch quillt (natürlich darf man nicht ganz starke Lauge nehmen) – ändert sich der kristalline Anteil nicht. Der ist von Geburt an festgelegt. An der Stelle, wo von drei Molekülen eines endigt und zwei weitergehen, dort beginnt ein amorpher Bereich – und der bleibt. Ein Verschieben, um dadurch eine bessere Ordnung zustandezubringen, ist nicht möglich, da reißt die Faser früher; dies wurde auch von verschiedenen Leuten errechnet.

Das Gerüst der Zellulose wird bei ihrer Geburt festgelegt, man muß sehen, daß es von vornherein ordentlich wird. Hinterher kann man da wohl an den Hohlräumen noch etwas ändern, aber nicht am Grundgerüst.

Bei den synthetischen Fasern ist die Angelegenheit um eine Größenordnung komplizierter. Hier werden die Perioden, denen die Meridianreflexe entsprechen, erst beim Dehnen richtig formiert, und da geschieht nachträglich ja noch allerhand. Bei den synthetischen Fasern ist das Dehnen und Tempern ein so tief eingreifender Vorgang, weil eben die Faser die Fähigkeit hat, sich umzufalten. Das Tempern verläuft doch bei relativ hoher Temperatur, bei der eine Art Vorschmelzen schon möglich ist, wo, wie wir ja auch gezeigt haben, ein Gitter zusammenbricht, oder eine Faltung, und ein neues gebildet wird. Die synthetischen Fasern sind größenordnungsmäßig beweglicher und viel leichter umzubilden. Das ist eine ganz andere Welt.

Keppelmüller: Dieses Kettenfaltungsmodell – wenn ich Sie richtig verstanden habe – kommt nur bei den synthetischen Fasern vor und nicht bei der Zellulose. Mir ist aber eine zusammenfassende Arbeit von Dolmetsch bekannt, die vor einem Jahr in Baden-Baden vorgetragen wurde, derzufolge der grundlegende Unterschied zwischen der regenerierten und der nativen Zellulose eben der sein soll, daß die regenerierte Zellulose diese Kettenfaltung besitzt und die native Zellulose nicht. Könnten Sie dazu vielleicht noch etwas sagen?

Kratky: Ich weiß, Dolmetsch hat diese Meinung vertreten, er ist immer etwas Avantgardist – und es ist sehr belebend, so eine These einmal in die Diskussion zu werfen.

Allgemein anerkannt ist diese Anschauung allerdings nicht. Man wird da auch nicht so ganz hundertprozentig ja oder nein sagen können. Ich habe doch auch bei den synthetischen Fasern gesagt, das Schema bei Fischer sei „vom Prinzip“ der Kettenfaltung geprägt oder wesentlich beeinflusst, aber es gehen auch hier viele Moleküle weiter, ohne gefaltet zu sein. Bei der Zellulose könnte es umgekehrt sein: daß nämlich die meisten Moleküle weitergehen und nur wenige gefaltet sind. Also – man darf da nicht zu apodiktisch sein, man darf nicht zu prinzipiell formulieren.

Häufig wird am Anfang einer Entwicklung eine Idee ein bißchen übertrieben, weil man ein klares und möglichst einfaches Denkmodell haben will. Später gleißt man etwas Wasser in den Wein.

Wollen wir bitte endgültige Formulierungen vermeiden. Ich habe mich heute insbesondere bemüht, nicht nur unsere eigene Meinung vorzubringen, sondern die allgemeine Auffassung. Und die allgemeine Auffassung hat sich zu einer überwiegenden Faltung der Ketten bei regenerierter Zellulose vorläufig nicht bekannt.

Wissler: Gibt es Unterschiede im Herstellungsverfahren, die sich dann entweder in der Faltenbildung oder im Fransenmolekül ausweisen? Es gibt ja heute die Möglichkeit, gewisse Fasern einmal als regenerierte Fasern in einem Naßspinnverfahren herzustellen und das gleiche Material im Schmelzspinnverfahren. Zeigen sich dort Unterschiede in der Struktur der Falten oder in der der eventuellen Fransenmizellen?

Albrecht: Also beispielsweise bei Polyacrylnitril?

Kratky: Ich bin bezüglich dieses Problems überfragt. Dazu müßte man vergleichende Messungen durchführen.

Albrecht: Es stellt sich also zusätzlich nicht nur die Frage: Zellulose – Synthese, Hess-Kiessig – Fischer, sondern es stellt sich dann auch noch die Frage: naß gesponnen oder trocken gesponnen, wobei man das Trockengesponnene – wenn man ganz genau sein will – auch noch in das Schmelzgesponnene und das Lösungsgesponnene unterteilen müßte.

Kratky: Bei einer gründlichen Untersuchung muß man diese Variation durchaus mit in Betracht ziehen. Nur glaube ich persönlich, daß ein wesentlicher Unterschied einfach in der Beweglichkeit des Moleküls besteht. Es ist eine Tatsache, daß die Zellulose sehr wenig biegsame Moleküle hat und eine Persistenzlänge von 150 Å aufweist, während die synthetischen Hochpolymeren Persistenzlängen von 10 bis 15 Å haben. Das begünstigt doch sehr die Meinung, daß sich die einen nicht so gerne falten werden wie die anderen. Aber der hundertprozentige Schluß ist deshalb nicht berechtigt. Es könnte natürlich sein, daß auch die Zellulose durch eine Konformationsänderung irgendwie eine Wendung um 180° machen kann. Das wäre denkbar.

Albrecht: Ein praktischer Hinweis: Für alle Forscher wäre daher nicht nur zu sagen, bei Polyacryl ist das so und so, sondern man müßte sagen, bei Polyacryl naß- oder bei Polyacryl trocken-gesponnen.

Kratky: Ja, das müßte man, genaugenommen.

Orth: Bei Polyacrylnitril fühle ich mich angesprochen. Vor gut einem Jahr konnten Kollege Hinrichsen und ich nachweisen, daß die kristallin-amorphe Wechselstruktur auch – entgegen der bis dahin landläufigen Meinung – bei Polyacrylnitril vorhanden ist.

Wir waren schon sehr froh, daß wir überhaupt diese kristallin-amorphe Wechselstruktur, wie sie bei den übrigen Polyamiden üblich ist, finden konnten, denn Polyacrylnitril kristallisiert in einem solchen Maße, daß es für einen Röntgenologen keine Freude mehr ist. Unterschiede zwischen trocken- und naßgesponnenem Material sind sehr schwer festzustellen. Gewisse Zusätze, insbesondere färberische Zusätze und Weichmacheranteile, begünstigen allerdings die Ordnung nach dem kristallin-amorphen Wechselmodell.

Eine weitere Bemerkung möchte ich dazu machen, daß sich Polyamide beim Walzen verkürzen müssen. Herr Professor Bobeth, das ist gar nicht so schwierig einzusehen. Denn beim Walzen führen Sie im Grunde eine mechanische Relaxation durch: Sie drücken sämtliche Rostebenen des Materials in die Walzebenen, Sie erhöhen damit die Ordnung in diesem Material, Sie lösen Teilmoleküle auf und dadurch muß ein Schrumpf entstehen! Eine Längung wäre, wenn man eine Walztextur hervorruft, geradezu unverständlich. Bei der Wolle ist das etwas anderes, weil Sie da in der Lage sind, die Helix zumindest aufzuwalzen oder zu zerstören.

Weiterhin wollte ich eine Bemerkung bezüglich der Modelle machen. Denken wir nicht zusehr daran, daß das Faltenmodell thermodynamisch stabil ist. Wunderlich lehrt uns heute, daß der "extended chain crystal" eigentlich der thermodynamisch stabile ist, und er kann auch beweisen, daß die Schmelzpunkte, die wir für Schmelzspinnpolymere heute angeben, alles andere sind als die wahren thermodynamischen Gleichgewichtsschmelzpunkte.

Kratky: Ich möchte ohne weiteres zugeben, daß das Gefaltete nicht das thermodynamisch Stabile ist. Nur beim Dehnen und Tempern geht es in dieser Richtung: die Faltenlänge wird größer – und hierbei geht es sicher in Richtung des thermodynamisch Stablen. Es mag aber durchaus richtig sein, daß es vom Gleichgewicht noch weit entfernt ist.

Dann eine Bemerkung zum Entstehenlassen der kristallin-amorphen Struktur. So etwas gibt es. Wir haben einmal Vinyon® N – ein Mischpolymerisat – untersucht, und das zeigte keine Meridianinterferenzen, also keine großen Perioden. Wir haben aber diese großen Perioden durch eine Quellungsbehandlung erzielen können. Also, wenn man dem System eine gewisse Beweglichkeit gibt, beispielsweise durch eine Quellungsbehandlung, dann findet es – um jetzt mit meinem Vordner zu sprechen – nicht in den wirklich thermodynamisch stabilen Zustand, aber doch in einen Zustand, der dem thermodynamisch-sta-

bilen näher ist; die Bereiche der Unordnung sammeln sich, und man kommt zu einem solchen Zweiphasenmodell.

Albrecht: Der praktische Schluß aus dem eben Gesagten wäre daher, daß uns die Physiker lehren sollten, wie wir zu einem thermisch stabileren Zustand kommen könnten.

Kratky: Vermutlich durch sehr, sehr langes Tempern.

Albrecht: Dazu haben wir aber keine Zeit, Herr Professor.

Anonym: Man könnte aus Ihrem Vortrag eigentlich die Schlußfolgerung ziehen, daß von der Qualität der Faltung – wenn ich mich so ausdrücken darf – auch weitgehend die Qualität der textilphysikalischen Eigenschaften des jeweiligen Faserstoffes abhängt. Es gibt ja eine Vielzahl von Einflußgrößen, die die Kettenbeweglichkeit letzten Endes bewerkstelligen. Haben Sie bei Ihren Untersuchungen über Einflußgrößen, die bei der Thermolyse und bei der Thermooxidation eine Rolle spielen, oder über induktive und mesomere Effekte und ähnliches, die die Beweglichkeit und damit die Faltung beeinflussen, Erfahrungen gesammelt? Haben Sie solche Untersuchungen bzw. deren Ergebnisse vorliegen?

Kratky: Ich muß leider gestehen, daß ich darauf keine Antwort geben kann. Vielleicht sind im Auditorium Herren, die dazu etwas sagen können – wir haben keine diesbezüglichen Erfahrungen.

Baron: Sie haben gezeigt, daß sich bei Zellulosefasern der Farbstoff in die Hohlräume einlagert und daß dadurch die Aufbringbarkeit der Farben die Anfärbbarkeit der Fasern wahrscheinlich beeinflußt. Kann man sagen, daß die Hohlräume und deren Ausdehnbarkeit eine Voraussetzung sind, daß überhaupt eine Anfärbbarkeit vorhanden ist?

Gelten diese Überlegungen oder ähnliche auch für Synthesefasern, wie z. B. für Polyäthylenterephthalat und Polyamid?

Kratky: Zunächst muß ich einschränkend bemerken, wir haben erst wenige Systeme untersucht, und ich möchte nicht verallgemeinern, das wäre verfrüht. In dem einen oder dem anderen Fall ist es so, wie wir gesagt haben. Ich möchte damit nicht negieren, daß sich nicht in anderen Fällen der Farbstoff monomolekular einlagert. Dafür sind manchmal optische Untersuchungen sehr nützlich. Die Absorption verläuft bei vielen Farbstoffen sehr stark, namentlich bei blättchenförmiger Aufeinanderstapelung, und da kommt man vielleicht schneller zum Ziel. Also, ich möchte das Modell nicht als ein allgemeingültiges für das Färben aufgefaßt wissen. Im übrigen gilt es nur für Zellosederivate, denn an synthetischen Fasern haben wir bisher derartige Untersuchungen nicht vorgenommen.

Orth: Vielleicht darf ich auf Ihre Frage kurz antworten, insbesondere was Polyamid angeht. Wenn Sie Polyamide bei der diskreten Röntgenkleinwinkeluntersuchung durchleuchten, um mit den Worten von Herrn Professor Kratky zu sprechen, dann bekommen Sie die diskrete Kleinwinkelstreuung, und diese diskrete Kleinwinkelstreuung geht sympath mit der Temperung, d. h. mit der Tempertemperatur, wobei Sie den größten Effekt bei höchstmöglicher Tempertemperatur und bei einer Naßtemperatur erzielen. Damit sympath geht auch die Farbstoffaufnahme. Wir können aus der Verfolgung der Intensität der Kleinwinkelstreuung daher sagen: Die Elektronendichtedifferenz zwischen kristallinen und amorphen Bereichen muß größer werden, das heißt – wir interpretieren es so –, daß aus den amorphen Bereichen die Ketten herausgenommen werden und durch den Temperprozeß in den kristallinen Bereichen ankrystallisieren. Die Hohlräume vergrößern sich, die Farbstoffaufnahme wird begünstigt.

Entgegen diesem Prozeß läuft natürlich die verbesserte Kristallisation – die wir aus der Dichtezunahme wieder feststellen können –, denn je kristalliner das Material ist, umso schlechter ist die Farbstoffaufnahme, das heißt in den kristallinen Bereichen. Der Effekt in den amorphen Bereichen ist wesentlich höher. Daraus resultiert die verstärkte Farbstoffaufnahme durch die erhöhte Temperung, oder nennen Sie es Fixierung.

Albrecht: Sie haben gemerkt, daß in dieser vierzigminütigen Diskussion eben doch eine ganze Menge Schlüsse aus Ihren Ausführungen gezogen wurden. Schlüsse, die rein wissenschaftlicher Art waren, die aber dann auch sehr schnell in die Praxis übergeführt wurden. Wir haben Ihnen ganz besonders zu danken, daß Sie uns in dieses an und für sich gerade dem Chemiker etwas schwierig anmutende Thema in so feiner Weise eingeführt haben, daß wir wahrscheinlich jetzt nicht nur ein anderes Verhältnis zum Physiker gewinnen, sondern auch ein anderes Verhältnis zu der physikalischen Schlußfolgerung, die sich daraus praktisch anbietet.

Das Zusammenwirken von Diffusion und chemischer Reaktion beim Färben und Veredeln von Textilien

Professor Dr. Paul Rys
ETH-Zürich

Die Kinetik jener Veredelungsoperationen, die auf einer chemischen Reaktion zwischen Textilfaser und Sorptiv basieren, ist sehr oft durch Diffusionsphänomene maskiert und kann daher oft zu falschen reaktionsmechanistischen Interpretationen führen. Es wird gezeigt, wie man – selbst im diffusionskontrollierten Bereich – aus experimentell gemessenen Geschwindigkeiten die reale Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Textilfaser und Veredelungsreagentien bestimmen kann.

Dies kann mit Hilfe einfacher Kriterien, den sogenannten Φ -Werten geschehen. Die theoretische Grundlage dieser Kriterien wird anhand eines einfachen Diffusions-Immobilisierungsmodells erklärt, das auf den klassischen Prinzipien der molekularen Diffusion aufgebaut und aus dem sich die bisher bestehenden Modelle zur Beschreibung spezifischer Diffusions-Adsorptions-Reaktionssysteme als Grenzfälle leicht ableiten lassen. Die Φ -Werte sind aus experimentell leicht zugänglichen Größen einfach zu bestimmen; sie sind von der Art der chemischen Reaktion unabhängig und in diesem Sinne allgemeingültig.

Mit Hilfe theoretisch berechneter Kurven und den experimentell bestimmten Φ -Werten läßt sich schließlich der Wirkungsgrad η graphisch ermitteln. Dieser gibt an, wie stark eine gemessene Reaktionsgeschwindigkeit eines Diffusions-Reaktionssystems durch Diffusionseffekte maskiert wird. Kennen wir η , dann lassen sich aus gemessenen scheinbaren die realen Geschwindigkeitskonstanten und damit die reale Kinetik einer chemischen Veredelungsoperation bestimmen. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen textiler Veredelungsoperationen wird diskutiert.

The kinetics of any processing procedure based on a chemical interaction between the textile fibre and the sorptive is often disguised by diffusion phenomena and can thus easily lead to incorrect reaction-mechanistic interpretations. It is demonstrated how – even in the diffusion-controlled range – the real rate-constant of the reaction between textile fibre and processing agents can be determined from the speeds measured by experiments.

This can be done with the help of simple criteria, the so-called Φ -values. The theoretical basis of these criteria is explained by means of a simple diffusion-immobilisation model which follows the classic principles of molecular diffusion and from which the existing models for the description of specific diffusion – absorption-reaction systems can be deduced as borderline cases. The Φ -values can be determined quite easily from figures that are easily obtainable by experiment; they do not depend on the type of chemical reaction and are thus generally applicable.

With the help of theoretically calculated curves and the Φ -values obtained through experiment the efficiency η can be determined graphically. This shows to what extent a measured reaction-rate of a diffusion-reaction system is disguised by diffusion effects. If we know η , the real rate-constant and thus the real kinetics of a chemical processing procedure can be determined from the measured apparent rate-constant. The usefulness of this method for the explanation of the reaction-mechanism of textile processing operations is a matter of discussion.

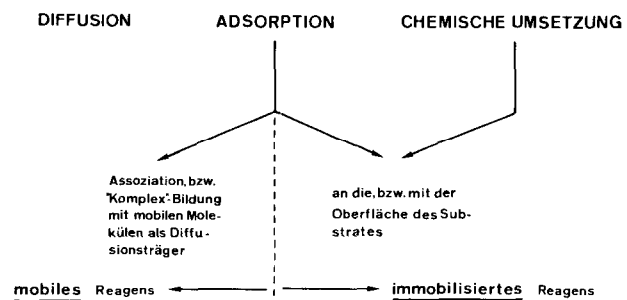
1. EINLEITUNG

Im Streben, Phänomene zu erkennen, zu erklären, zu erläutern und sie modellmäßig zu beschreiben, ist es unerlässlich, sich von Zeit zu Zeit Rechenschaft zu geben, ob die bisher erarbeiteten Erkenntnisse und Hypothesen mit Hilfe der im großen Rahmen der Naturwissenschaften gültigen elementaren Gesetzen erklärt werden können. Eine solche kritische Untersuchung ergibt zwangsläufig die Information zur Prüfung bestehender Arbeits-hypothesen und führt oft zu einer neuen Festlegung der Forschungsstrategie, die zur Aufklärung noch nicht gelöster Probleme führen soll.

In diesem Sinn will auch mein heutiger Beitrag verstanden sein. Er soll eines der wichtigsten Phänomene beim Veredeln von Textilien beleuchten, nämlich die Kopplung von Diffusion und chemischer Reaktion. Das Anliegen meines Vortrages ist es, aufzuzeigen, wie eine solche Kopplung experimentell gemessen und somit ihr Einfluß auf die textilmechanischen Eigenschaften veredelter Substrate untersucht werden kann.

Bei chemischen Prozessen, die innerhalb von festen Substraten stattfinden, ist ein Fluß von Reagentien von oder zu den Grenzflächen sowie im Innern des Substrats notwendig. Zu solchen Prozessen zählen auch die Veredelungsoperationen von Textilien. Hier befindet sich einer der Reaktionspartner bereits im Substrat (Adsorptionsstellen oder Reaktionsstellen, wie z. B. Hydroxyl-, Amino- und andere Gruppen), während das andere Reagens erst in das Substratinnere transportiert werden muß. Es liegt also auf der Hand, daß die Kinetik solcher chemischer Prozesse durch das Diffusionsverhalten dieses Reagens im Substrat mitbestimmt wird.

Das Verhalten eines Reagens auf seinem Weg von der Grenzfläche in das Innere des Textilsubstrats wird zur Hauptsache durch drei Teilprozesse bestimmt, nämlich der Diffusion, der Adsorption und der chemischen Umsetzung:



Das Zusammenwirken dieser drei Prozesse bestimmt die Selektivität jedes chemischen Vorganges. Es bestimmt also – auf unser textiles System angewandt – die Art und die Eigenschaften des veredelten Produktes. So ist zum Beispiel bekannt, daß beim Vernetzen von Textilien folgende Situationen auftreten können (Abb. 1).

Über die Auswirkung einer solchen unterschiedlichen Lokalisierung von Vernetzungsbrücken auf die textilmechanischen Eigenschaften der vernetzten Textilien ist in verschiedenen Arbeiten¹ berichtet und spekuliert worden.

Analoge Verhältnisse ergeben sich auch bei anderen textilen Veredelungsoperationen: Das unerwünschte Ringfärben von Textilgarnen ist beispielsweise eine Folge von ungünstig aufeinander abgestimmter relativer Geschwindigkeiten von Diffusions-, Immobilisierungs- und Mobilisierungsvorgängen.

Für den Textilchemiker in der Praxis stellt sich demnach das Problem, bestimmte Reagentien aus dem Applikationsbad durch eine Immobilisierungsreaktion in einer gewünschten räumlichen Verteilung über den Substratquerschnitt zu fixieren. Dies gelingt ihm, wenn er die relativen Geschwindigkeiten der Teilprozesse richtig aufeinander abstimmt. Er kann

dies im allgemeinen ohne detaillierte Kenntnis über den Mechanismus der Immobilisierungsreaktion tun.

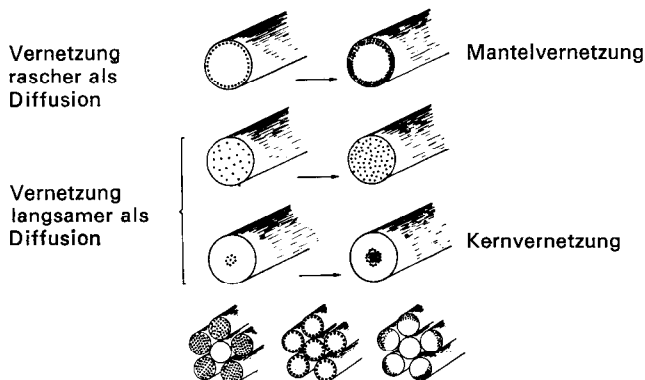


Abb. 1: Vernetzung von Textilien

Oft jedoch interessiert sich der Textilchemiker im Forschungslaboratorium gerade für den Reaktionsmechanismus dieses Immobilisierungsprozesses, kann er ihm doch manchmal Aufschluß über die innere Struktur des Textilsubstrates geben.

Die häufigsten Immobilisierungsprozesse in textilen Substraten sind chemische Umsetzungen sowie Vorgänge, die zur Einstellung von Adsorptions-Desorptionsgleichgewichten führen.

Zu den chemischen Immobilisierungsreaktionen gehören nicht nur Vorgänge, bei denen eine kovalente Bindung zwischen textilem Substrat und diffundierendem Reagens (Reaktivfärbem, Vernetzen) entsteht, sondern auch Reaktionen, die die Löslichkeit des Reagens beträchtlich herabsetzen und damit zum Ausfällen aus der mobilen Phase führen (Färben mit Naphthol AS und Küpenfarbstoffen). Im allgemeinen ist der Mechanismus und die Kinetik dieser Reaktionen bekannt, so daß eine Anpassung der Geschwindigkeiten von Diffusion und Immobilisierung keine Probleme stellt.

Noch weitgehend unverstanden sind jedoch jene Vorgänge, die die Geschwindigkeit der Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten bestimmen. Diese Geschwindigkeit kann beispielsweise durch die Desorptionskinetik einer an der Adsorptionsstelle zu ersetzenden Substanz oder auch durch die Beweglichkeit von Polymerketten bestimmt sein. Kinetische Messungen, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus solcher Immobilisierungsreaktionen herangezogen werden können, sind aber oft durch Diffusions- und Adsorptionsvorgänge maskiert.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie mit Hilfe eines einfachen Kriteriums leicht entschieden werden kann, ob und wann gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten durch Diffusionseffekte maskiert sind. Ferner wird eine Möglichkeit aufgezeigt, wie mit Hilfe experimentell bestimmter Diffusionskoeffizienten aus gemessenen, eventuell maskierten Reaktionsgeschwindigkeiten die reale Kinetik der Immobilisierungsreaktion bestimmt werden kann.

2. MODELLE UND IHRE ZWECKMÄSSIGKEIT

Je detaillierter Modelle zur Beschreibung eines Reaktionsgeschehens aufgebaut sind, desto besser wird naturgemäß die Übereinstimmung zwischen ihren Aussagen und dem Experiment sein, aber umso komplizierter wird gewöhnlich der zu ihrer mathematischen Beschreibung notwendige Formalismus. Schließlich werden die mathematischen Ausdrücke so kompliziert, daß zu ihrer Auflösung Approximationsverfahren benötigt werden, wodurch jedoch das Modell wiederum simplifiziert wird. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß einer beliebigen Verfeinerung und Verallgemeinerung von Modellen zwecks besserer Übereinstimmung zwischen theoretischer Aussage und Experiment eine Grenze (= Pauling-Punkt) gesetzt ist.

Dieser Punkt optimaler Übereinstimmung zwischen theoretischer Aussage und Experiment kann von zwei Seiten her angestrebt werden:

– Die rigorose theoretische Analyse führt zum Beispiel mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse zu einer wenn auch von jedem Modell unabhängigen und deshalb absolut richtigen, so doch abstrakten mathematischen Beziehung. Diese sagt dem Experimentator im besten Falle, welches die Parameter sind, auf die er bei der Beurteilung seiner Resultate zu achten hat. Sie gestattet ihm, wenn überhaupt, dann nur in den seltensten Fällen, irgendwelche Voraussetzungen zu machen, es sei denn, es gelingt ihm, mit Hilfe von Modellen die Beziehung so zu vereinfachen, daß sie nur noch von ihm experimentell meßbare Größen enthält.

– Die andere, die „intuitive“ Methode stellt an den Anfang jeder Beschreibung eines Reaktionsgeschehens ein einfaches Modell, das so lange nicht modifiziert, verfeinert oder gar ersetzt wird, als es die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben vermag.

Es ist überflüssig, darüber zu streiten, welche dieser Analysen die „richtigere“ oder gar die „wissenschaftlichere“ ist; die Wahl ist situationsbedingt und hängt natürlich eng mit der Fragestellung der Arbeit zusammen. Beide Methoden müssen – falls richtig angewandt – zu identischen Resultaten und Schlüssen führen.

Für unsere Problemstellung wollen wir die zweite Methode, nämlich den sogenannten „chemical engineering approach“, wählen, weil diese, was die mathematische Behandlung angeht, leichter verständlich ist. Als Diskussionsgrundlage dient vorerst ein einfaches Modell, wie es in Abbildung 2 skizziert ist. Wie später noch gezeigt wird, kann der mit Hilfe dieses Modells abgeleitete einfache mathematische Formalismus auch zur Beschreibung jener Diffusionsvorgänge verwendet werden, bei denen der Transportvorgang entweder teils in der Porenflüssigkeit, teils durch die Polymermasse (z. B. bei Polyacrylnitrilfasern) oder aber wahrscheinlich nur durch die Polymermasse (z. B. Polyesterfasern) stattfindet.

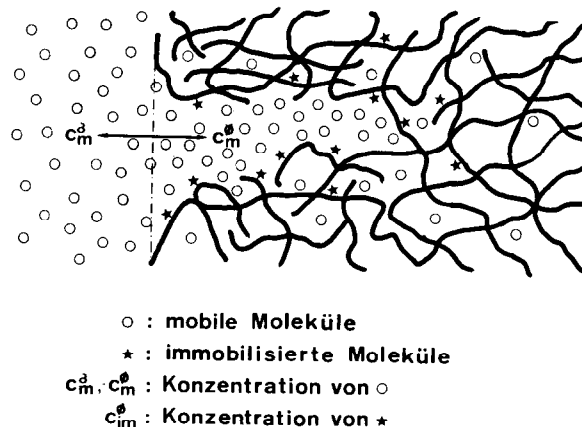


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Diffusions-Immobilisierungsmodells für ein poröses Substrat

Es sei vorerst einmal angenommen, daß die Diffusion des Reagens aus dem Applikationsbad σ zur Immobilisierungsstelle im Substrat \emptyset durch die Porenflüssigkeit stattfindet. Als nächstes stellt sich uns die Frage nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Diffusion und Immobilisierung. Eine charakteristische Größe für die Geschwindigkeit eines Prozesses ist seine Relaxationszeit. Sie ist jene Zeit, nach der ein Vorgang bis auf $1/e$ abgelaufen ist.

3. DIE RELAXATIONSZEIT DER DIFFUSION*

Die Diffusion ist ein Vorgang, der zum isothermen Ausgleich von Materie zwischen Phasen unterschiedlicher Konzentration führt. Dieser Vorgang ist qualitativ leicht zu verstehen, wenn

* Wir wollen im folgenden unter dem Ausdruck Diffusion nur die Diffusion von Materie verstehen.

wir ihn als Erscheinung der ungeordneten Bewegung der Moleküle („random walk“) betrachten. Beschreiben wir ihn mit Hilfe der „Irrflugstatistik“, so kommen wir zur Gleichung von Einstein-Smoluchowski:

Mikroskopischer Bereich

$$D = \frac{\lambda^2}{2\bar{t}} \quad (1)$$

D : Diffusionskoeffizient
 λ : mittlere freie Weglänge
 \bar{t} : mittlere Zeit zwischen Zusammenstößen
 (Einstein-Smoluchowski)

Makroskopischer Bereich

$$D = \frac{L^2}{2t_D} \quad (2)$$

L : mittlere Verschiebungsdistanz
 t_D : mittlere Verschiebungszeit

In der Zeit t_D haben wir also bereits eine charakteristische Zeit für den makroskopischen Diffusionsvorgang. Unter Berücksichtigung der geometrischen Form des Diffusionsmediums ergibt sich dann die gesuchte Relaxationszeit eines Diffusionsvorganges mit:

$$\bar{t}_D = \frac{1}{\beta} \cdot t_D \quad (3)$$

\bar{t}_D : Relaxationszeit der Diffusion
 β : geometrischer Faktor
 Zylinder: $\beta = 9,35$
 Kugel: $\beta = 19,6$

Die durch Diffusion zu überwindende Distanz L läßt sich im allgemeinen messen. Sie ist bei Textilsubstraten der Radius des Faser- oder Garnquerschnitts.

In einem homogenen Diffusionsmedium entspricht D dem realen Diffusionskoeffizienten und wird im folgenden als D_{real} bezeichnet.

4. DIE TIEFERE BEDEUTUNG VON DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN UND IHRE EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG

Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Leichtigkeit, mit der sich die frei beweglichen, das heißt die mobilen Moleküle in einem betreffenden Medium bewegen können; D ist demnach, ähnlich wie die Leitfähigkeit, eine Eigenschaft des Diffusionsmediums und wird umso größer, je größer die mittlere freie Weglänge des diffundierenden Moleküls ist. Diese wird aber durch die Gesamtkonzentration aller anwesenden Moleküle bestimmt. Bei der Diffusion einer Substanz in einer Flüssigkeit ist demnach D konzentrationsunabhängig, weil die freie Weglänge praktisch konstant ist. Abbildung 3 zeigt größenordnungsmäßig, welche Werte für die realen Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Medien zu erwarten sind (z. B. in wäßrigen textilen Applikationssystemen $0,5 \cdot 10^{-5} - 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

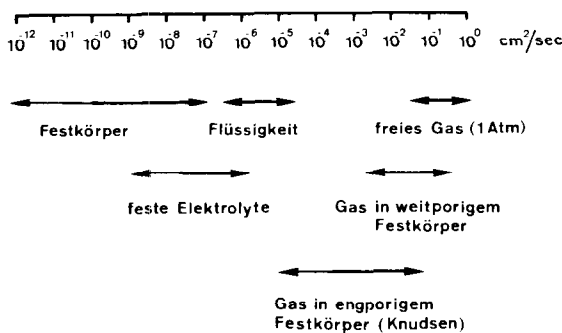


Abb. 3: Größenordnung der realen Diffusionskoeffizienten D_{real}

Die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten kann prinzipiell auf zwei Wegen geschehen, nämlich nach der Stationaritätsmethode oder unter nicht stationären Bedingungen.

Die Stationaritätsmethode verlangt, daß das Diffusionsmedium (z. B. Textilsubstrat) in der Form einer Membran vorliegt. Wenn auch auf diese Weise keine praxisnahe Situation untersucht wird, so kann das Verständnis der stationären Diffusion doch Aufschluß über die Verhältnisse im nichtstationären Zustand geben. In Abbildung 4 sind die wichtigsten Möglichkeiten stationärer Diffusion skizziert.

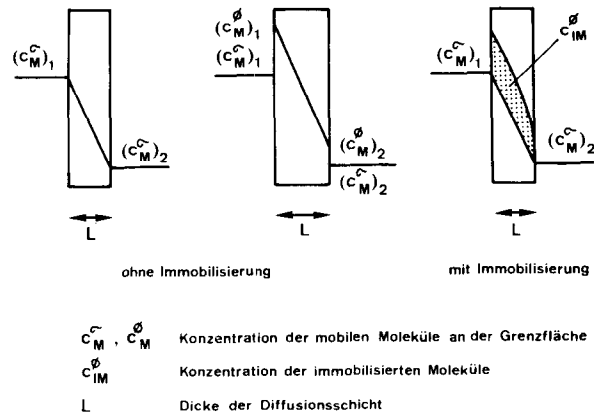


Abb. 4: Diffusionsmessung nach der Stationaritätsmethode

Handelt es sich bei der Immobilisierung um eine Reaktion (Adsorption) mit einer endlichen Anzahl von Reaktionsstellen (Adsorptionsstellen), so wird im Normalfall die stationäre Durchflußgeschwindigkeit durch die Anzahl der immobilisierten Moleküle nicht beeinflusst. Manchmal können zwar sekundäre Wechselwirkungen zwischen immobilisierten und mobilen Molekülen auftreten, was sich dann meist im Verhältnis $c_{IM}^{\sigma} / c_M^{\sigma}$ manifestiert.

Den kinetischen Ausdruck für den Massenfluß durch die Membran gibt die 1. Ficksche Gleichung (4):

$$F = (D_{exp})_{st} \cdot \frac{\Delta c}{L} \quad (4)$$

F : Massenfluß
 L : Membrandicke
 Δc : Konzentrationsdifferenz an der Membrangrenzfläche
 $(D_{exp})_{st}$: experimentell bestimmter Diffusionskoeffizient (stationär)

Es stellt sich nun die Frage, welche Konzentrationsdifferenz Δc in (4) einzusetzen ist. Nehmen wir, gemäß unserem Modell, die einfachsten Beziehungen zwischen c_{IM}^{σ} , c_M^{σ} und $c_M^{\sigma_0}$ an, nämlich (5) und (6), so läßt sich $(D_{exp})_{st}$ auf Grund der gewählten Konzentrationsdifferenz Δc berechnen (Tab. 1).

$$c_M^{\sigma} = n \cdot c_M^{\sigma_0} \quad (5)$$

c_M^{σ} , $c_M^{\sigma_0}$: Konzentration der mobilen Moleküle an der Grenzfläche zum Bad (σ) bzw. zur Porenflüssigkeit (σ_0)
 n : Verteilungskoeffizient

$$c_{IM}^{\sigma} = s^{\sigma} \frac{c_M^{\sigma} K_1}{1 + c_M^{\sigma} K_1} \quad (6)$$

s^{σ} : totale Konzentration der Immobilisierungsstellen
 c_{IM}^{σ} : Konzentration der immobilisierten Moleküle
 K_1 : Gleichgewichtskonstante

Tabelle 1: $(D_{exp})_{st}$ - D_{real} -Beziehungen für verschiedene Δc für den stationären Zustand. P : Porosität; b : Labyrinthfaktor ($= \sqrt{3}$)

$\Delta c =$	$(D_{exp})_{st} =$
$\Delta c_M^{\sigma_0}$	$\frac{P}{b} \cdot D_{real}$
Δc_M^{σ}	$\frac{nP}{b} \cdot D_{real}$
$\Delta c^{\sigma} = \Delta c_{IM}^{\sigma} + \Delta c_M^{\sigma}$ für $c_M^{\sigma} \rightarrow 0$	$\frac{1}{nP + s^{\sigma} K_1} \frac{nP}{b} \cdot D_{real}$

Dies zeigt deutlich, daß ein numerischer Wert für $D_{c,x}$ ohne die gleichzeitige Angabe der experimentellen Bestimmungsmethode keine Aussagekraft besitzt.

Es ist nun offensichtlich, daß die Geschwindigkeit der Diffusion umso größer sein wird, je größer D_{real} und n sein wird. Nun ist aber D_{real} einer gelösten Substanz durch ihr Molekulargewicht gegeben und kann meist nur in beschränktem Maß durch die Temperatur und die Viskosität des Lösungsmittels (z. B. des Applikationsbades) variiert werden. Weit effektiver läßt sich aber die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine Änderung von n beeinflussen.

Welche Bedeutung besitzt nun der Verteilungskoeffizient n ? Bei oberflächlicher Betrachtung ist man geneigt, in n lediglich einen Korrekturparameter zu sehen, dessen Aufgabe es ist, eventuelle Unzulänglichkeiten des einfachen Modells zu „schlucken“. n ist jedoch gemäß unserem Modell, vgl. (4), der Verteilungskoeffizient zwischen c_M^{σ} und c_M^{σ} und besitzt somit eine definierte physikalische Bedeutung. Dies schließt aber nicht aus, daß n durch die verschiedenartigsten Vorgänge beeinflusst werden kann:

- a) Besteht das Applikationsbad aus einem Lösungsmittelgemisch, so besitzt oft die Porenflüssigkeit im Vergleich zum äußeren Bad eine andere Zusammensetzung der Lösungsmittelkomponenten und damit auch andere Lösungseigenschaften (= n) gegenüber diffundierenden Reagentien.
- b) n läßt sich auch durch sogenannte spezifische Trägermoleküle vergrößern. Als bekannteste Trägermoleküle in nicht-textilen Systemen sind zweifellos das Hämoglobin als Träger des Sauerstoffs sowie Cryptate zu nennen. Es kann angenommen werden, daß auch in gewissen textilen Systemen bestimmte Carrierzusätze als spezifische Trägermoleküle wirken und damit n erhöhen. Diese Frage wurde meines Wissens noch nicht systematisch untersucht.
- c) n kann aber auch ein Maß für effektive Porosität ($nP = P_{eff}$) sein und damit Auskunft über denjenigen Anteil des Porenvolumens geben, der für den Diffusionsvorgang wirksam ist. P_{eff} ist stark von der Größe der diffundierenden Moleküle sowie von der Porengrößenverteilung im textilen Substrat abhängig. Die Änderung von n in Abhängigkeit der Molekülgröße beschreibt dann die Formselektivität des Substrats.
- d) Besitzt das Textilsubstrat funktionelle Gruppen, die die gleichen Ladungen besitzen wie das diffundierende Reagens, dann ist n kleiner als 1 und kann durch die Salzkonzentration im Applikationsbad wirksam verändert werden. Abbildung 5 zeigt das Diffusionsverhalten verschiedener Anionen durch eine partiell carboxylierte Zellophanfolie².

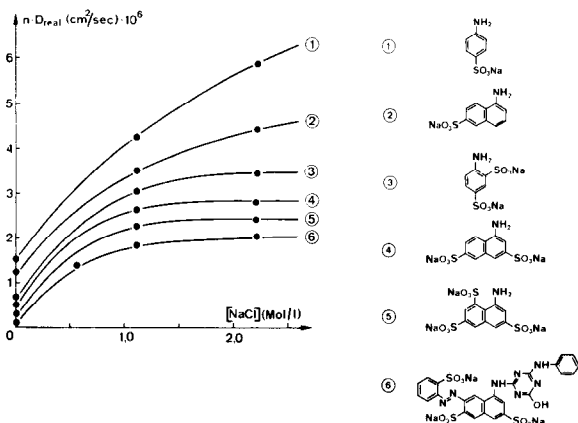


Abb. 5: Stationäre Diffusion durch eine negativ geladene Matrix (partiell carboxylierte Zellulose) bei 80° C

Diese Salzabhängigkeit von n läßt sich mit Hilfe des Oberflächenpotentials in den Poren des Substrats erklären und könnte in Zukunft eventuell dazu dienen, die Porengrößenverteilung des Textilsubstrats zu bestimmen. Diese Erklärung läßt sich durch die Tatsache stützen, daß ein Substrat ohne

Ladungen in der Matrix oder ein ungeladenes Molekül diese Abhängigkeit nicht zeigt (Abb. 6).

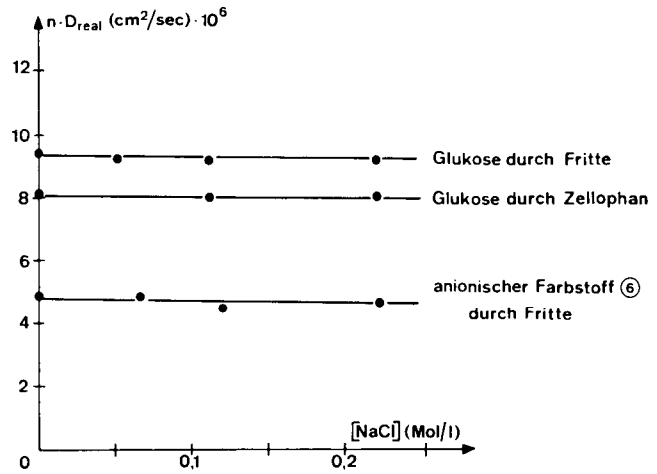


Abb. 6: Stationäre Diffusion durch eine Matrix bei 80° C

Zweifellos wäre eine experimentelle Bestimmung von n sehr verdienstvoll, nicht zuletzt wegen der hohen Aussagekraft dieser Größe. Leider ist es aber bis heute noch nicht gelungen, die mobile Konzentration in der Porenflüssigkeit direkt zu messen und daraus n zu bestimmen. Eine vielversprechende Möglichkeit, n experimentell zu bestimmen, scheint jedoch in der Auswertung von Konzentrationsprofilen zu liegen³.

Nachdem wir uns über die Diffusionsgeschwindigkeit im stationären Zustand klar geworden sind, wenden wir uns der Diffusion unter nicht stationären Bedingungen zu.

In diesen für den Textilchemiker alltäglichen Situationen ist die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und der Relaxationszeit der Diffusion unvergleichlich komplizierter als im stationären Zustand. Hier kann die Diffusion nicht erst nach der Absättigung der Immobilisierungsstellen gemessen werden, sondern muß gekoppelt mit jeder Adsorption und/oder chemischen Reaktion im Substrat analysiert werden.

In solchen nichtstationären Fällen beschreibt die 2. Ficksche Gleichung (7) die Diffusionskinetik (eindimensionale Geometrie):

$$(D_{exp})_{n.st.} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (7)$$

Der experimentelle Diffusionskoeffizient (D_{exp})_{n.st.} wird auch als scheinbarer Diffusionskoeffizient mit D_{sch} bezeichnet.

Wie bei der Auswertung unter stationären Bedingungen nach der 1. Fickschen Gleichung (4) stellt sich auch hier die Frage nach der funktionellen Beziehung zwischen D_{sch} und D_{real} in Abhängigkeit der für c gewählten Konzentration. Ist im Extremfall die Immobilisierungsreaktion viel rascher als der Diffusionsvorgang, dann kann nach P. B. Weiss⁴ D_{real} aus D_{sch} berechnet werden. In Tabelle 2 sind die Beziehungen zwischen D_{real} und D_{sch} für zwei verschiedene Möglichkeiten der Auswertung nach der 2. Fickschen Gleichung (7) zusammengestellt.

Aus Sorptionsexperimenten läßt sich D_{sch} mit Hilfe der Approximationsgleichung (8) bestimmen. Diese Beziehung gilt für den ersten Teil der Sorption, das heißt für f -Werte von 0 bis 0,5:

$$f = a (D_{sch}/L^2)^{1/2} t^{1/2} \quad (8)$$

für Zylinder: $a = 2.0$

f ist der Anteil der zur Zeit t vom Substrat aufgenommenen Menge Sorptiv relativ zu der dem Gleichgewicht entsprechenden Sorptivkonzentration nach $t \rightarrow \infty$.

Über die experimentelle Bestimmung von D_{sch} aus Konzentrationsprofilen ist verschiedentlich berichtet worden⁵ und soll hier nicht diskutiert werden.

Aus den Beziehungen in Tabelle 2 folgt auch, daß für Diffusionsprozesse, die nicht mit Immobilisierungsreaktionen gekoppelt sind, $D_{sch} = D_{real} / b$ ist (= Ficksche Diffusion).

Tabelle 2: D_{sch} - D_{real} -Beziehungen in Abhängigkeit der gewählten Konzentration c für den nichtstationären Zustand

Experimentelle Methode	$c =$	$(D_{exp})_{n.st.} = D_{sch} =$
Sorptionskinetik	\tilde{c}_m od. c_m^ϕ	$D_{real} \frac{nP}{b} \gamma \frac{c_m^\phi}{nPc_m^\phi + c_{im}^\phi}$
Konzentrationsprofile	$\tilde{c} = c_{im}^\phi + c_m^\phi$ für $c_m^\phi \rightarrow 0$	$D_{real} \frac{nP}{b} \frac{1}{nP + s^2K}$

$\gamma =$ von der funktionellen Form der Immobilisierungsreaktion abhängiger Faktor. Sein numerischer Wert liegt zwischen 1 und 1,6

Nachdem wir nun Diffusionskoeffizienten messen und somit Relaxationszeiten von Diffusionsvorgängen in Textilfasern angeben können, sind wir auch in der Lage, aus einer experimentell gemessenen Sorptionskinetik auf das Zusammenwirken von Diffusion und chemischer Reaktion (= Immobilisierung) zu schließen. Dies kann mit Hilfe eines einfachen Diffusions-Immobilisierungsmodells demonstriert werden.

5. ENTWICKLUNG EINES DIFFUSIONS-IMMOBILISIERUNGSMODELLS⁶

Ausgangspunkt bildet die 2. Ficksche Gleichung in ihrer ursprünglichen physikalischen Bedeutung als Materialbilanz - Gleichung (9):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{real}}{b} \cdot \frac{\partial c_m^\phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial c^\phi}{\partial t} \longrightarrow \frac{D_{real}}{b} \cdot \frac{\partial^2 c_m^\phi}{\partial x^2} = \frac{\partial c^\phi}{\partial t} \quad (9)$$

Die Differenz der Massenflüsse, die sich durch zwei gegenüberliegende Grenzflächen eines Volumenelements bewegen [linke Seite der Gleichung (9)], ist gleich der Substanzmenge, die sich in dieser Zeiteinheit in diesem Volumenelement angereichert hat [rechte Seite der Gleichung (9)].

Beim Massenfluß handelt es sich aber ausschließlich um die mobilen Moleküle c_m^ϕ , während der Status der angereicherten Moleküle c^ϕ nicht spezifiziert ist und die Summe von mobilen und immobilisierten Molekülen darstellt (10):

$$c^\phi = c_m^\phi + c_{im}^\phi / P \quad (10)$$

Daraus folgt

$$\frac{D_{real}}{b} \cdot \frac{\partial^2 c_m^\phi}{\partial x^2} = \frac{\partial c_m^\phi}{\partial t} + \frac{\partial c_{im}^\phi / P}{\partial t} \quad (11a)$$

Als einfachste Kinetik für eine umkehrbare Immobilisierungsreaktion nehmen wir die der isothermen Adsorption (11b):

$$\left(\frac{dc_{im}^\phi}{dt} \right)_x = k_1 \cdot c_m^\phi (s^\phi - c_{im}^\phi) - k_{-1} \cdot c_{im}^\phi \quad (11b)$$

k_1 : Geschwindigkeitskonstante der Immobilisierung
 k_{-1} : Geschwindigkeitskonstante der Mobilisierung

Wir gehen von der Annahme aus, daß diese Adsorption an einer Oberfläche mit einer endlichen Zahl von Adsorptionsstellen stattfindet, und zwar in Form einer monomolekularen Schicht. Dabei soll die freiwerdende Adsorptionsenergie an

jeder Adsorptionsstelle der Oberfläche gleich sein. Zudem sollen keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen bestehen. Selbstverständlich darf nicht vergessen werden, daß die Kinetik in der Praxis unter Umständen viel komplexer sein kann. Für die Ableitung allgemeiner Prinzipien ist das jedoch nicht entscheidend.

Die Normalisierung des Gleichungssystems (11) zeigt, daß dieses nur durch drei Parameter bestimmt ist, nämlich durch:

$$CIS = \frac{s^\phi}{Pc_m^\phi} ; K1 = \frac{b \cdot L^2 \cdot c_m^\phi}{D_{real}} \cdot k_1 ; KM1 = \frac{b \cdot L^2}{D_{real}} \cdot k_{-1}$$

$$c_m^\phi : c_m^\phi \text{ für } t \rightarrow \infty \quad c_M^\phi = n \cdot c_M^\phi$$

c_M^ϕ : konstante, mobile Badkonzentration bei $x = 0$

Die Parameter K1 und KM1 vermitteln uns die Kriterien, die uns zu entscheiden erlauben, wann unser Diffusions-Immobilisierungssystem immobilisierungs- (bzw. reaktions-), wann diffusionskontrolliert sein wird. K1 und KM1 sind nichts anderes als Verhältnisse von Relaxationszeiten:

$$K1 = \tau_D' / \tau_{im} \quad KM1 = \tau_D' / \tau_m \quad K1 + KM1 = \tau_D' / \tau_{im/m}$$

$$\tau_D = \frac{1}{b} \cdot \tau_D' = \frac{1}{b} \cdot \frac{b \cdot L^2}{D_{real}} = \text{Relaxationszeit der Diffusion}$$

$b =$ geometrischer Faktor

$$\tau_{im} = \frac{1}{k_1 \cdot c_M^\phi} = \text{Relaxationszeit der Immobilisierung}$$

$$\tau_m = \frac{1}{k_{-1}} = \text{Relaxationszeit der Mobilisierung}$$

$$\tau_{im/m} = \frac{1}{c_M^\phi \cdot k_1 + k_{-1}} = \text{Relaxationszeit des Immobilisierungs- Mobilisierungsprozesses}$$

Daß $\tau_{im/m}$ tatsächlich die Relaxationszeit des Immobilisierungs-Mobilisierungsvorgangs ist, geht auch aus der integrierten Form (12) des in Gleichung (11b) angenommenen Adsorptionsprozesses hervor.

$$c_{im}^\phi = s^\phi \cdot \frac{K_1 \cdot c_M^\phi}{1 + K_1 \cdot c_M^\phi} [1 - e^{-k_{-1} \cdot t} \cdot (K_1 \cdot c_M^\phi + 1) \cdot t] \quad (12)$$

Daraus

$$\tau_{im/m} = \frac{1}{k_{-1} (K_1 \cdot c_M^\phi + 1)} = \frac{1}{k_1 \cdot c_M^\phi + k_{-1}} \quad (13)$$

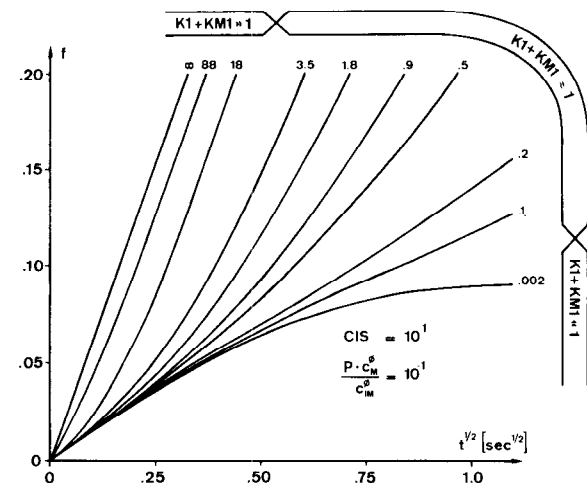


Abb. 7: Berechnete Sorptionskurven verschiedener Diffusions-Immobilisierungssysteme für $c_{im}^\phi / Pc_m^\phi = 10$ (Zylinder)

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen uns die berechneten Sorptionskurven verschiedener Diffusions-Immobilisierungssysteme für verschiedene Relaxationszeitverhältnisse $K_1 + KM_1$. In Abbildung 7 ist für den Parameter CIS der Wert 10 angenommen worden, während in Abbildung 8 dieses Verhältnis von Immobilisierungsstellen zur mobilen Konzentration im Substrat sehr klein gewählt wurde.

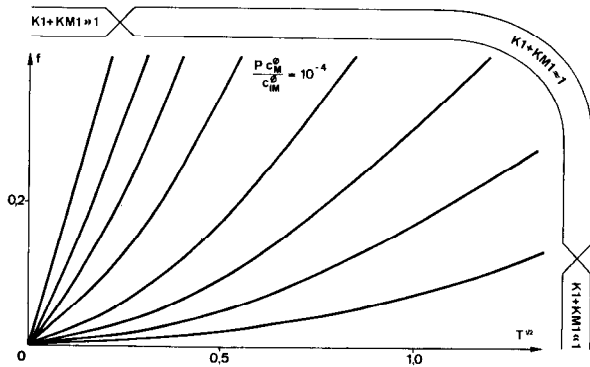


Abb. 8: Berechnete Sorptionskurven verschiedener Diffusions-Immobilisierungssysteme für $c_M^0 \gg P c_M^0$ (Zylinder)

6. KRITERIEN ZUR ABSCHÄTZUNG DES SORPTIONSVERHALTENS

Es ist wichtig, sich darüber klar zu werden, daß das Sorptionsverhalten und somit die Kopplung zwischen Diffusion und chemischer Reaktion bei textilen Veredlungsoperationen nicht von der Art der Veredlungsreaktion oder von spezifischen Textilsubstraten abhängt, sondern für ein gegebenes Konzentrationsverhältnis von Immobilisierungsstellen und mobilem Reagens einzig durch das Relaxationszeitverhältnis von Diffusion und Immobilisierung bestimmt wird. Wir besitzen also in diesem Verhältnis ein einfaches Kriterium, das uns erlaubt, ohne großen Aufwand zu entscheiden, ob und wann textile Veredlungsoperationen diffusions- oder reaktionskontrolliert sind.

Folgende drei Arten von Sorptionsverhalten, zwischen denen ein fließender Übergang besteht, lassen sich unterscheiden:

Fall 1: $K_1 + KM_1 \gg 1$

Der betrachtete Prozeß ist diffusionskontrolliert. Anstelle der kinetischen Beziehung (11b) kann der Gleichgewichtswert der Isotherme (14) in (10) eingesetzt werden. Bei einseitig verlaufenden Reaktionen ($KM_1 = 0$) ist c_{im}^0 in (10) die totale Konzentration an Reaktionsstellen.

$$(c_{im}^0)_{Gl.} = s^0 \frac{c_m^0 \cdot K_1}{1 + c_m^0 \cdot K_1} \quad (14)$$

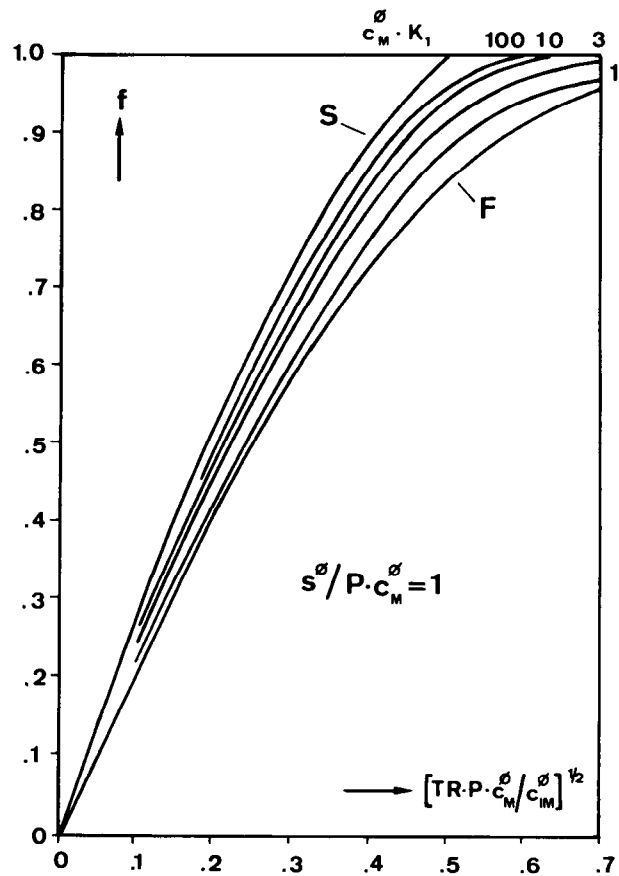
Dies führt zur Gleichung (15):

$$\frac{D_{real}}{b} \cdot \frac{\partial^2 c_m^0}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left[c_m^0 + \frac{s^0}{P} \left(\frac{c_m^0 \cdot K_1}{1 + c_m^0 \cdot K_1} \right) \right] \quad (15)$$

Durch Umformen von (15) folgt (16):

$$\frac{D_{real} / b}{1 + \frac{s^0 \cdot K_1 / P}{(1 + c_m^0 \cdot K_1)^2}} \cdot \frac{\partial^2 c_m^0}{\partial x^2} = \frac{\partial c_m^0}{\partial t} \quad (16)$$

Der Verlauf der Aufziehkurven für diese diffusionskontrollierte Sorption ist in Abbildung 9 dargestellt.



S = Schalenbau-Mechanismus
F = Ficksche Diffusion

Abb. 9: Aufziehkurven eines diffusionskontrollierten Sorptionssystems (Zylinder)⁴

Weisz und Hicks⁴ konnten zeigen, daß diese diffusionskontrollierten Sorptionsvorgänge durch zwei extreme Verhalten begrenzt sind, nämlich durch die Ficksche Diffusion F (für $P \cdot c_M^0 \gg c_{IM}^0$) und den Schalenbaumechanismus S

(für $P \cdot c_M^0 \ll c_{IM}^0$; $K_1 \rightarrow \infty$). Diese diffusionskontrollierten Sorptionskurven lassen sich für f -Werte von 0 bis 0,5 durch die Approximationsgleichung (8) auswerten.

Fall 2: $K_1 + KM_1 \sim 1$

Gilt $P \cdot c_M^0 \gg c_{IM}^0$, dann werden die Sorptionskurven durch die klassische Ficksche Diffusionskinetik beschrieben. Für den Fall $P \cdot c_M^0 \sim c_{IM}^0$ oder $P \cdot c_M^0 < c_{IM}^0$ erhalten wir einen S-förmigen Sorptionsverlauf, der in der Literatur als „Nicht-Fickscher“ Fall beschrieben wird⁷.

Fall 3: $K_1 + KM_1 \ll 1$

Auch hier gilt für $P \cdot c_M^0 \gg c_{IM}^0$ die Ficksche Diffusionskinetik, während die Sorption bei $P \cdot c_M^0 < c_{IM}^0$ allein durch die Kinetik der Immobilisierungsreaktion bestimmt wird.

Die Existenz sowie die Größe von Diffusionseffekten bei textilen Veredlungsoperationen wird somit ausschließlich durch das Kriterium $K_1 + KM_1$, dem Verhältnis der Relaxationszeiten von Diffusion und Immobilisierungsreaktion bestimmt. Im praktischen Experimentieren ist die reale Geschwindigkeit der Immobilisierung jedoch oft unbekannt und muß aus der gemessenen, durch Diffusion maskierten Geschwindigkeit bestimmt werden. Deshalb führen wir, in Anlehnung zum Vorgehen in der heterogenen Katalyse⁸, den „Diffusionsfaktor“ η ein. η ist ein Maß dafür, wie stark eine gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionseffekte maskiert ist.

Es läßt sich nun ein neues Kriterium für Diffusionseffekte definieren, das nur experimentell meßbare Größen enthält:

$$\Phi_f = \gamma \cdot \frac{L^2}{D_{sch} \cdot \tau_f} = \frac{L^2 \cdot b}{D_{real} \cdot (\tau_f)_{gem}} \cdot \frac{Pc_M^\emptyset + c_{IM}^\emptyset}{Pc_M^\emptyset} \quad (17)$$

Φ_f : experimenteller Modul, bestimmt bei der Partialsättigung f

τ_f : reale, durch Diffusion nicht maskierte Reaktionszeit der Immobilisierung bei der Partialsättigung f

$(\tau_f)_{gem}$: experimentell bestimmte Sorptionszeit bei der Partialsättigung f

Für $f = 1 - 1/e$ gilt demnach:

a) für die Gleichgewichtsreaktion (11b):

$$\Phi_{0,63} = \gamma \cdot (K1 + KM1) \cdot \frac{Pc_M^\emptyset + c_{IM}^\emptyset}{Pc_M^\emptyset} \quad (18a)$$

b) für eine einseitig verlaufende Immobilisierungsreaktion 1. Ordnung mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k:

$$\Phi_{0,63} = \gamma \cdot \frac{b \cdot L^2 \cdot k}{D_{real}} \cdot \frac{Pc_M^\emptyset + s^\emptyset}{Pc_M^\emptyset} \quad (18b)$$

Es läßt sich nun mit Hilfe des Diffusions-Immobilisierungsmodells η als Funktion von Φ_f berechnen. In den Abbildungen 10 und 11 sind diese Funktionen für zwei verschiedene $Pc_M^\emptyset / c_{IM}^\emptyset$ - und $K1/KM1$ -Verhältnisse ($K1/KM1 = c_M^\emptyset \cdot K_1$) graphisch dargestellt.

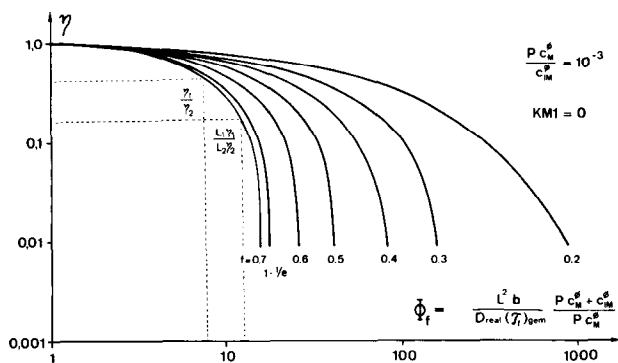


Abb. 10: η als Funktion von Φ_f

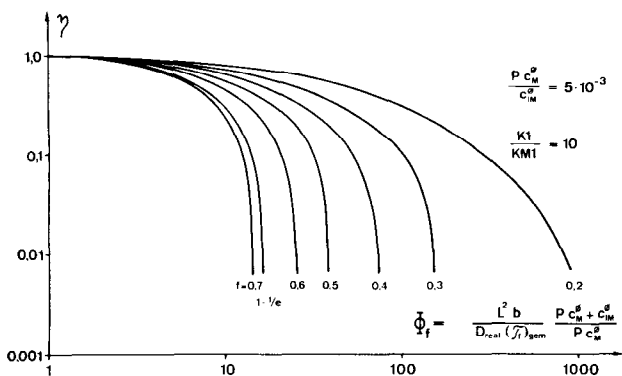


Abb. 11: η als Funktion von Φ_f

7. EXPERIMENTELLES VORGEHEN BEI DER UNTERSUCHUNG PRAKTISCHER DIFFUSIONS-IMMOBILISIERUNGSSYSTEME

Die Beweggründe zur Erforschung der Kopplung von Diffusion und chemischer Reaktion in textilen Veredlungssystemen können mannigfaltig sein:

a) Will man die Reaktionsmechanismen chemischer Veredlungsreaktionen unter Ausschaltung von Diffusionseffekten untersuchen, dann dienen die entwickelten Kriterien Φ_f bzw. $K1 + KM1$ dazu, experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen Diffusionseffekte vernachlässigt werden können. Ein charakteristisches Beispiel für solche Untersuchungen ist in der Abbildung 12 dargestellt.

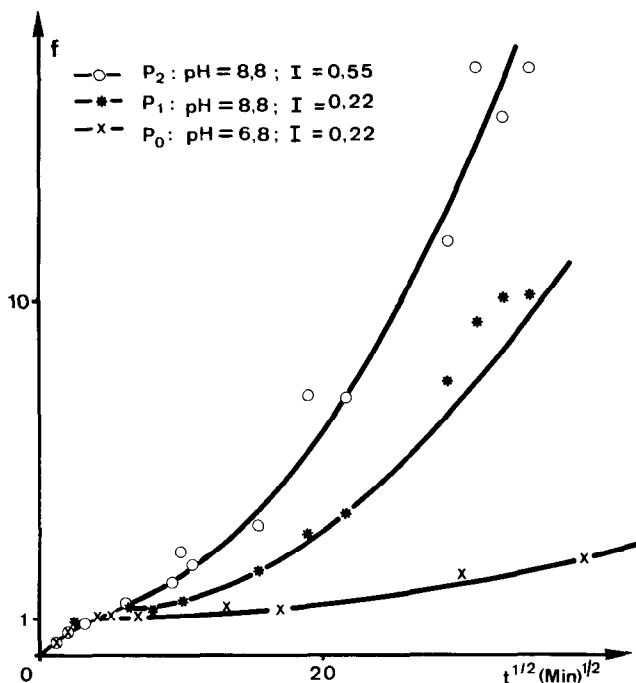


Abb. 12: Sorptionskurven eines Reaktivfarbstoffs auf Viskose

Hier wurde der Einfluß des pH-Werts sowie der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zwischen einem Reaktivfarbstoff und Viskosefasern untersucht. Da wir nun wissen (Abb. 5), daß eine Änderung der negativen Ladung des Substrats (durch pH-Variation) sowie eine Änderung der Ionenstärke auch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen kann, müssen die experimentellen Reaktionsbedingungen (L des Substrats c_M^\emptyset , etc.) so gewählt werden, daß die Diffusion viel rascher ist als die chemische Reaktion und damit in der Interpretation der gemessenen Kinetik vernachlässigt werden kann.

b) Ist eine Ausschaltung von Diffusionseffekten experimentell nicht möglich, muß versucht werden, aus den experimentell gemessenen, durch Diffusion maskierten Geschwindigkeiten die reale Kinetik der Immobilisierung zu bestimmen.

So kann zum Beispiel durch Variation der Dicke des Substrats unter sonst gleichbleibenden experimentellen Bedingungen η und somit die reale Kinetik der Immobilisierung bestimmt werden. In Abbildung 10 ist dieses Vorgehen skizziert: Durch zwei Versuche mit den Substratdimensionen L_1 und L_2 wird auf der Abszisse durch das Verhältnis $L_1^2 \eta_1 / L_2^2 \eta_2$ und auf der Ordinate durch das Verhältnis η_1 / η_2 ein bestimmter Längenabschnitt festgelegt. Das sich daraus ergebende Dreieck wird dann an die Kurve η vs. Φ angeglichen.

Ein interessantes und aktuelles Beispiel aus diesem Problemkreis stellt die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Lochwanderung in Polymermassen dar. Mit Hilfe unseres Modells kann das Färben von Polymerfasern als Kombination von Porendiffusion und Immobilisierung mittels Lochwanderung dargestellt werden (Abb. 13).

Experimentelle Resultate in Abbildung 14 zeigen, daß das Sorptionsverhalten und somit auch das Relaxationszeitverhältnis von Porendiffusion und Lochwanderung nicht nur durch Variation des Längenparameters (Garn \rightarrow Einzel-faser), sondern auch durch Änderung von c_M^\emptyset beeinflusst

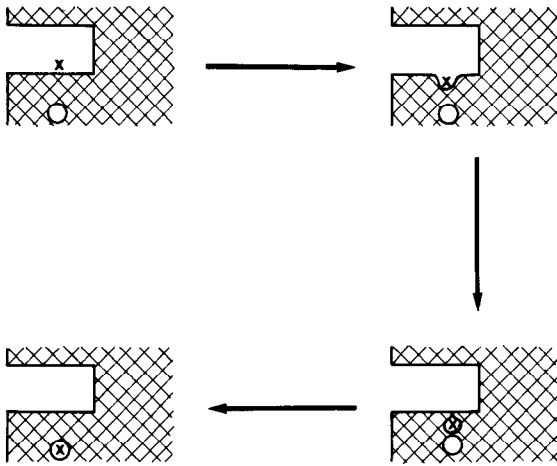


Abb. 13: Schematische Darstellung des Immobilisierungsvorgangs in Polymermassen:
X: Farbstoff; O: Immobilisierungsstellen

werden kann. Dies läßt den Schluß zu, daß die Lochwanderung eine Funktion von c_M ist. Durch weitere gezielte Experimente dieser Art erhoffen wir uns genaueren Aufschluß über die Kinetik der Lochwanderung.

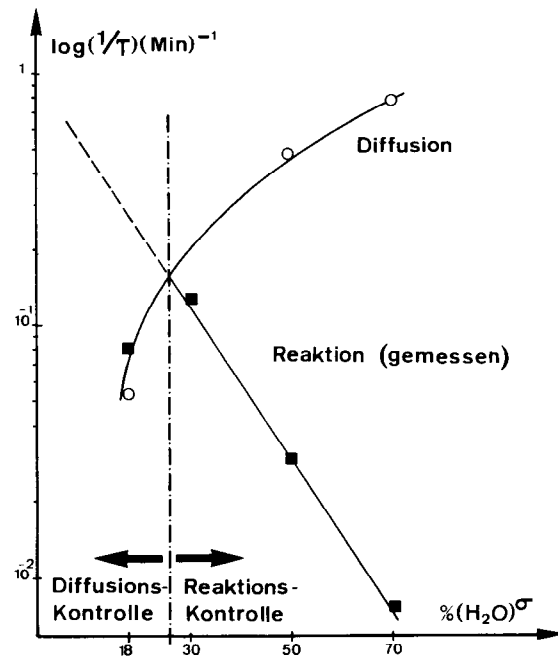


Abb. 15: Diffusions- und reaktionskontrollierte Bereiche bei der Formaldehydvernetzung von Viskose¹¹

Ich hoffe, daß ich Ihnen in dieser Übersicht zeigen konnte, daß die Untersuchungen von Diffusionseffekten bei Vernetzungsoperationen für den Textilchemiker zur Routine geworden sind.

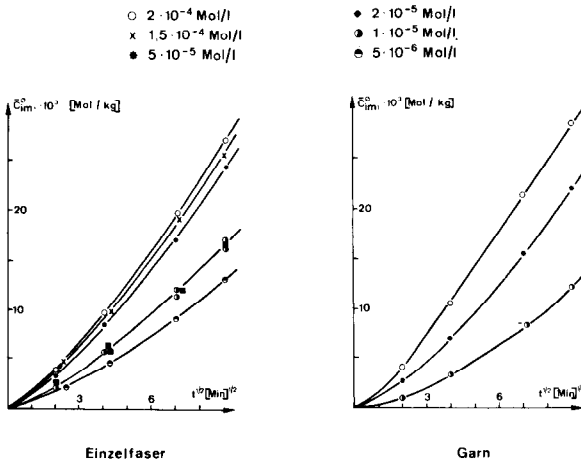


Abb. 14: Sorptionskurven eines kationischen Farbstoffs auf Polyacrylnitril (Crylor 50)⁹

c) Oft interessiert aber in der Praxis nicht direkt der Reaktionsmechanismus der Veredlungsreaktion, sondern die Eigenschaften des veredelten Substrats. Diese Eigenschaften können verschieden sein, je nachdem, ob die Veredlung diffusions- oder immobilisierungskontrolliert durchgeführt wird.

In Abbildung 15 sind die Verhältnisse bei der Formaldehydvernetzung von Viskose dargestellt. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Relaxationszeiten der Diffusion und der Vernetzungsreaktion mit Formaldehyd zeigt, daß Vernetzungen bei Wasserkonzentrationen im Vernetzbad unterhalb von ca. 20% diffusionskontrolliert ablaufen. Zollinger¹⁰ konnte früher zeigen, daß die Kettenlänge der Vernetzungsbrücken bei Wassergehalten von weniger als 15% kleiner sind als bei hohen Wassergehalten. Versuche, die mit variierbarem Substradradius L unter sonst konstanten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, können darüber Aufschluß geben, ob diese kürzeren Kettenlängen durch die diffusionskontrollierten Vernetzungsbedingungen hervorgerufen werden oder ob sie durch eine andere Variation im Vernetzungssystem – wie beispielsweise die Änderung des Wassergehalts – bedingt ist. Die Änderung der Relaxationszeiten des Diffusionsvorgangs mit variierendem Wassergehalt ist die Folge der Viskositätsänderung des Vernetzungsbades¹².

Literatur:

- 1) J. J. Willard, G. C. Tesoro & E. I. Valko: Text. Res. J. **39**, 417 (1969); P. Meier: Dissertation ETH-Zürich (1969); C. J. Gogek & E. I. Valko: Textilveredlung **2**, 423 (1967); P. S. Rowland, M. L. Rollins & I. V. de Gruy: J. Appl. Polymer Sci. **10**, 1763 (1966); Franz. Pat. 1 478 856, Raduner & Co., Horn, Schweiz (1965); W. N. Berard, E. K. Leonard & W. A. Reeves: Am. Dyest. Rep. **50**, 627 (1961); Fr. Weiss: Melliland Textilber. **45**, 1244 (1964); M. Kato: Bull. Text. Res. Inst. (Japan), **70**, 34 (1964)
- 2) T. Hori & P. Rys: ETH-Zürich, 1972; nicht publiziert
- 3) P. Rys & H. Zollinger: Leitfaden der Farbstoffchemie; Verlag Chemie, Weinheim 1970; B. P. Weisz: Dissertation ETH-Zürich, 1966
- 4) P. B. Weisz et al.: Trans Faraday Soc. **63**, 1801 (1967); **63**, 1807 (1967); **63**, 1815 (1967); **64**, 1693 (1968); Melliland Textilber. **48**, 70 (1967)
- 5) M. Sekido, T. Iijima & A. Takahashi: Keggo Kagaku Zasshi **68**, 524 (1965)
- 6) R. J. Ott: Dissertation ETH-Zürich (1971)
- 7) J. H. Petropoulos & P. P. Roussis: J. chem. Physics **47**, 1491 (1967); **48**, 4619 (1968); **50**, 3951 (1969)
- 8) P. B. Weisz & C. D. Prater: Adv. in Catalysis **6**, 143 (1954); C. N. Satterfield & T. K. Sherwood: The Role of Diffusion in Catalysis; N. Y. 1963
- 9) P. Rys & R. Orwell: ETH-Zürich (1969), nicht publiziert
- 10) H. Zollinger et al.: Textile Chem. and Colorist **2**, 391 (1970)
- 11) O. Annen, H. K. Rouette, P. Rys & H. Zollinger: Textilveredlung (1972), im Druck
- 12) P. Rys & S. Unger: Textilveredlung (1972), in Vorbereitung

Diskussion

Albrecht: Sie haben uns zunächst über eine Modellvorstellung berichtet und durch Übertragung dieser in die Praxis zu ihrer praktischen Anwendung geführt. Ich könnte mir vorstellen, daß sich gerade dazu eine Reihe weiterer Fragen ergeben.

Sie haben uns ziemlich am Ende Ihres Vortrages ein Bild über die Vernetzung mit Formaldehyd in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration gezeigt. Ist damit eine Quellungsreduzierung zu verstehen, die in der weiteren Folge natürlich auch die Diffusion beeinflusst?

Rys: In dem letzten Bild haben Sie gesehen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt abhängt, das heißt, sie nimmt mit steigendem Wassergehalt zu. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Viskosität des Vernetzbad und damit auch der Porenflüssigkeit. Die Porosität hingegen ändert sich nicht sehr stark: Bei 70% und bei 20% Wassergehalt unterscheidet sich die Porosität höchstens um einen Faktor von 1,5, was lediglich zu einer 50%igen Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit führen würde. Die Viskositätsänderung im Vernetzbad beschleunigt dagegen die Diffusion um den Faktor 10.

Harms: Haben Sie diese Formaldehydreaktion an getrockneten Fasern, die nachträglich in Wasser eingebracht wurden, ausgeführt, oder handelt es sich dabei um noch nicht getrocknete Fasern, also um hochgequollene, im Viskoseprozeß entstandene Fasern? Da bestehen doch sicher erhebliche Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit wie auch in den anderen Reaktionen.

Rys: Die Untersuchungen, auf die ich mich in dem letzten Bild bezogen habe, wurden an Fasern durchgeführt, die vorerst in einem Vernetzbad ohne Formaldehyd bis zum Gleichgewichtswert gequollen wurden. Der Formaldehyd wurde erst nach abgeschlossener Quellung in das Vernetzbad zugegeben. Wir haben aber auch jenen Fall untersucht, bei dem getrocknete Fasern direkt in das Vernetzbad eingebracht wurden. Hier ist die Situation komplizierter, denn die Geschwindigkeit der Vernetzung kann vor allem bei tiefem Wassergehalt die Geschwindigkeit der Quellung wesentlich maskieren.

Orth: Unsere synthetischen Polymeren sind ja im weitesten Sinn Zweiphasensysteme. Würde nun die Berücksichtigung von amorpher und kristalliner Phase den Fickschen Mechanismus, wie Sie ihn eben zumindest in modifizierter Form beschrieben haben, unnötig komplizieren, das heißt, liegen wir da über dem Pauling-Punkt oder darunter?

Rys: Sie können bei der allgemeinsten Formulierung des Modells – wenn ich hier an Abbildung 13 denke – den Aufziehprozeß schematisch als eine Überlagerung von Porendiffusion und einer Diffusion durch die Polymermasse in der Art einer Lochwanderung betrachten. Ist die Porosität nun vernachlässigbar klein, werden Sie praktisch nur den Immobilisierungsvorgang messen, das heißt die Lochwanderung. Dieser Vorgang ist jedoch enorm kompliziert, handelt es sich doch hier wahrscheinlich um einen kooperativen Diffusionsvorgang. Es wäre sehr interessant, die Kinetik dieses Immobilisierungsvorgangs zu untersuchen. Dies kann jedoch nur geschehen, wenn es gelingt, die überlagerte Porendiffusion quantitativ zu erfassen.

Beckmann: Sie haben angedeutet, daß Sie bei Polyester im allgemeinen eine Diffusion durch die Polymermasse annehmen. Ich glaube, dies ist entgegen der Annahme von Professor Zollinger, die er vor einigen Jahren in Baden-Baden, als er über die Arbeiten von Weisz berichtet hatte, darlegte. Haben Sie in diesem Zusammenhang eine ganz klare Klassifizierung zwischen Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril und Zellulose, oder ist das noch nicht so weit?

Rys: Zu Ihrer Frage, Herr Dr. Beckmann, gibt es keine „Entweder-oder“-Antwort, ich würde vielmehr meinen, daß der Massentransport in Polyamid, Polyacrylnitril und Polyester als eine Überlagerung zweier Vorgänge aufzufassen ist, wie ich dies eben geschildert habe. Der Anteil, der an sich raschen Porendiffusion kann nun durch eine Verminderung der Poren so stark herabgesetzt werden, daß der Massentransport zur Hauptsache durch die Polymermasse stattfinden muß. Welcher dieser Transportmechanismen in einer bestimmten Faser vorwiegt, wird nicht zuletzt auch von der Vorgeschichte sowie von den zahlreichen Spezifikationen dieser Faser, wie zum Beispiel der Faserdicke, abhängen.

Pajgr: Ist es möglich, Ihre Resultate auch auf Färbvorgänge mit Dispersionsfarbstoffen der Reihe S und der Reihe E bei Polyesterfasern zu übertragen? Könnte man damit die Unterschiede in den Aufzieheffekten, beispielsweise der Aufziehgeschwindigkeit, dieser zwei Gruppen von Dispersionsfarbstoffen erklären?

Rys: Im Zuge unseres Projekts werden wir versuchen herauszufinden, inwieweit sich Färben von Polyester mit diesem einfachen Modell rationalisieren läßt.

Albrecht: Sie haben auch einige Aussagen über den Verteilungskoeffizienten n in Abhängigkeit vom Salzgehalt gemacht. Wird nicht auch durch den Salzgehalt das, was diffundieren soll, in seiner Teilchengröße beeinflusst? Und wie kann das unser Bild verfälschen?

Rys: Dies ist in diesem Zusammenhang eine sehr interessante Frage. Durch die Änderung der Salzkonzentration können unsere Moleküle eine größere oder eine kleinere Solvathülle aufbauen, wodurch die Teilchengröße verändert wird. Bei großen Molekülen, wie es die Farbstoffmoleküle oder Naphthalin- bzw. Naphthalinsulfosäurederivate sind, wird sich aber die relative Teilchengröße wenig ändern.

Albrecht: Da brauchen wir also die Farbstoffhersteller nicht dazu nötigen, auch einmal Messungen über die Teilchengröße in Abhängigkeit von bestimmten Färbebedingungen zu erstellen?

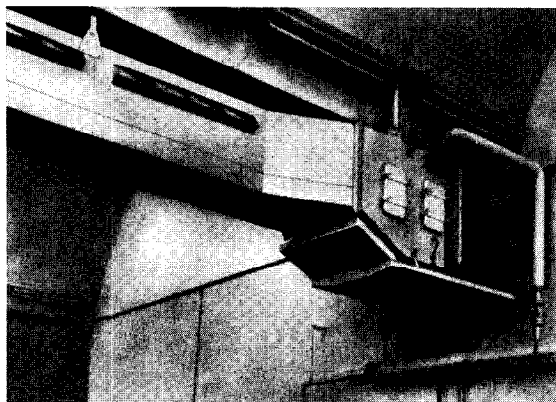
Rys: Wenn Sie mit Ihrer Frage über die Teilchengröße an die Assoziante von Farbstoffmolekülen denken, dann muß ich Ihnen recht geben. Die gesamte Problematik wird um eine Größenordnung komplizierter, sobald Assoziante vorliegen.

Wir haben daher auch unsere Versuche bei 80° C durchgeführt, wo die Assoziation durchaus ausgeschlossen ist. Sicher werden wir auch einmal bei tieferen Temperaturen messen und versuchen, die Diffusion von Assoziaten zu erfassen. Wenn eine günstige Porenverteilung, das heißt genügend große Poren vorliegen, dann sollte praktisch kein Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit feststellbar sein. Ist jedoch Formselektivität vorhanden, dann wird sich der Verteilungskoeffizient n und damit auch die effektive Porosität mit zunehmendem Assoziationsgrad ändern.

Albrecht: Wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse von einer Fasersubstanz auf die anderen ohne Berücksichtigung des Zeta-Potentials möglich sein, oder muß diese dann auch noch berücksichtigt werden?

Rys: Diese Frage wird zur Zeit von uns näher untersucht.

Albrecht: Wir wünschen den Herren in Zürich einen guten Erfolg für die Fortsetzung ihrer Arbeiten, denn gerade auf diesem Gebiet dürfte in der Zukunft noch einiges zu erwarten sein.



Übersättigungsklimaanlagen, System KLIMON, für höchste relative Luftfeuchtigkeit

KLIMA- und Lüftungsanlagen für alle Anforderungen (EDV-Räume, Laboratorien, Großküchen usw.)



ING. R. HIEBEL

KOMMANDITGESELLSCHAFT FÜR HYDRO- UND KLIMATECHNIK

1140 WIEN, LINZER STRASSE 221

Telefon 94 21 06

Zur Bedeutung der physikalisch-chemischen Oberflächenparameter von Chemiefaserstoffen für deren Färbe-, Veredlungs- und Gebrauchseigenschaften

Prof. Dr. Wolfgang Bobeth und Dr. Hans-Jörg Jacobasch

Institut für Technologie der Fasern der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Dresden

Bedingt durch die relativ große spezifische Oberfläche werden zahlreiche Eigenschaften der Faserstoffe maßgeblich durch die an ihrer Oberfläche wirkenden Kräfte bzw. durch die Verteilung elektrischer Ladungen bestimmt. Dies trifft auf Vorgänge in wässriger Flotte – also auf Färbe-, Veredlungs- und Waschvorgänge – ebenso zu wie auf das Verhalten im trockenen Zustand, das heißt auf das Reib-, Haft- und Anschmutzungsverhalten. Die hierbei geltenden grundlegenden Gesetzmäßigkeiten werden erläutert.

Due to the relatively large specific surface, a number of fibre properties are largely determined by the surface forces and the distribution of electric loads. This applies to processes in thin liquor – such as dye-finishing and wash-procedures – as well as to the performance in dry condition i. e. especially to abrasion, adhesion and soiling. The basic mathematical interrelationship of this will be explained in this paper.

EINLEITUNG

Die Verbesserung des Verarbeitungs- und Gebrauchsverhaltens von Werkstoffen erfordert heute in beträchtlichem Ausmaß die Vertiefung der Kenntnisse über die Wechselbeziehung zwischen deren Mikro- und Makrostruktur einerseits und den technologischen Eigenschaften andererseits. Dies gilt gleichermaßen für die textilen Faserstoffe. Da sich diese durch eine relativ große spezifische Oberfläche auszeichnen, kommt ihrem Oberflächenverhalten eine vielseitige Bedeutung zu. Neben Oberflächengröße, Oberflächenhärte und Oberflächenmorphologie interessieren besonders die physikalisch-chemischen und chemischen Parameter, das heißt die Wechselwirkungskräfte zwischen Faserstoffen untereinander sowie zwischen Faserstoffen und beliebigen Substanzen. Diese Parameter, die der Gegenstand meiner Ausführungen sein werden, sind insbesondere für das Färben, Veredeln, Anschmutzen und Waschen sowie für das Haft- und Reibverhalten der Faserstoffe von praktischer Bedeutung.

DAS FÄRBE- UND VEREDLUNGSVERHALTEN

Zunächst möchte ich unter diesem Blickwinkel auf das Färbe- und Veredlungsverhalten der Chemiefaserstoffe eingehen, wobei die Eigenschaften der hydrophoben synthetischen Faserstoffe besonders berücksichtigt werden sollen. In Tabelle 1 sind die an Phasengrenzen auftretenden Wechselwirkungen zusammengestellt, die sich hinsichtlich ihrer Energiegröße beträchtlich unterscheiden können. Während die nativen Faserstoffe sämtliche der angeführten Bindungsarten aufweisen können, sind an den hydrophoben synthetischen Faserstoffen, die sich im Kontakt mit wässrigen Lösungen befinden, vorwiegend nur van der Waals'sche und elektrostatische Wechselwirkung möglich.

Tabelle 1: Wechselwirkungsarten und -energien an Phasengrenzen [1]

Wechselwirkungsart	Wechselwirkungsenergie [kcal/Mol]
kovalente chemische Bindung	15–170
Wasserstoffbrückenbindung	10– 12
elektrostatische Wechselwirkung	140–250
van der Waals'sche Wechselwirkung	bis 10

Unter der van der Waals'schen Wechselwirkung verstehen wir bekanntlich die durch permanente Dipole an der Faseroberfläche sowie durch Dispersionskräfte auch unpolare Faserstoffmoleküle verursachte Anziehung von Ionen, von polaren und unpolaren Molekülen sowie von kolloiden Teilchen.

Die elektrostatischen Kräfte an wenig polaren hydrophoben Faseroberflächen, die sich im Kontakt mit wässrigen Lösungen befinden, sind primär ebenfalls durch die van der Waals'schen Kräfte bedingt. Diese von der Faserstoffoberfläche ausgehenden van der Waals'schen Kräfte führen in wässrigen Lösungen zu einer bevorzugten Adsorption leicht polarisierbarer Anionen, wodurch ein Überschuß negativer Ladungen an der Grenz-

fläche Faserstoff/wässrige Lösung entsteht. Die negativen Überschußladungen werden durch Kationen kompensiert, die sich teils starr, teils durch die Wärmebewegung bedingt – in diffuser Schicht gegenüber den adsorbierten Anionen befinden (Abb.1).

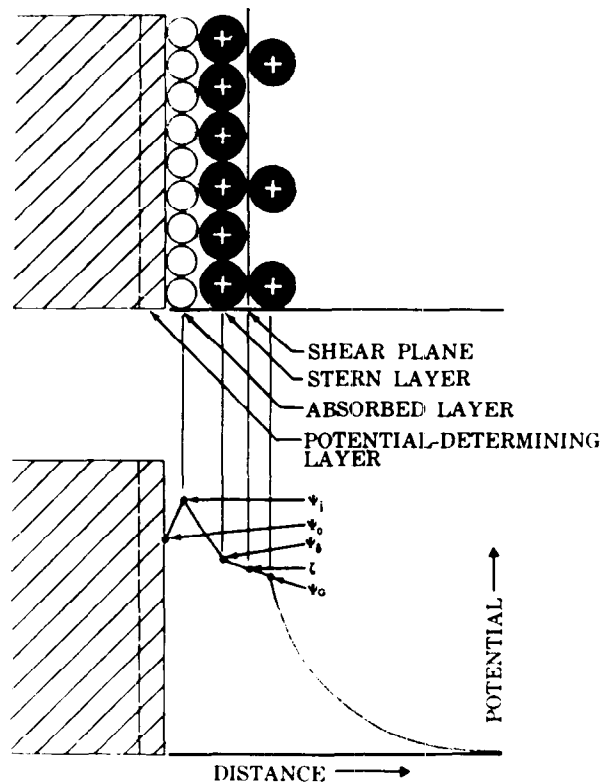


Abb. 1: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht [2]

Da an der Grenze „starre-diffuse Doppelschicht“ nicht alle negativen Ladungen kompensiert sind, existiert hier eine Potentialdifferenz gegenüber dem Inneren der Lösung. Diese Potentialdifferenz, die annähernd durch elektroosmotische Messungen oder Messungen des Strömungspotentials bestimmt werden kann, wird als elektrokinetisches oder Zeta-Potential definiert. Das Zeta-Potential hydrophober Faserstoffe beträgt in destilliertem Wasser ca. – 40 bis – 80 mV, an hydrophilen Faserstoffen dagegen nur – 20 bis – 30 mV.

Unter der in der Praxis allerdings meist nicht anzutreffenden Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen hydrophoben Faserstoffen und gelösten oder dispergierten Farbstoffteilchen nur durch van der Waals'sche und elektrostatische Kräfte verursacht wird, sind die für lyophobe Kolloide geltenden Gesetzmäßigkeiten auf diese Färbesysteme anwendbar (vgl. [3]). Das bedeutet, daß die zwischen Faserstoffober-

fläche und Farbstoffteilchen auftretende Wechselwirkungsenergie gleich der Summe aus van der Waals'scher und elektrischer Wechselwirkungsenergie ist. Während die van der Waals'schen Kräfte im allgemeinen zu einer Anziehung führen, kann durch die elektrischen Kräfte je nach Ladungsvorzeichen der Partner eine Anziehung oder eine Abstoßung verursacht werden. Durch beide Wechselwirkungskomponenten werden sowohl die Kinetik als auch der Gleichgewichtswert der Farbstoffaufnahme beeinflusst. Die Kenntnis beider Größen ist also von ausschlaggebender Bedeutung für die wissenschaftliche Durchdringung des Färb- wie des Veredlungsvorganges synthetischer Faserstoffe.

Der Einfluß der elektrischen Wechselwirkung auf den Färbvorgang ist bisher von verschiedenen Autoren durch Messungen des Zeta-Potentials von Faserstoffen in Farbstofflösungen untersucht worden. So wurden von Glenz und Beckmann [4] Messungen des Zeta-Potentials von Polyacrylnitrilfasern in Lösungen basischer Farbstoffe unterschiedlichen Salzgehaltes in Beziehung zum Aufziehen dieser Farbstoffe gesetzt. Ähnliche Untersuchungen wurden u. a. von Suzawa [5] am System Polyesterfaser/Dispersionsfarbstoffflotte und von Androssov [6] am System Polyamidfaser/Säurefarbstoffflotte durchgeführt.

Diese Messungen, die stellvertretend für praktisch an allen Faserstoffen und Farbstoffsystemen durchgeführten Untersuchungen stehen sollen, sagen aus, daß ein hohes negatives Zeta-Potential die Annäherung von negativ geladenen Farbstoffteilchen erschwert und die Annäherung von Farbstoffkationen begünstigt. Der Einfluß von Elektrolytzusätzen zum Färbbad auf das Aufziehen der Farbstoffe wurde von den genannten Autoren durch eine Änderung des elektrokinetischen Potentials der Faserstoffe erklärt.

In Abbildung 2 ist der Einfluß verschiedenwertiger Salze unterschiedlicher Konzentrationen auf das Zeta-Potential von Faserstoffen dargestellt [7]. Danach führen 1-1-wertige Salze wie NaCl bei Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} n zu einem Maximalwert des Zeta-Potentials. 2- und 3wertige Kationen wie Mg^{++} - oder Al^{+++} -Ionen erniedrigen dagegen das Zeta-

Potential, und 4wertige Kationen, z. B. Zr^{4+} -Ionen, ergeben bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen eine Ladungsumkehr. Zum Einfluß der Anionen ist zu bemerken, daß bei gleichem Kation mehrwertige Anionen zu negativeren Werten des Zeta-Potentials führen als einwertige Anionen.

Bei den Zeta-Potentialmessungen der bereits zitierten Autoren an Faserstoffen in Farbstofflösungen wurden lediglich Aussagen über die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Faserstoffoberfläche und den Farbstoffteilchen, aber nicht über die van der Waals'sche Anziehung erhalten. Aussagen hierüber sind mit Hilfe der Zeta-Potentialmessungen möglich, wobei wir uns die eingangs erwähnte Tatsache zunutze machen, daß auch die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht primär durch van der Waals'sche Kräfte zwischen Faserstoffoberfläche und Ionen in wäßriger Lösung bedingt ist. Nach Otto Stern [8], der 1924 ein bis heute noch nicht wesentlich verbessertes Modell der elektrochemischen Doppelschicht aufstellte, besteht der in Tabelle 2 dargestellte Zusammenhang zwischen dem Adsorptionspotential 1-1-wertiger Elektrolyte und dem Zeta-Potential.

Tabelle 2: Zusammenhänge zwischen Adsorptionspotentialen von Anionen, Kationen und dem Zeta-Potential nach Stern [8]

$\Phi_- + \Phi_+ = 2 RT \ln c_{max} = Q$
$\Phi_- - \Phi_+ = 2 F \zeta_{max}$
Φ_- bzw. $\Phi_+ =$ Adsorptionspotentiale des Anions bzw. des Kations
R = Gaskonstante
T = absolute Temperatur
Q = molare Adsorptionswärme
F = Faradaysche Konstante
ζ_{max} = Maximalwert des Zeta-Potentials bei der Konzentration c_{max}

Da die Adsorptionspotentiale für Anionen und Kationen ein Ausdruck für die an der Faserstoffoberfläche wirkenden van der Waals'schen Kräfte sind, kann man also durch die Bestimmung von ζ_{max} und c_{max} in Lösungen 1-1-wertiger Elektrolyte, z. B. KCl, nicht nur die Wechselwirkungsenergie gegenüber Ionen, sondern auch gegenüber beliebigen Substanzen charakterisieren.

Weiterhin ist $\Phi_- \gg \Phi_+$, so daß sowohl durch die Bestimmung von c_{max} als auch von ζ_{max} Aussagen über das Sorptionsverhalten von Faserstoffen zu erhalten sind. ζ_{max} und c_{max} können durch Zeta-Potentialmessungen, z. B. in KCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, bestimmt werden. Gemäß Abbildung 2 wird für Lösungen 1-1-wertiger Elektrolyte ein parabelähnlicher Kurvenverlauf erhalten. Der Ordinatenwert des negativen Maximums stellt ζ_{max} dar, und der zugehörige Abszissenwert wurde von Stern mit c_{max} bezeichnet. Die an der Faserstoffoberfläche wirkenden van der Waals'schen Kräfte sind also umso größer, je höher ζ_{max} und umso kleiner c_{max} ist.

Es war möglich, an unterschiedlich fixierten Polyesterfasern die Anwendbarkeit der Sternschen Gleichungen für die Untersuchung von Färbvorgängen zu bestätigen. Bekanntlich durchlaufen nach Arbeiten verschiedener Autoren [9, 10, 11, 12], u. a. von G. v. Hornuff und H. Grimm, die Farbstoffaufnahme und die Jodsorption in Abhängigkeit von der Fixiertemperatur bei Polyesterfasern ein Minimum. Bestimmt man hierzu das maximale Zeta-Potential in KCl-Lösungen, so erhält man etwa den gleichen Kurvenverlauf (Abb. 3).

Hingegen steigt der röntgenographisch ermittelte Ordnungsgrad ohne Minimum mit der Fixiertemperatur an. Dies bedeutet, daß die Farbstoffaufnahme nicht nur durch die Zugänglichkeit des Faserstoffinneren für die Farbstoffmoleküle, sondern in hohem Maße durch die Sorptionskräfte an der Faser-

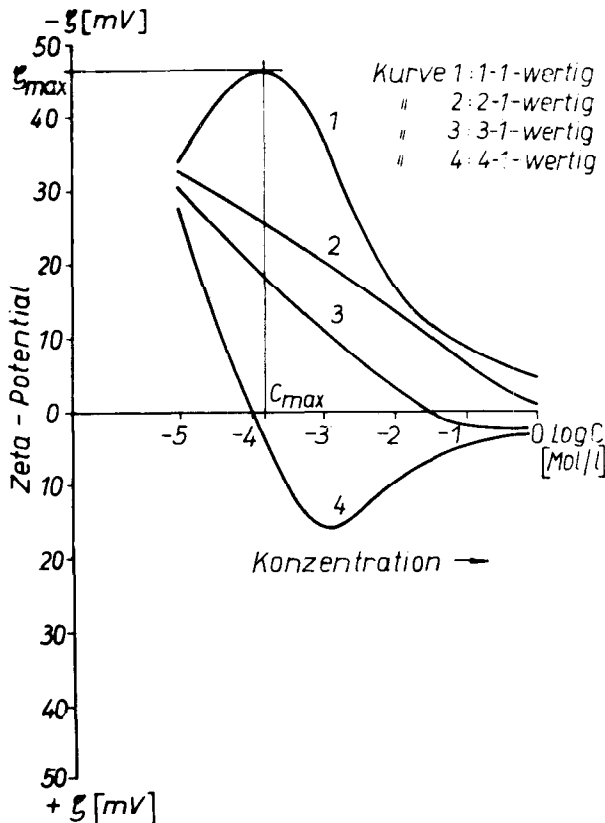


Abb. 2: ζ -C-Funktion in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations

stoffoberfläche bzw. im Faserstoffinneren bedingt ist. Die Messungen zeigen, daß die Oberflächenparameter nicht nur für die Färbekinetik, sondern auch für die Farbstoffaufnahme im Gleichgewichtszustand von großer Bedeutung sind. Sie zeigen aber auch, daß die Oberflächenparameter außer von der chemischen Konstitution auch von der physikalischen Behandlung der Faserstoffe abhängen.

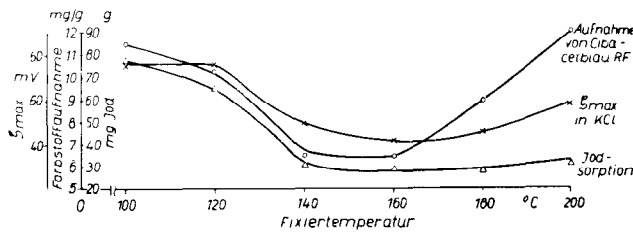


Abb. 3: Farbstoffaufnahme, Jodsorption und maximales Zeta-Potential an Grisuten®-Fasern in Abhängigkeit von der Fixiertemperatur

Die für die Farbstoffadsorption gültigen Gesetzmäßigkeiten können sinngemäß auch für die Wechselwirkung zwischen Faserstoffen und Textilhilfsmitteln benutzt werden. Die Wechselwirkung zwischen hydrophoben Faserstoffen und Textilhilfsmitteln ist vorwiegend auf die Faserstoffoberfläche beschränkt und wird ebenfalls durch elektrostatische und van der Waals'sche Kräfte verursacht. Am Beispiel der meßtechnisch günstig verwendbaren Alkylpyridiniumsalze wurde versucht, den Mechanismus der Bindung Faserstoff – kationaktives Tensid – zu erfassen. In diesem Zusammenhang wurden der Einfluß der Tensidkettenlänge und der Temperatur auf die Adsorption sowie der Zusammenhang zwischen der Höhe der Faserstoffaufladung und der adsorbierten Tensidmenge untersucht. Die Messungen erfolgten in Konzentrationsbereichen, die eine monomolekulare Bedeckung der Faserstoffe mit Tensidmolekülen erwarten ließen; das sind Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-4} Mol/l.

Zur quantitativen Bestimmung der adsorbierten Tensidmenge, die in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-6} Mol pro g Faserstoff liegt, wurde die Wechselstrompolarographie verwendet.

Folgende Ergebnisse sind hier von Interesse:

1. Die adsorbierte Menge des Kationtensids ist der negativen Ladung der Faserstoffe, also dem Zeta-Potential, proportional. Durch Salzzusätze zur Adsorptionslösung, die gemäß Abbildung 2 das Zeta-Potential verändern, wird die Adsorption der Tenside beeinflusst. So wird durch Zirkonsalze, die zu einer Umladung der Faserstoffe führen, die Adsorption der Alkylpyridiniumsalze stark zurückgedrängt. Ähnlich wie durch Salzzusätze läßt sich die Adsorption der Kationtenside durch den pH-Wert der Adsorptionslösung beeinflussen. Ein Säurezusatz erniedrigt das negative Zeta-Potential und damit die Adsorption; dagegen wird im alkalischen Bereich ein höheres negatives Zeta-Potential und damit höhere Adsorption von Kationtensiden als in neutralen Lösungen erreicht.
2. Die adsorbierte Tensidmenge wird aber nicht nur durch die Ladung von Tensid und Faserstoff bedingt, sondern auch durch die Eigenschaften des Alkylrestes im Tensidmolekül. So nimmt die adsorbierte Menge von Alkylpyridiniumhalogeniden mit steigender Kettenlänge des Tensids zu. Dies ist so zu erklären, daß die van der Waals'sche Wechselwirkung zwischen den Alkylresten mit steigender Kettenlänge zunimmt, so daß die Beweglichkeit der elektrostatisch gebundenen Tensidionen in gleichem Maße abnimmt. Im Gegensatz zu elektrostatisch gebundenen Kationtensiden ist die Bindung von Aniontensiden, elektrisch neutralen Textilhilfsmitteln und sonstigen Auflagen an unpolare hydrophobe Faserstoffe nur durch van der Waals'sche Kräfte möglich. Die geringere Bindungsenergie erklärt die bekannte fehlende Permanenz derartiger Apparaturen.

Es sei hier noch auf einen interessanten Kurvenverlauf an Polyacrylnitril-Fasern in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 4) bei der Adsorption von Hexadecylpyridiniumchlorid eingegangen. Es zeigt sich, daß unterhalb des Glasumwand-

lungspunktes die Tensidadsorption unabhängig von der Temperatur ist. Oberhalb des Umwandlungspunktes steigt sie dagegen mit der Temperatur stark an. Dieser beträchtliche Anstieg der Tensidadsorption am Glasumwandlungspunkt resultiert aus der Diffusion der Tensidmoleküle in das Faserstoffinnere. Mit Hilfe derartiger Adsorptionsmessungen ist es sehr gut möglich, den Glasumwandlungspunkt von Polyacrylnitrilfasern zu erfassen. Diese Methode ist im Vergleich zu anderen Meßverfahren, wie Längenänderung oder Differentialthermoanalyse, als sehr genau einzuschätzen. Der Informationsgehalt ist gegenüber der Längenänderungsmethode höher, durch die Verwendung eines Wechselstrompolarographen bedingt ist jedoch der apparative Aufwand größer.

Aus den bisherigen Ausführungen geht die Bedeutung der physikalisch-chemischen Oberflächenparameter für Färbung und Veredlung hervor. Es wurde jedoch bereits erwähnt und muß nochmals betont werden, daß weitere Faktoren eine oft noch bedeutendere Rolle spielen. Dies sind vor allem Diffusionsvorgänge und polare Wechselwirkungen zwischen Faserstoffen und Farbstoffen bzw. Textilhilfsmitteln; beispielsweise sind dies die Bindungen von Farbstoffen an polare Gruppen in Copolymerisatfaserstoffen.

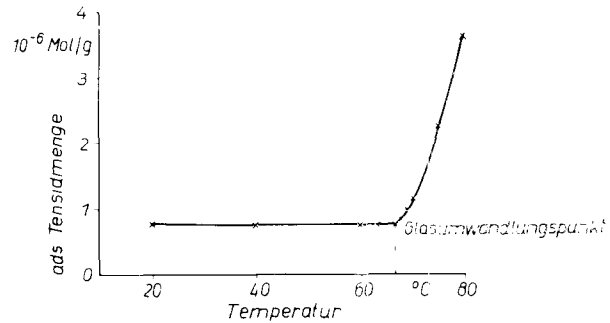


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Hexadecylpyridiniumchlorid von Polyacrylnitrilfasern (Wolpryla® 65)

OBERFLÄCHENVERHALTEN TROCKENER FASERSTOFFE

Bei der Wechselwirkung trockener Faserstoffe mit inerten Substanzen spielen die physikalisch-chemischen Oberflächenparameter stets die ausschlaggebende Rolle. Es sei hier auf die Haftung der Faserstoffe in Verbunden, aneinander, gegenüber Schmutzpartikeln sowie auf die Reibung an Teilen textiler Verarbeitungsmaschinen hingewiesen.

Zwei Beispiele sollen die Bedeutung der physikalisch-chemischen Wechselwirkungskräfte demonstrieren. Vergleicht man anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen die Oberflächenmorphologie von Polytetrafluoräthylen- und Polyesterfäden miteinander, so stellt man fest, daß beide ungefähr die gleichen Oberflächenrauigkeiten aufweisen. Wenn das Reibungsverhalten nur von der Oberflächenmorphologie abhängen würde, dann müßten die Reibungskoeffizienten für beide Faserstoffe ungefähr gleich sein. Sie betragen jedoch für Polytetrafluoräthylen 0,05 bis 0,1 und ca. 0,5 für Polyester; sie sind also sehr unterschiedlich.



Abb. 5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Polytetrafluoräthylenfadens (Polyflon®), M = 8000:1

Ahnliches trifft für die Trockenanschmutzung von Faserstoffen zu. Wurde die verschieden starke Pigmentschmutzaufnahme nur durch die unterschiedliche Oberflächenmorphologie bedingt sein, dann müßten Faserstoffe gleicher Rauigkeit auch die gleiche Schmutzaufnahme zeigen und rauhe Fasern stets mehr als glatte anschmutzen. Dies ist aber bekanntlich nicht der Fall [13]. In den folgenden Abbildungen (Abb. 5 und 6) sind die elektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen einiger Polyacrylnitrilversuchsfasern sowie deren Schmutzaufnahme, ausgedrückt durch den SAD-Wert*, dargestellt. Der SAD-Wert, der durch Reflexionsmessungen erhalten wird, ist umso höher, je grober die Schmutzaufnahme ist.



Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Polyesterfadens (Terylen®), M = 8000:1

Den Abbildungen 7 bis 10 ist zu entnehmen, daß Oberflächenrauigkeit und Schmutzaufnahme nicht konform verlaufen. Die unterschiedliche Schmutzaufnahme ist also auf verschiedenen starke Wechselwirkungskräfte zwischen Schmutzpartikeln und Faserstoff zurückzuführen. Dies gilt auch für die unterschiedlichen Reibungskoeffizienten bei etwa gleichen Oberflächenrauigkeiten verschiedener Faserstoffarten.

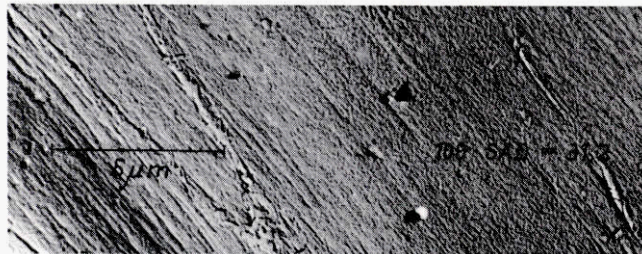


Abb. 7: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Trockenanschmutzung einer Polyacrylnitrilversuchsfaser (I), M = 8000:1

Um diese Wechselwirkungskräfte gezielt verändern zu können, ist es notwendig, sie in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution und der Struktur der Faserstoffe zu bestimmen und ihre Beeinflussbarkeit durch Präparationen, Feuchtigkeitseufnahme u. a. zu untersuchen.

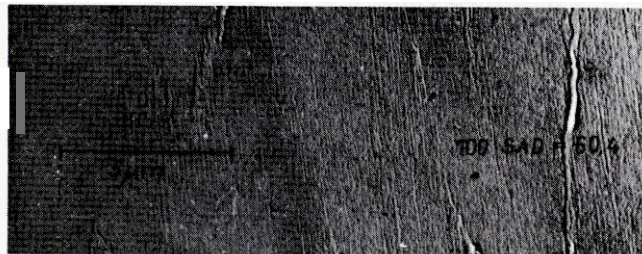


Abb. 8: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Trockenanschmutzung einer Polyacrylnitrilversuchsfaser (II), M = 8000:1

* SAD (soiling additional density) = $\log \frac{\rho_u}{\rho_a}$
 ρ_u = Reflexionsgrad der ungeschmutzten Probe
 ρ_a = Reflexionsgrad der angeschmutzten Probe

Als maßgebende Wechselwirkungskräfte zwischen synthetischen Faserstoffen und bieiebigem festen Substanzen werden allgemein die van der Waals'schen Kräfte angenommen. Aber auch elektrischen Doppelschichtkräften mißt man eine gewisse Bedeutung bei. Es ist allgemein die Meinung verbreitet, daß die starke Neigung zur Anschmutzung von Textilien aus synthetischen Faserstoffen durch deren starke elektrostatische Aufladbarkeit bewirkt wird. Experimentelle Untersuchungen verschiedener Autoren ergaben jedoch keinen Zusammenhang zwischen Schmutzhaftung und Aufladbarkeit [13-15], was jedoch nicht ausschließt, daß stark geriebene Textilien Schmutzpartikel verstärkt anziehen können.

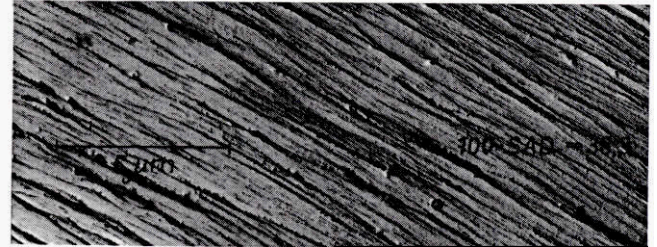


Abb. 9: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Trockenanschmutzung einer Polyacrylnitrilversuchsfaser (III), M = 8000:1



Abb. 10: Elektronenmikroskopische Aufnahme und Trockenanschmutzung einer Polyacrylnitrilversuchsfaser (IV), M = 8000:1

Für die van der Waals'sche Wechselwirkung zwischen makroskopischen Körpern gelten die in Tabelle 3 zusammengestellten Gesetzmäßigkeiten [16].

Da die Abmessungen natürlichen Schmutzes nicht hinreichend bekannt sind, ist eine Berechnung der Haftkräfte zwischen Faserstoff und Schmutzpartikeln selbst bei Kenntnis der jeweiligen in Tabelle 3 angeführten Konstante A nicht möglich. Wir können jedoch die Anschmutzungsneigung der verschiedenen Faserstoffe charakterisieren, wenn es uns gelingt, deren van der Waals'sche Konstante A zu bestimmen.

Tabelle 3: Van der Waals'sche Anziehungskräfte zwischen makroskopischen Körpern

$F = \frac{A}{6 Ar d^2}$	fur Platte - Platte
$F = \frac{A}{6 Ar d^2}$	fur Platte - Kugel
$F = \frac{A}{6 d^2} \cdot \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2}$	für Kugel - Kugel
$F_{ab} \sim (A_a \cdot A_b)^{1/2}$	
F	= Anziehungskraft
A	= van der Waals-Hamaker-Konstante
d	= Abstand
r	= Kugelradius
F_{ab}	= Anziehungskraft zwischen Körpern der Konstante A und A_b

Von Fowkes [17] wurde halbempirisch ein Zusammenhang zwischen der van der Waals'schen Konstante A und der freien Oberflächenenergie abgeleitet, der in Tabelle 4 wiedergegeben ist. γ und γ^d können für Feststoffe aus Messungen des Kontaktwinkels (Randwinkels) gegen Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung bestimmt werden. In Tabelle 5 sind die freien Oberflächenenergien und die daraus errechneten van der Waals'schen Konstanten A für einige Polymere zusammengestellt [18]. Die freie Oberflächenenergie bzw. die Konstante A sind der Polarität der Moleküle proportional. Die niedrigsten Werte werden für perfluorierte Verbindungen erhalten.

Tabelle 4: Zusammenhang zwischen van der Waals'scher Konstante A und freier Oberflächenenergie

$A = 6 \pi r^2 \gamma^d$
$\gamma = \gamma^p + \gamma^d$
$r =$ Molekularabstand
$\gamma =$ freie Oberflächenenergie
$\gamma^p =$ polarer Anteil der freien Oberflächenenergie
$\gamma^d =$ Dispersionskraftanteil der freien Oberflächenenergie

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Faserstoffen ist methodisch allerdings relativ schwierig, da Randwinkelmessungen an Einzelfasern durchgeführt werden müssen.

Tabelle 5: Freie Oberflächenenergie γ und van der Waals'sche Konstante A von Polymeren

Polymer	freie Oberflächenenergie [erg/cm ²] [18]		A [erg · 10 ¹³ *)
	γ^d	γ^p	
Polyäthylen	33	1,1	4,5
Polystyrol	42	0,6	5,8
Polyäthylenterephthalat	38	3,5	5,2
Nylon 66	34	9,1	4,7
Polytetrafluoräthylen	19	0,5	2,6

*) r wurde zu 2,7 Å angenommen.

Wir haben mit einer von Grindstaff beschriebenen Apparatur [19] die Randwinkel und daraus die freie Oberflächenenergie mehrerer Faserstoffe (Tab. 6) bestimmt [20]. Die Werte für γ^d liegen vermutlich nur geringfügig niedriger. Wie später (Abb. 13 und 14) noch gezeigt wird, lassen sich für die Charakterisierung des Haftverhaltens von Faserstoffen die erhaltenen Werte von γ verwenden.

Tabelle 6: Freie Oberflächenenergie γ von Chemiefaserstoffen

Faserstoff	γ [erg/cm ²]
Polyester (Grisuten®)	42
Polyamid (Dederon®)	30*
Polyacrylnitril (Wolpryla® 65)	36,5
Viskose	29*
Polytetrafluoräthylen (Polyflon®)	20

* Die Werte von Polyamid und Viskose weichen von den in der Literatur meist angegebenen Werten ab.

Eine weitere Methode zur Bestimmung van der Waals'scher Konstanten A beruht auf dielektrischen Messungen. Nach einer von Lifschitz [21] abgeleiteten Theorie lassen sich aus der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstan-

ten einfacher isotroper Festkörper deren van der Waals'sche Konstanten bestimmen. An einer Übertragung der Lifschitz-Theorie auf Polymere wird derzeit gearbeitet. Erste orientierende Untersuchungen, die einen hohen experimentellen und rechnerischen Aufwand erfordern, lassen allerdings noch nicht erkennen, ob diese Methode auch auf Polymere anwendbar ist.

Wir haben zur Charakterisierung des Haftverhaltens von Faserstoffen neben Bestimmungen der freien Oberflächenenergie die bereits beschriebene Methode der Zeta-Potentialmessung verwendet. Gemäß den Stern'schen Gleichungen lassen sich – wie schon erläutert wurde – durch Bestimmung von ζ_{max} und c_{max} die Adsorptionspotentiale für einwertige Ionen ermitteln.

Da die Adsorption der Ionen und die Wechselwirkungen gegenüber festen Partikeln durch die gleichen Kräfte verursacht werden, bietet sich die Zeta-Potentialmessung zur Charakterisierung des Haftverhaltens der Faserstoffe auch hier an. Obwohl diese Methode theoretisch noch nicht völlig abgesichert und auch nicht auf alle Faserstoffe anwendbar ist, zeigt sie gegenüber den anderen beschriebenen Methoden zwei wesentliche Vorteile:

1. Sie ist relativ einfach, und Messungen an ein- und derselben Apparatur sind gut reproduzierbar.
2. Die Anwendung der Aussagen von Zeta-Potentialmessungen ermöglicht eine gezielte Veränderung des Haftverhaltens von Faserstoffen.

Bei Untersuchungen über die Trockenanschmutzung synthetischer Faserstoffe interessierte als erstes die Frage, wie stark die Trockenschmutzaufnahme durch die Wechselwirkungskräfte und durch die Oberflächenmorphologie beeinflusst wird. Von Jacobasch und Flath [13] wurden Messungen an verschiedenen Polyacrylnitrilfasertypen sowie an Wolpryla®- und Dederon®-Fasern, die mit schmutzabweisenden Apparaturen ausgerüstet waren, durchgeführt. Stellt man die Schmutzaufnahme, wieder durch den SAD-Wert ausgedrückt, graphisch als Funktion des maximalen Zeta-Potentials in KCl-Lösungen dar, so läßt sich dieser Zusammenhang annähernd durch eine Gerade ausdrücken, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft (Abb. 11).

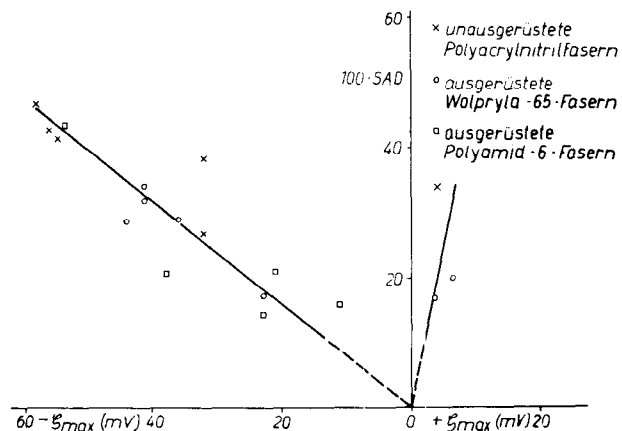


Abb. 11: Zusammenhang zwischen der Trockenschmutzaufnahme von Faserstoffen und deren maximalem Zeta-Potential in KCl-Lösungen

Es zeigt sich, daß positive Werte des Zeta-Potentials mit einer wesentlich stärkeren Anschmutzung verbunden sind als die entsprechenden negativen Werte. Die graphische Darstellung läßt auch erkennen, daß die Schmutzaufnahme den Oberflächenkräften direkt proportional ist und daß beim Auftreten von keinerlei Wechselwirkungskräften auch die Anschmutzung praktisch gleich Null ist. Die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden sprechen für einen gewissen, wenn auch nicht entscheidenden Einfluß der Oberflächenmorphologie; ferner können Meßfehler eine Rolle spielen.

Um die morphologisch bedingte Beeinträchtigung der Messungen weitgehend auszuschließen, wurden Bestimmungen

der Haftkräfte zwischen verschiedenen Glasseiden und Polyesterharzen, die von G. Wiedemann [22] durchgeführt worden waren, mit Zeta-Potentialmessungen kombiniert. Da hier die Haftfläche gleich der geometrischen Oberfläche der Glasseiden ist, kann also die spezifische Haftkraft als Funktion des maximalen Zeta-Potentials der Glasseiden bestimmt werden. Wie Abbildung 12 erkennen läßt, ist eine direkte Proportionalität zwischen der spezifischen Haftkraft und dem maximalen Zeta-Potential in KCl-Lösungen zu erkennen. Diese Erkenntnis ist für die Haftung von Faserstoffen in Verbunden von Bedeutung, wenn auch die durch Haftvermittler bewirkte festere Bindung der Haftpartner im allgemeinen eine größere Rolle spielt.

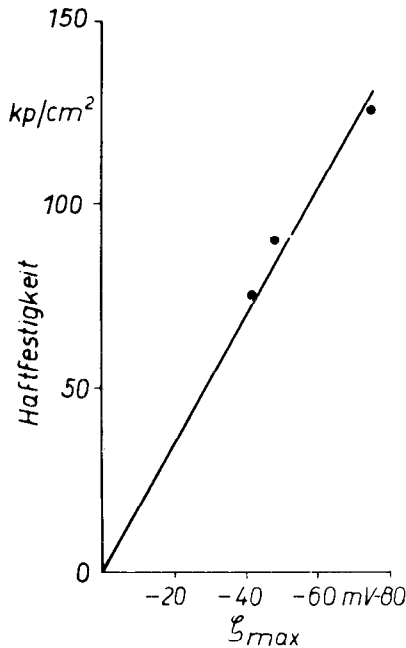


Abb. 12: Beziehung zwischen maximalem ξ -Potential von Glasseiden in KCl-Lösungen und deren Haftfestigkeit an ungesättigtem PE-Harz

Durch Zeta-Potentialmessungen konnte also gezeigt werden, daß das unterschiedliche Haftverhalten insbesondere durch die chemische Konstitution und die übermolekulare Struktur der Faserstoffe und weniger durch die Oberflächenmorphologie bedingt ist. Das bedeutet, daß man durch gezielte Synthesen bzw. physikalische Behandlungen Faserstoffe mit den gewünschten Hafteigenschaften herstellen kann.

Weiterhin konnten mit Hilfe der Zeta-Potentialmessungen Erkenntnisse zum Wirkungsmechanismus schmutzabweisender Ausrüstungen an Faserstoffen erbracht werden. Derartige Ausrüstungen, es wurden hochdisperse Oxide, wie SiO₂ und Al₂O₃ sowie Kombinationen dieser Oxide mit Silikon und Chromsalzen untersucht, erniedrigen das Zeta-Potential, was durch eine Absättigung der Oberflächenkräfte der Faserstoffe gedeutet werden kann. Die Ausfüllung der Oberflächenunregelmäßigkeiten durch diese Oxide hat nur eine untergeordnete Bedeutung [13].

In Abbildung 2 wurde bekanntlich gezeigt, daß durch Salze drei- und vierwertiger Kationen eine Erniedrigung des Zeta-Potentials erreicht werden kann. Auch ist bekannt, daß der gleiche Effekt durch kationaktive Tenside erzielbar ist. Am Beispiel der Ausrüstung von Polyacrylnitrilfasern mit Salzen vierwertiger Kationen wurde geprüft, ob mit einer gezielten Erniedrigung des Zeta-Potentials auch eine Verringerung der Schmutzaufnahme zu erreichen ist.

Wie Abbildung 13 erkennen läßt, tritt bei einem Zeta-Potential Null, das mit Zirkonacetat bei Konzentrationen von nur einigen mg/g Faser gemessen wird, tatsächlich ein Minimalwert der Schmutzaufnahme und der freien Oberflächenenergie auf. Auch geringe Mengen von Titan- und Aluminiumsalzen ergeben ein Anschmutzungsminimum. Problematischer sind kat-

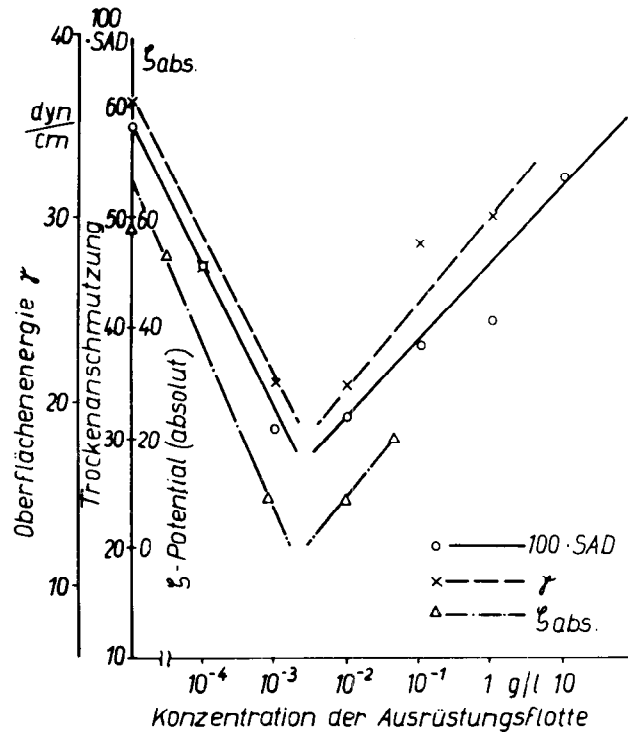


Abb. 13: Freie Oberflächenenergie γ , ξ_{abs} und Trockenanschmutzung an mit Zirkonacetat appetrierten Polyacrylnitrilfasern (Wolpryla® 65)

ionaktive Tenside, da hier die Konzentrationsabhängigkeit des Effektes nicht so eindeutig wie bei Zirkonacetat ist. Es treten meist mehrere Minima der Trockenanschmutzung auf, die mit minimalen Werten der freien Oberflächenenergie übereinstimmen (Abb. 14). Gute Effekte werden auch hier bereits bei sehr geringen Konzentrationen erreicht. Allerdings ergeben nicht alle Kationtenside den gleichen Antischmutzeffekt; offensichtlich spielt nicht nur die Ladung, sondern auch die chemische Konstitution eine Rolle.

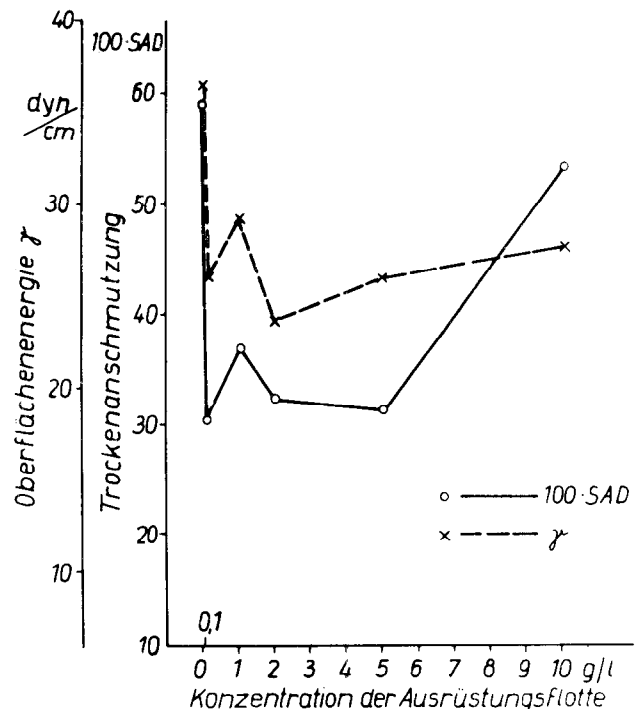


Abb. 14: Freie Oberflächenenergie γ und Trockenanschmutzung bei mit Ceranin HCS appetrierten Polyacrylnitrilfasern (Wolpryla® 65)

Auch die relativ geringe Anschmutzungsneigung hydrophiler Faserstoffe kann an Hand der Zeta-Potentialmessungen interpretiert werden. Bereits seit langem ist bekannt, daß durch die Quellung in Wasser das Zeta-Potential der Faserstoffe erniedrigt wird; diese Erniedrigung ist der Hydrophilie der Faserstoffe proportional [23]. Die Senkung des Zeta-Potentials kann hier als Absättigung der Oberflächenkräfte durch Wasser gedeutet werden.

Allgemein gilt also: Je stärker die Absättigung der Oberflächenkräfte ist, desto geringer ist die Haftung des Schmutzes am Faserstoff.

Der Zusammenhang zwischen der Hydrophilie und dem Zeta-Potential wurde auch an verschiedenen behandelten Glasseiden untersucht. Glasseide wurde deshalb gewählt, weil dieser Faserstoff in Wasser nicht quillt und die Bestimmung der OH-Gruppen auf die Oberfläche beschränkt ist.

Tabelle 7 ist zu entnehmen, daß das maximale Zeta-Potential in KCl-Lösungen dem OH-Gruppengehalt an der Oberfläche umgekehrt proportional ist. Aus diesen Untersuchungen läßt sich ableiten, daß das ungünstige Anschmutzungs- und Waschverhalten hydrophober Faserstoffe nicht – wie oft gesagt – durch eine „Fettfreundlichkeit“, sondern durch ihre fehlende Hydrophilie, das heißt das fehlende Vermögen, Wasser über Wasserstoffbrücken zu binden, verursacht wird. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß im wasserfreien Medium zwischen der Anschmutzung hydrophiler und hydrophober Faserstoffe kein Unterschied besteht [24].

Tabelle 7: OH-Gruppengehalt und maximales Zeta-Potential in KCl-Lösungen von unterschiedlich thermisch behandelten E-Glasseiden

Glasseide	Behandlung	ζ_{max} [mV]	OH-Gruppen/ 100 Å ²
E-Glasseide	ohne therm. Behandlung	- 49	22,8
E-Glasseide	5 h bei 350° C behandelt	- 58	12,2
E-Glasseide	5 h bei 650° C behandelt	- 68	11,2

An dieser Stelle soll auch auf die Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften der Textilien, speziell solcher aus Glasfaserstoffen, durch die Oberflächenparameter eingegangen werden. Vergleicht man die Trocken- und die Naßfestigkeit von Geweben aus Glasseiden oder insbesondere aus Glasfasergarnen, so stellt man fest, daß die Naßfestigkeit nur ca. 40 bis 60% der Trockenfestigkeit betragen kann. An Einzelfasern beträgt der Festigkeitsabfall aber maximal nur 10 bis 15%. Über die Ursachen dieser Erscheinungen existieren einige Hypothesen [25]. Wahrscheinlich liegt die Ursache für den Festigkeitsverlust der Einzelfaser in der Adsorption von Wasser in Mikrorissen und in einer sukzessiven Minderung der Bindungsenergie im Glasfasergefüge während des Zerreißvorgangs begründet. Dieser Festigkeitsverlust der Einzelfasern ist jedoch für die Festigkeit der Garne bzw. der Gewebe von untergeordneter Bedeutung.

Die geringe Naßfestigkeit, insbesondere von Glasfasergarnen bzw. -geweben, wird dagegen durch eine durch Wasser stark verminderte Haftung der Glasfasern aneinander, analog der geringen Naßanschmutzung hydrophiler Faserstoffe, sowie durch eine Art „Schmierwirkung“ des Wassers verursacht. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die relative Naßfestigkeit von Glasfasergeweben dem OH-Gruppengehalt an der Oberfläche der Glasfaser umgekehrt und dem maximalen Zeta-Potential in KCl-Lösungen direkt proportional ist.

Eine weitere Stützung dieser Deutung liegt darin, daß die Naßfestigkeit von Glasfasererzeugnissen durch eine Vorbehandlung mit Kationtensiden und Kationharzen wesentlich verbessert werden kann. Diese Substanzen führen zu einer Substitution der Protonen der OH-Gruppen durch die Tensidkationen sowie eine Adsorption dieser Kationen, die mit einer Positivierung des Zeta-Potentials der Glasfaserstoffe verbunden ist. Sowohl durch den Ionenaustausch als auch durch die

Tensidadsorption wird die Bindung von Wasser an die Glasoberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen verhindert bzw. erschwert. Im Sinne der vorher angestellten Betrachtungen ist also eine Absättigung der Oberflächenkräfte durch Wasser, das heißt eine Haftkraftverminderung, stark erschwert. Demzufolge unterscheiden sich die Naßfestigkeiten der kationisch ausgerüsteten Glasfaserstoffherzeugnisse nur wenig von den Festigkeiten im trockenen Zustand.

WASCHVERHALTEN

Ein wesentlicher Nachteil von Textilien aus synthetischen Faserstoffen ist bekanntlich deren ungünstiges Waschverhalten. Zur Zeit werden weltweit große Anstrengungen unternommen, dieses ungünstige Verhalten durch eine Modifizierung der Fasern oder durch Veredlungsmaßnahmen zu verbessern. Voll befriedigende Lösungen sind erst dann zu erwarten, wenn der Mechanismus des Anschmutzens und Waschens hinreichend aufgeklärt ist.

Aus den bereits dargestellten Untersuchungsergebnissen zur Trockenanschmutzung der Faserstoffe geht hervor, daß die Schmutzpartikel vorwiegend durch van der Waals'sche Kräfte an der Faseroberfläche festgehalten werden. Beim Waschvorgang ist demzufolge ein Lösen dieser Bindung erforderlich, und zwar kann man sich vorstellen, daß unter der Einwirkung mechanischer Energie die Bindung Faserstoff – Schmutzpartikel in die Bindung Faserstoff – Wasser bzw. Faserstoff – Tensid überführt wird. Bei Gültigkeit dieser Annahme sind Parallelen zwischen Adsorption und Waschwirkung von Tensiden sowie Zusammenhänge zwischen Hydrophilie und Waschverhalten zu erwarten.

Von Schwuger [26] wurde festgestellt, daß an Wolle und verschiedenen synthetischen Faserstoffen die Waschwirkung von anionaktiven und nichtionogenen Waschmitteln ihrer Adsorption am Faserstoff proportional ist. Wir haben ähnliche Untersuchungen unter Einbeziehung gut gereinigter, das heißt stark hydrophiler Viskosefasern durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Viskosefasern ein völlig anderes Verhalten als die von Schwuger untersuchten Faserstoffe zeigen.

In Abbildung 15 sind die mit Hilfe der Wechselstrompolarographie bestimmten Adsorptionsisothermen von Na-Dodecylsulfat und Nonylphenolpolyglykoläther an Viskose- und Polyesterfasern aufgetragen. Es ist erkennbar, daß an beiden Faserstoffen Natriumdodecylsulfat sehr schwach adsorbiert wird, die von Viskose adsorbierte Tensidmenge liegt sogar innerhalb der Meßgenauigkeiten. Dagegen wird von beiden Faserstoffen deutlich mehr nichtionogenes Tensid adsorbiert.

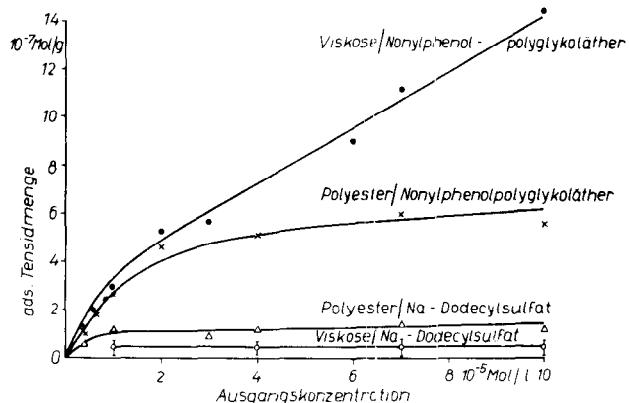


Abb. 15: Adsorption von Nonylphenolpolyglykoläther und Natriumdodecylsulfat an Viskose- und Polyesterfasern (Grisuten®)

Vergleicht man die in Abbildung 16 dargestellte Pigmentschmutzauswaschbarkeit mit den Adsorptionsisothermen, so lassen sich folgende Aussagen treffen:

- An Viskose nimmt die Schmutzauswaschbarkeit mit steigender Tensidkonzentration ab. Je stärker das Tensid adsorbiert wird, desto geringer ist der Wascheffekt.
- An der Polyesterfaser ist dagegen der Wascheffekt der Tensidadsorption direkt proportional.

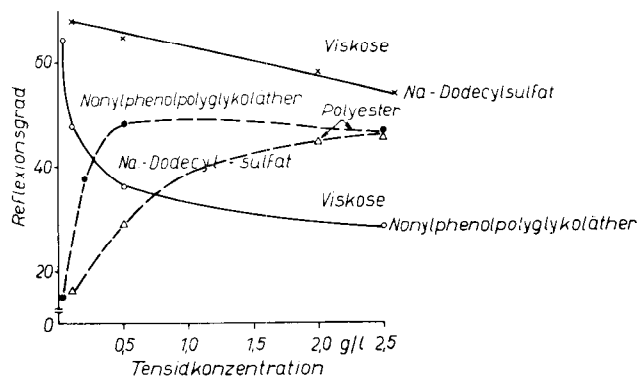


Abb. 16: Abhängigkeit der Trockenschmutzauswaschbarkeit von der Konzentration an waschaktiver Substanz

Diese Untersuchungen zeigen also, daß an hydrophilen Faserstoffen die Bindung Faserstoff – Schmutz durch die Bindung Faserstoff – Wasser ersetzt wird, da die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung des Wassers an die OH-Gruppen des Faserstoffs größer ist als die van der Waals'sche Bindungsenergie zwischen Faserstoff und den Schmutzpartikeln. Durch den Tensidgehalt der Waschlösung wird der Faserstoff teilweise hydrophobiert, so daß die Waschwirkung nachläßt.

Bei den hydrophoben Faserstoffen ist dagegen eine Schmutzverdrängung durch Wasser allein nicht möglich. Hier wirkt das Tensid entsprechend seiner Adsorbierbarkeit und Menge schmutzablösend.

Für die Praxis ergeben sich somit zwei Möglichkeiten zur Verbesserung des Waschverhaltens der synthetischen Faserstoffe:

1. Hydrophilierung und Waschen unter Einsatz schwach adsorbierbarer Tenside,
2. Beibehaltung des hydrophoben Charakters der Faserstoffe und Verwendung stark adsorbierbarer Waschmittel.

ZUSAMMENFASSUNG

In den hier gemachten Ausführungen wurden einige Aspekte der Färbung, Veredlung und Haftung synthetischer Faserstoffe dargestellt. Es wurde gezeigt, daß es mit Hilfe von elektrokinetischen und Adsorptionsmessungen möglich ist,

- die van der Waals'sche Wechselwirkung zwischen Faserstoffen und Farbstoffen,
- die Bindung von Kationtensiden an Faserstoffe,
- das unterschiedliche Anschmutzungs- und Waschverhalten hydrophiler und hydrophober Faserstoffe,
- die Haft- und Festigkeitseigenschaften von Glasfaserstoffen zu untersuchen.

Die Anwendung der Aussagen elektrokinetischer Messungen ermöglicht damit Maßnahmen für eine gezielte Veränderung des Haftverhaltens der Faserstoffe.

Bei den vorgetragenen Problemen handelt es sich um sehr komplexe Vorgänge, die mechanische, chemische und physikalisch-chemische Anteile besitzen, von denen hier nur Teilprobleme, eben die durch die physikalisch-chemischen Oberflächenparameter stark beeinflussten Vorgänge, behandelt werden konnten. Die angestellten Betrachtungen wurden vorwiegend von Modellen abgeleitet, so daß beispielsweise der Einfluß von Präparationen auf Haftung und Reibung unberücksichtigt blieben. Die Darlegungen haben aber sicher hinreichend verdeutlicht, daß den physikalisch-chemischen Oberflächenparametern der Chemiefaserstoffe hohe Bedeutung zukommt und daß es noch zahlreiche offene Fragen zu klären gilt.

Literatur:

[1] R. L. Patrick: "Treatise on adhesion and adhesives"; Marcel Dekker Inc., New York 1967
 [2] P. Sennett, J. P. Olivier: "Chemistry and physics of interfaces"; Amer. Chem. Soc. Publ., Washington 1967

[3] H. Sonntag, K. Strenge: „Koagulation und Stabilität disperser Systeme“; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
 [4] O. Glenz, W. Beckmann: „Untersuchungen über den Färbevorgang von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen“; Melliland Textilberichte **38**, 296–300 (1957)
 [5] T. Suzawa: „ ζ -Potential von Tetonon® in Lösungen von Solacet-Farbstoffen“; J. chem. Soc. Jap., Ind. chem. Sect. **63**, 1069–1072 (1960)
 [6] V. F. Androsow: „Elektrokinetische Eigenschaften der Chemiefasern im Zusammenhang mit ihren Färbeprozessen“; Deutsche Textiltechn. **19**, 365–368 (1969)
 [7] H.-J. Jacobasch: „Elektrokinetische Untersuchungen an Faserstoffen“; Faserforsch. u. Textiltechn. **20**, 191–196 (1969)
 [8] O. Stern: „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“; Z. Elektrochemie **30**, 508–516 (1924)
 [9] D. N. Marvin; J. Soc. Dyers Colour. **70**, 16–21 (1954)
 [10] H. Petzold: „Über das thermische Verhalten von Polyesterfasern und dessen Einflüsse auf die Veredlung“; Dissertation TH Dresden 1959
 [11] G. v. Hornuff, H. Grimm: „Zur Kenntnis der Feinstrukturveränderungen von PE-Faserstoffen durch chemische und thermische Einflüsse“; Faserforsch. u. Textiltechn. **15**, 75–79 (1964)
 [12] R. Schroth, H. Henkel: „Einfluß der Fixierung auf die Faserstruktur und die koloristischen Eigenschaften von Polyäthylenterephthalatfäden“; Faserforsch. u. Textiltechn. **22**, 273–277 (1971)
 [13] H.-J. Jacobasch, H.-J. Flath: „Zu den Ursachen der Trockenanschmutzung von Faserstoffen“; Faserforsch. u. Textiltechn. **20**, 338–346 (1969)
 [14] D. Rydzewska: „Elektrostatistische Beschmutzung von Textilien“; Prace Inst. Wlokienn. **14**, 61–73 (1964)
 [15] A. Reichle: „Über die Schmutzempfindlichkeit von Textilien“; Melliland Textilber. **50**, 1081–1089 (1969)
 [16] J. Th. G. Overbeck, A. van Silfhout: „Van der Waals forces between macroscopic objects“; Study week on molecular forces 1966; Pontificiae academiae scientiarum scripta varia Bd. 31
 [17] F. M. Fowkes: „Chemistry and physics at interfaces“; Amer. Chem. Soc. Publ., Washington 1967, 1–12
 [18] D. K. Owens, R. C. Wendt: „Estimation of the surface free energy of polymers“; J. appl. Polym. Sci. **13**, 1741–1747 (1969)
 [19] T. H. Grindstaff: „Eine einfache Apparatur und Technik für Randwinkelmessungen bei Einzelfasern mit kleiner Denierzahl“; Text. Res. J. **39**, 958–962 (1969)
 [20] H. Grimm, H.-J. Jacobasch, A. Ferse, I. Grosse: „Über Oberflächeneigenschaften von Faserstoffen bezüglich des Anschmutzungs- und Waschverhaltens“; Wiss. Zeitschrift TU Dresden **20**, 739–742 (1971)
 [21] T. E. Dzialoschinski, E. M. Lifschitz, L. P. I. Pitajewski; Advances in Physics **10**, 165 (1961)
 [22] G. Wiedemann, H.-J. Jacobasch: „Über physikalisch-chemische Untersuchungen des Oberflächenverhaltens von Glasseiden“; Faserforsch. u. Textiltechn. **23**, 261–266 (1972)
 [23] K. Kanamaru: „Wasseraufnahme in ihrer Beziehung zur zeitlichen Erniedrigung des ζ -Potentials von Fasern in Wasser“; Kolloid-Z. **168**, 115–121 (1960)
 [24] H.-J. Jacobasch: „Über die physikalisch-chemischen Grundlagen des Anschmutzungs- und Waschverhaltens von Faserstoffen“; Textilveredlung **5**, 385–391 (1970)
 [25] R. Bennewitz, W. Bobeth, H. Dittmann: „Zum chemischen und physikalischen Verhalten der Glasfasern in Wasser“; Faserforsch. u. Textiltechn. **6**, 391–398 (1955)
 [26] M. I. Schwuger: „Zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Adsorption und Waschwirkung von Tensiden“; Chemie-Ing.-Techn. **43**, 705–710 (1971)

Diskussion

Albrecht: Es war sehr interessant zu hören, daß die Rauigkeit, die sehr häufig als Ursache für bestimmte Ergebnisse angesehen wird, im Grunde weniger wichtig ist als andere Parameter, die allerdings schwieriger zu messen sind.

Sprenkmann: Haben Sie die Oberflächenenergie bei Polyesterfasern vor und nach dem Tempern gemessen? Diese Frage steht nämlich im Zusammenhang mit Ihrer Feststellung, daß die Oberflächentopographie für das Reibungsverhalten der Fasern gegeneinander weniger entscheidend ist. Ich möchte hier noch eine Temperaturpräzision machen: Eine Faser, wie sie vom Hersteller angeliefert wird, wird bei 130° unter üblichen konventionellen Bedingungen HT-gefärbt. Wurde dabei die Änderung der Oberflächenenergie gemessen?

Bobeth: Ich kann Ihnen darüber keine Angaben machen. Vielleicht kann Ihnen aber Herr Jacobasch nachträglich mitteilen, ob von ihm Messungen unter solchen Bedingungen durchgeführt wurden. Zur Fixierung hatte ich im Referat einige Anmerkungen gemacht, die man bezüglich Ihrer Frage erweitern könnte.

Sprenkmann: Die Messungen, die wir gemacht haben, stehen nämlich im Gegensatz zu dem, was Sie hier erläuterten. Durch das Tempern wird eine absolute Veränderung der Oberfläche, wie wir mittels vieler Stereoescanaufnahmen beweisen konnten, bewirkt. Diese Aufnahmen zeigten auch ein sehr gleichsinniges Verhalten, was auch aus der Literatur bekannt ist, nämlich, daß bei dem Tempern oder unter HT-Bedingungen die Oligoester – in der Hauptsache sind es zyklische Trimere – ausschwitzen. Dadurch werden die Oberflächeneigenschaften bezüglich der Faser/Faser- bzw. Faser/Stahlfriktion sehr stark verändert.

Bobeth: Sie meinen also, daß dadurch ein wesentlich höherer Reibungskoeffizient zustande kommt?

Sprenkmann: Nein, es ist gerade umgekehrt. Das steht wieder in Übereinstimmung mit sehr viel anderer Literatur, die sich auch damit befaßt, Titandioxid in Polymere einzubauen.

Bobeth: Ich kann hier nur für den Hinweis danken und sehen, ob wir nachträglich noch etwas dazu sagen können.

Beckmann: Ich würde mich für nähere Einzelheiten über Meßverfahren interessieren. Sie hatten außerdem erwähnt, daß man durch Adsorptionsmessungen mit Tensiden recht genau die Glasumwandlungstemperatur von Acrylnitrilfasern – wenn auch mit erheblichem Aufwand – bestimmen kann.

Ich könnte mir vorstellen, daß das mit basischen Farbstoffen wesentlich einfacher zu machen ist.

Außerdem hatten Sie immer aus dem SAD-Wert, der eine Reflexionsmessung zur Grundlage hat, auf die tatsächliche Schmutzaufnahme geschlossen. Sie haben auch ausgeführt, daß die Schmutzaufnahme nicht mit der Rauigkeit in direktem Zusammenhang zu stehen scheint, sondern daß noch andere Größen dabei eine Rolle spielen. Ich möchte das nicht bezweifeln, doch beeinflußt die Rauigkeit grundsätzlich die Eigenstreuung der Faser und damit auch die Remission oder die Reflexion. Es ist daher doch anzunehmen, daß zwei Fasern mit verschiedener Rauigkeit den Schmutz auch bei gleicher Schmutzmenge ganz verschieden zeigen. Auf diesem Effekt beruhen ja die soil-hiding-Eigenschaften mancher Polyamide. Man muß daher damit rechnen, daß diese nichtgefundenen Zusammenhänge zwischen Rauigkeit und Schmutzaufnahme bzw. Zeta-Potential vielleicht doch noch ganz andere Ursachen haben.

Bobeth: Ich möchte betonen, daß ich diese Bedenken zum SAD-Wert nicht ausschließen will. Ich habe ja ausdrücklich vermerkt, daß sich viele Vorgänge überlagern und daß es wichtig ist, diese möglichst auseinanderzuhalten und deren Anteile gewissermaßen zu wichten. Es wurden allerdings keine beträchtlichen Unterschiede in den Ergebnissen gegenüber der tatsächlichen Schmutzaufnahme gefunden, so daß man zur Nutzung des SAD-Wertes doch hinreichend berechtigt ist.

Zu den Meßverfahren möchte ich sagen, daß Sie darüber in der Deutschen Textiltechnik, Heft 10 (1970), nachlesen können.

Zum „Glasumwandlungspunkt“ möchte ich noch bemerken, daß wir Vergleichsuntersuchungen mit dem Differential Scanning-Calorimeter von Perkin Elmer gemacht haben und keine wesentlichen Vorteile fanden. Wir haben aber auch die Längenänderung hingezogen, die sich als sehr un stetig und ungenau erwies. Ihre Anregung mit den basischen Farbstoffen haben wir allerdings noch nicht in Betracht gezogen. Ich habe im Referat schon erwähnt, daß es sich hierbei nur um ein Nebenergebnis handelt, bei dem vor allem die Genauigkeit unseres Erachtens sehr gut war.

Albrecht: Habe ich hier richtig verstanden, daß diese Glasumwandlungstemperaturmessung besonders gut bei Polyacrylnitrilfasern durchzuführen ist und bei anderen weniger gut? Oder stimmt das nicht?

Bobeth: Diese ist hier nur an Polyacrylnitrilfasern durchgeführt worden.

Pajgr: Sie haben über die schmutzabweisenden Wirkungen gesprochen. Wir haben in unserem Institut vor einiger Zeit die schmutzabweisende Wirkung einiger Textilhilfsmittel geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß einige bei den Trageversuchen ganz gute Wirkungen zeigten. Nach der Trockenreinigung mit organischen Lösungsmitteln schmutzen imprägnierte Stoffe manches Mal jedoch mehr als nichtimprägnierte. Kann man nach diesen Resultaten eine Art Wetterlage in den Lösungen angeben? Solche Ergebnisse sind immer wieder zu beobachten, man muß damit rechnen und sich über ihre Ursachen klar werden.

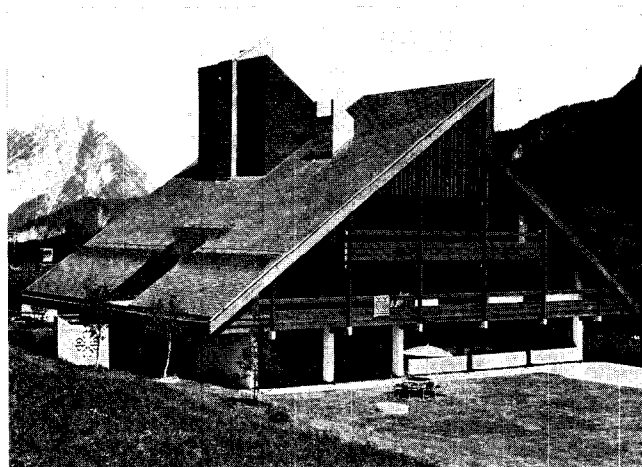
Bobeth: Es wäre hier vor allem wichtig zu wissen, mit welchen Mitteln Sie gearbeitet haben. Man kann natürlich empfehlen, als Tensid eine adsorbierende Substanz zu nehmen. Diese würde dann die Oberflächenkräfte verringern, was eine leichtere Auswaschbarkeit des Schmutzes mit sich brächte und natürlich auch eine geringere Anschmutzung. Die Permanenz ist natürlich gering, und man müßte die zu adsorbierenden Tenside immer wieder neu aufbringen.

Albrecht: Es bleibt mir hier nur noch, Ihnen, Herr Professor, für Ihre sehr interessanten Ausführungen zu danken.

Eternit®-BAUSTOFF FÜR DIE ZUKUNFT

Zur Lösung der Bauaufgaben der Zukunft stellen wir her:

schöne Dächer für Einfamilien-, Wohnungs- und Siedlungsbauten; wirtschaftliche Dächer für den Industriebau und das landwirtschaftliche Bauwesen; farbige Fassaden für den Wohnungs-, Schul- und Verwaltungsbau; dauerhafte technische Lösungen für den Innenausbau; „ETERNIT“-Baustoffe für alle Aufgaben der Altbauerneuerung; Rohre für Lüftungs- und Abgasleitungen, die sanitäre Hausinstallation, für Trinkwasserleitungen, die Kanalisation sowie Mantelrohre für Fernheizleitungen.



ETERNIT-WERKE LUDWIG HATSCHEK

Vöcklabruck

Wien

Biedermannsdorf

Mit Oligomeren leben

Prof. Dr. Paul Senner

Fachschule, Reutlingen

Es gibt keine Naßbehandlung von Fasern aus Polyäthylenglykolterephthalat in höheren bzw. Hochtemperaturbereichen, wo nicht Oligomere in Wechselwirkung mit dem Behandlungsmedium treten. Extrahierte Oligomere können im weiteren textilen Fertigungsablauf zu zwei Arten von Schwierigkeiten bzw. Störungen führen, nämlich zu

- Ablagerungen an den Wänden bzw. an Rohrleitungen und Pumpengehäusen von Färbeapparaten und -maschinen sowie zu
- Redepositionen auf dem Fasermaterial.

Die Ablagerungen sind von der Oberflächenbeschaffenheit des Edeltstahls der Apparaturwänden abhängig. Daneben spielen die Beschaffenheiten des Wassers, der Dispergatoren, ja oft noch der (mitverwendeten) Carrier eine belagsgestaltende Rolle.

Die Folgeerscheinungen der Redepositionen auf der Faser sind zumeist bekannt. Die dadurch veränderten Oberflächeneigenschaften reflektieren hauptsächlich im äußeren Erscheinungsbild, aber auch bei der fertigungstechnisch-mechanischen Weiterverarbeitung, wie Fadenspannungsdifferenzen, Abrieb usw.

Der Textilveredler hat, zumindest in seinem Arbeitsbereich, eine Reihe von Möglichkeiten, oligomerenbedingte Komplikationen in Grenzen zu halten. Er hat sich daran gewöhnt, mit Oligomeren zu leben und mit ihnen auszukommen. Trotzdem treten immer wieder Schwierigkeiten auf, deren Zusammenhänge noch wenig bekannt sind, deren Ursachen aber ebenfalls auf die Sekundärwirkung von Oligomerenablagerungen zurückgehen.

Anhand von Untersuchungen zweier repräsentativer Fälle aus der betrieblichen Praxis werden diese ursächlichen Verknüpfungen dargestellt und mit Hilfe von dünnstichtchromatographischen, elektronenmikroskopischen wie auch mechanisch-technologischen Untersuchungen gedeutet.

1. EINLEITUNG UND INHALTSÜBERSICHT

Das vorliegende Referat beschäftigt sich mit mechanisch-technologischen Schwierigkeiten bei Produktionsabläufen. Alle diese Schwierigkeiten weisen insofern eine Gemeinsamkeit auf, als an ihrer Entstehung Oligomere ursächlich beteiligt waren. Der Bericht will nachweisen, welche feinen Untersuchungsmethoden bisweilen notwendig sind, um solche verfahrenstechnische Zusammenhänge zu ermitteln. Es wird über Möglichkeiten gesprochen, wie man diese Schwierigkeiten verringern kann.

Im vorliegenden Fall werden nur Polyglykolterephthalatoligomere und die damit verbundenen Probleme behandelt.

2. DIE ROLLE DER OLIGOMEREN INNERHALB DER POLYGLYKOLTEREPHTHALATFASER

Die in der Literatur genannten prozentualen Oligomeregehalte der Polyesterfasern schwanken oft sehr stark (1,5 bis 3% vorwiegend zyklische Trimere). Diese (hohen) Anteile beziehen sich meist auf gravimetrisch ermittelte Gewichtsverluste bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel Dioxan. Diese Gewichtsverluste sind sehr stark von den Extraktionsbedingungen abhängig¹. Häufig wird ein Oligomeregehalt von etwa 1% als vernünftiger Mittelwert angesehen².

Die Wanderungsfähigkeit innerhalb der Faser und damit der Austritt von Oligomeren aus der Faser wie auch deren Wiederablagerung sind in kennzeichnender Weise von den Einflüssen äußerer Einwirkung abhängig, zum Beispiel von jenen der Verstreckung, der Wärme- und Carriereinwirkung, der Farbstoffe, Weichmacher und Präparationen.

Nur etwa 0,1% Oligomere wandern bei einem Färbe-prozeß in die Flotte². Dieser Betrag wird zum Teil erheblich überschritten

- bei längerer Färbezeit und
- je mehr Carrier im Färbebad vorhanden ist.

There exists no wet treatment of fibres of polyethylene-glycolterephthalate in higher temperature ranges, where oligomeres do not interact with the treating agent. Extracted oligomeres can cause two kinds of difficulties in the textile manufacturing process:

- deposits on walls, pipes and pump-casings of the dye-apparatus and
- redeposits on the fibre material.

The deposits depend on the surface condition of the high-grade steel of the apparatus walls. Besides, the hardness of water, the dispersion agents, sometimes even of the carrier, can cause deposits.

The results of such redeposits on the fibre are generally known. The changed surface characteristics are reflected mainly in their outward appearance, but also in the technical-mechanic manufacturing, such as in differences in thread-tension abrasion etc.

The expert in textile modification has a number of possibilities to limit complications arising due to oligomers. He is used to deal with oligomers and to put with them. Still, difficulties keep occurring whose interconnections are little known, but are due to the secondary effect of oligomeric deposits.

By means of analysing two characteristic cases from industrial practice, these connections are presented and explained with the help of thinlayer-chromatographic, electron-microscopic and mechanic-technological examinations.

3. DIE ROLLE DER OLIGOMEREN IM FÄRBEBAD

Die im Färbebad sich befindenden Oligomeren werden wieder ausgeschieden. Sie lagern sich in den Färbeanlagen und auf der Faser ab. Die Ablagerungen werden begünstigt, je niedriger die Temperatur der Farbflotte ist. Die Oligomerenablagerungen führen zu Verarbeitungsschwierigkeiten (zunehmende Fadenspannungsverhältnisse, Lauf- und Spulschwierigkeiten sowie zu Abrieben - die wohl am meisten verbreitete Schwierigkeit).

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, wird vorgeschlagen: - Ersatz der Metallumlenkorgane durch Oxidkeramikfadenerweiterer oder aber Verwendung hartverchromter Leitorgane. (Die nur punktförmige Fadenaufgabe bedingt einen hohen Fadenspannungsdruck auf geringer Fläche)

- Präparation des Fasermaterials. (Unter den Bedingungen der - nicht abgeleiteten - Reibwärme soll die Präparation gerade so viel Viskosität haben, wie für die Schmierwirkung notwendig ist.)

Trotzdem ist der Verschleiß sehr hoch. Dagegen zeigt eine Polyesterrohweißware - ungefärbt und mithin ohne Oligomerenablagerungen - einen einwandfreien, praktisch verschleißfreien Lauf beim Spulen. Dennoch gibt es Fälle, wo extreme Laufschwierigkeiten vorliegen ohne nennenswerten Abrieb. Dieses kann an der Art und Menge der Präparationsaufgabe liegen. Dieser (öfters auftretende) Fall soll anhand von Beispielen aus der Praxis erläutert werden.

4. OLIGOMERE AUF DER FASER; OBERFLÄCHENREIBUNG

Zwei Partien, unter nahezu gleichen Bedingungen nach Vorschrift gefärbt, zeigten bei der Weiterverarbeitung völlig extreme Verhaltensweisen.

In solchen Fällen ermitteln wir zunächst einmal den Reibungskoeffizienten μ auf dem F-Meter nach ROTHSCILD im kon-

tinuierlichen Lauf mehrere Minuten lang. Bei unserer Untersuchung konnte der Reibungskoeffizient μ mit Hilfe der prozeßgesteuerten Umrechnung gleich ermittelt werden.

Die Messung im F-Meter deutet in beiden Fällen auf eine außergewöhnlich hohe Oberflächenadhäsion bzw. -reibung. Während der Messung wird die Oberflächenreibung geringer. Das Meßsystem hat sich erwärmt, dadurch trat eine Viskositätsänderung der Präparation und damit eine bessere „Schmierwirkung“ ein.

Die größeren Amplituden von B (Abb. 1) deuten auf einen ungleichmäßigen Fadenlauf hin. Offensichtlich sind Transportwiderstände vorhanden. Diese aber werden überwunden. Die Probe A zeigt die höheren Oberflächenadhäsionsverhältnisse; die gedämpfteren Schwingungen deuten auf einen weniger schwankenden, im ganzen aber gespannteren, spannungsreicheren Fadenlauf hin. Wir vermuteten, daß hier Oligomere im Spiel waren und untersuchten den Faseroberflächenbereich.

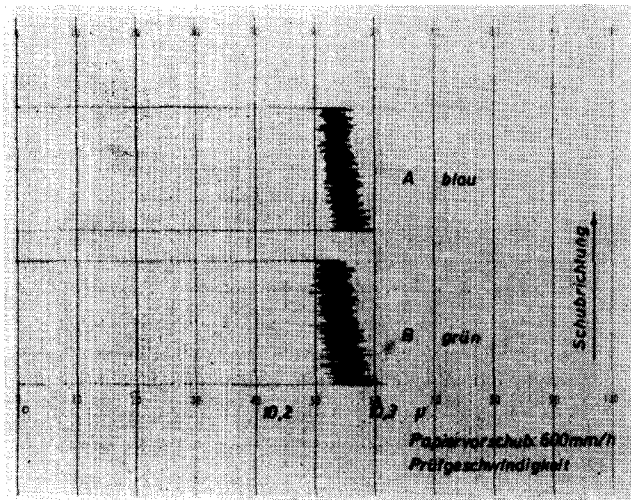


Abb. 1: Reibungskoeffizient μ , ermittelt im F-Meter (Rothschild)
 A = weniger schwankender, aber spannungsreicherer Fadenlauf
 B = ungleicher Fadenlauf; Transportwiderstände

Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln hatte nur einen begrenzten Aussagewert: Es gelang uns nicht, die Präparations- und Oligomerenanteile quantitativ einwandfrei zu zergliedern. Dagegen lieferte die Dünnschichtchromatographie eine weitergehende Aussage. Wir ermittelten Oligomere vorwiegend auf der Basis zyklischer Trimerer und trimerer Hydroxycarbonsäuren.

Aus der vergleichsweise leichten Extrahierbarkeit konnten wir schließen, daß die Oligomeren im Präparationsmittel zum Teil gelöst sind.

Die Elektronenmikroskopie – Plastikabdruckverfahren – lieferte weitere Hinweise: In der Faseroberfläche befanden sich Ablagerungen, bei denen es sich vorzugsweise um zyklische Trimerer handelte. Ihre unregelmäßige Gestalt und ihr geringer Ordnungsgrad ließen den Schluß auf Redepositionen aus der Färbeflotte zu. Diese Oligomeren haften einigermäßen fest auf der Faseroberfläche, jedoch nicht so unbeweglich fest, daß sie nicht losgeschleudert werden können. Daß das spektakuläre Stauben unterblieb, hängt ursächlich mit der Präparation zusammen.

Die andere Faser (A) mit ihrem höheren Reibungskoeffizienten wies die stärkeren Oligomerenablagerungen auf. Diese Ablagerungen konnten sehr schön sichtbar gemacht werden (Abb. 2).

Neben der porösen Faseroberfläche sind vor allem zyklische Trimerer zu erkennen, und zwar auch solche, die mit der Faseroberfläche fest vertempert sind. Eine solche zackige Oberfläche kann – bei starken Fadenspannungen – wie eine Feile oder Säge wirken (Abb. 3).

Wie kam dieser Verbund zustande?

Die Faser muß sich in einem gewissen plastischen Zustand



Abb. 2: Elektronenmikroskopische Oberflächenwiedergabe starker Oligomerenablagerungen (9100fache Vergrößerung)



Abb. 3: Faseroberfläche mit vertemperten Oligomeren

befunden haben, als die Einlagerungen erfolgten. Dies kann geschehen durch

- Carrier oder durch
- die Wärme beim Färben oder beim Trocknen.

Da aber die Trocknungsbedingungen bei beiden Garnen (A und B) gleich waren, konnte nur noch der Carrier als Parameter in Frage kommen. Doch auch damit kamen wir nicht recht weiter, denn bei beiden Färbungen war der gleiche Carrier eingesetzt. Allerdings: läßt man den Carrier weg, so werden die (späteren) Laufschwierigkeiten geringer.

Dagegen ist überraschend – und zur Zeit auch noch nicht befriedigend deutbar –, daß die Laufschwierigkeiten aufhörten, wenn man eine bestimmte Farbstoffkomponente aus dem Rezept (Marineblau) herausnimmt.

Die tatsächliche Ursache ist uns im Augenblick noch nicht bekannt. Aber wir wissen, daß gerade diese Farbstoffkomponente ein anderes Stellmittel enthält als die anderen Farbstoffpartner.

Wie äußern sich nun diese Laufschwierigkeiten?

- Das Garn (B) läuft in der Strickmaschine praktisch problemlos.
- das Garn (A) dagegen führt zu einer starken Abnutzung der Stricknadeln. Der Schaden entsteht an zwei charakteristischen Stellen; am Nadelhakenbogen und an der Nadelzunge. Der erste Angriff erfolgt am intakten Nadelbogen (Abb. 4, oben links). Dort sind die ersten Scheuerspuren sichtbar. Aber auch am Nadelschaft ist bereits ein abgehobener Stahlspan zu erkennen (Abb. 4, oben Mitte). Mit zunehmend längerer Benützung der Nadel wird im Bogenteil ein gespannter Span herausgetrennt (Abb. 4, oben rechts).

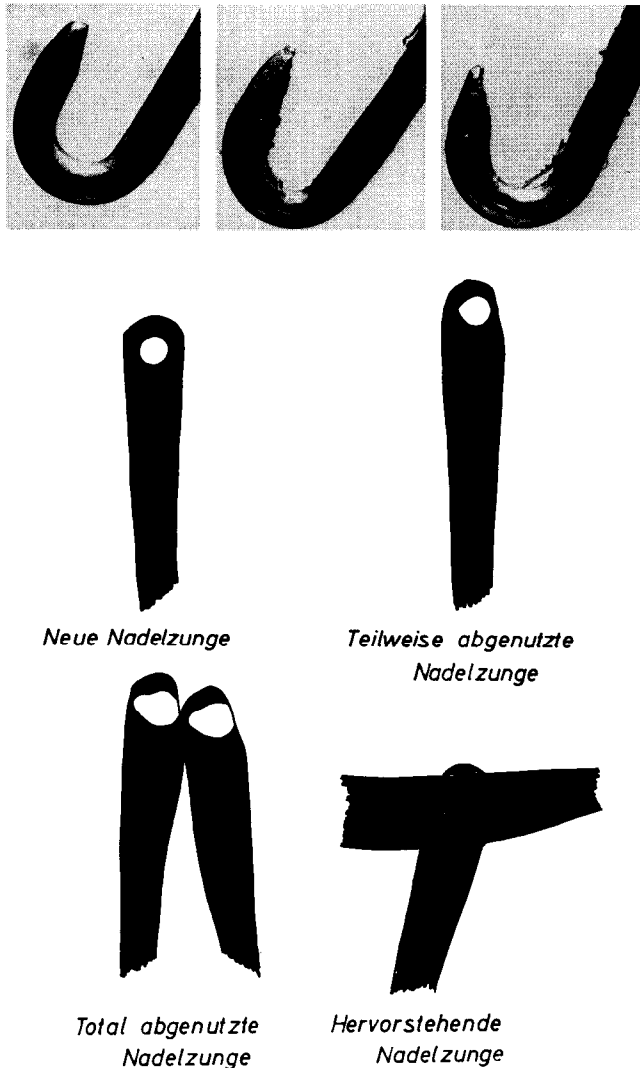


Abb. 4: Abnützungserscheinungen an Stricknadeln

Dieser wirkt wie eine Rasierklinge und kann Oligomerenablagerungen abschaben; aber auch die Faserhaut abschälen und die Fasertextur erkennbar verändern. Aber auch an der Nadelzunge wurden starke Schäden festgestellt. Dort wird das Loch gegenüber dem Rücken der Zunge nahezu eirund geschliffen. Die Zunge wird durch den Schlitz gedrückt. Nach und nach fällt die Zunge ganz ab, die Nadel kann keine Masche mehr bilden; schließlich bricht sie (Abb. 4, unten).

Solche Abnützungserscheinungen sind schon lange bekannt. Diese treten aber normalerweise erst nach vielmonatiger Laufzeit auf. Im vorliegenden Fall dauerte es nur etwa 14 Tage bis zum Totalschaden; das entspricht einer Produktion von ungefähr 500 kg Ware.

Üblicherweise hat die Verfahrenstechnik zur Behebung solcher Schwierigkeiten folgende Vorschläge:

- Einsatz eines guten Hilfsmittels, das während des Färbens die Oligomeren dispergiert (aber leider wissen wir noch nicht, wie es chemisch-konstitutionell aussehen soll).
- Einsatz von 2 bis 3% kationaktivem Weichmacher (Nachavivage ist besser als eine gleichzeitige Avivage; bessere Bedeckung der Ablagerungen).
- Verringerung der Färbetemperatur von ungefähr 130° C auf 110° C (= Verringerung der Oligomerenabscheidungen um ungefähr 60%).
- Färbebad so heiß wie möglich ablassen (110° - 115° C), in jedem Fall aber nicht unter 95° C (= Löslichkeitsgrenze der zyklischen Trimeren).
- Verringerung der Trocknungstemperaturen.

Bis jetzt scheint es, als hätte die Berücksichtigung dieser Vorschläge nur einen begrenzten Erfolg.

5. OLIGOMERENBEWEGUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON EINIGEN VERFAHRENSPARAMETERN

Daneben werden noch weitere Verfahrensparameter genannt, die den Oligomerenaustritt bzw. die Oligomerenablagerungen beeinflussen:

- Eine Dampfvorbehandlung, teilweise eine Wärmevorbehandlung überhaupt, erhöht den Oligomerenaustritt in Form eines Exsudates. Kann die Exsudierung ungestört erfolgen, so entstehen häufig Einkristalle.
- Intensität der Flottenzirkulation.
- Beschaffenheit des Betriebswassers.
- Beeinflussung der Oligomerenlöslichkeit durch Carrier.

Wir haben versucht, einige dieser Zusammenhänge zu klären.

5.1 Einfluß der Flottenzirkulation

Der von uns untersuchte Betrieb hat 40 Kreuzspul-HT-Färbeapparate, in denen tagaus tagein Polyestertexturgarne vorzugsweise in Muffform unter HT-Bedingungen gefärbt werden (bei ungefähr 130° C). Abscheidungen in Leitungen und Pumpen sind kaum jemals vorgekommen. Trotz der Scherkräfte, die gerade im Pumpengehäuse sehr stark sind.

Dagegen werden an den Apparatewänden und auf den Zwischentellern regelmäßige Beläge festgestellt. Nach dem ersten Arbeitstag liegt bereits ein dichter Belag vor, nach dem zweiten Arbeitstag ist dieser Belag etwas weniger sichtbar. Ab dem dritten Tag nimmt die Belagdicke deutlich zu (Abb. 5). Es scheint so zu sein, daß der Erstbelag eine Art Kristallisationszentrum für die nachfolgenden Oligomeren an verhältnismäßig rauhen Flächen (z. B. an der Apparatenwand) bildet, wo die Beläge bevorzugt entstehen; weniger intensiv dagegen an vergleichsweise hochglanz- bzw. elektropolierten Metallflächen (Zwischentellern).

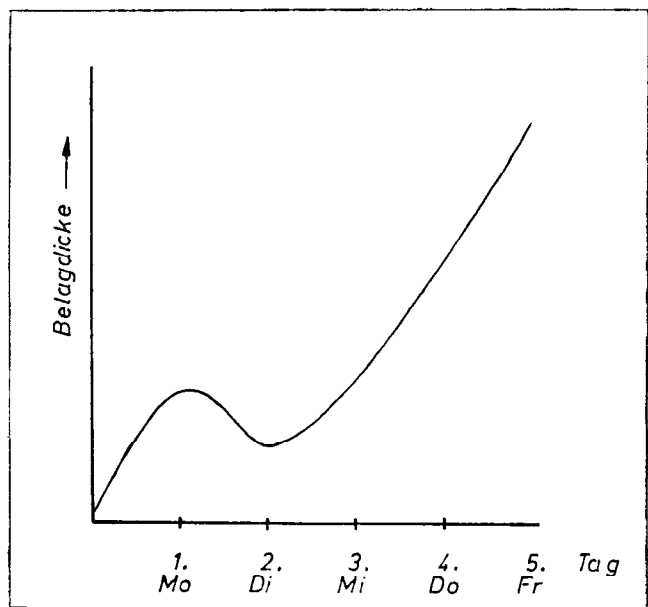


Abb. 5: Belagdicke an den einzelnen Arbeitstagen

Wir untersuchten die Bildung der Oligomerenbeläge, wie sie beim Färbeprozess erfolgen, und zwar:

- Ablagerungen auf der Faser sowie
- Ablagerungen auf den metallischen Teilen des Apparates.

Vorgänge auf der Faser:

Für die Beurteilung der abgelagerten Oligomeren dienen die Oligomerenformen, erhalten unter folgenden Bedingungen:

Polyesterfaser, erhitzt in Luft oder Stickstoffatmosphäre 30 min lang bei 140 bis 170° C. Hierbei bilden sich zyklische Trimere in Form schön gewachsener Einkristalle, meist hexa-

gonal umgrenzte, mäßig dicke Blättchen. Die Kristalle haben – Zeichen ihres verhältnismäßig langsamen Kristallwachstums – fast überall die gleichen Durchmesser. Von dieser Sublimationstendenz der zyklischen Trimeren haben Zahn und Seidel³ schon vor Jahren berichtet.

Ähnlich gebaute Einkristalle liefert auch eine hydrothermische Behandlung (160° C, 30 min). Allerdings sind die Einkristalle etwas weniger regelmäßig ausgebildet; auch sind sie öfters unregelmäßig gezackt.

Die Oligomerenausscheidungen auf der Faseroberfläche wurden elektronenmikroskopisch untersucht.

5.2 Experimentelles

Die Faseroberfläche wurde untersucht mit Hilfe von thermoplastisch gewonnenen Polystyrolabdrücken, die nach Ablösen der Oligomeren mit konzentrierter Schwefelsäure mit Platin/Kohle gleichzeitig schattiert wurden.

Es zeigte sich auf der fertig gefärbten Faser eine ungerichtete, ziemlich dichte Ausscheidung relativ kleiner bis sehr kleiner, unregelmäßig kantiger Teilchen (Abb. 6); die meisten von ihnen hatten die ungefähr gleichen Durchmesser. Die

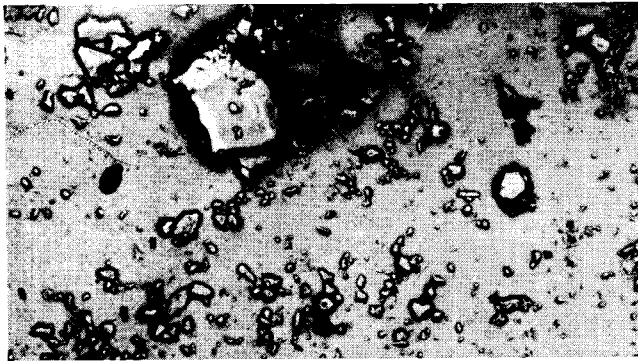


Abb. 6: Dichte Abscheidung relativ kleiner, unregelmäßig kantiger Oligomereiteilchen

kleinen, unregelmäßig geformten Teilchen haben zwar die Neigung, größere Kristalle auszubilden; aber der Aufbau der Kristalle wird immer wieder gestört: Carrier in der Färbeflotte bauen durch ihre lösende Wirkung den Kristall immer wieder ab. Auf alle Fälle bilden sich nur äußerst selten ganz kompakte Einkristalle aus (Abb. 7).



Abb. 7: Form- und Größenverteilung der kristallinen Exsulfate an HT-gefärbter Polyesterfaser

5.2.1. Vorgänge an den Metalloberflächen

Bei dieser Untersuchung wählten wir zwei Varianten:

- Metalloberfläche, vorzugsweise in Berührung mit der Faser (Trennbleche, Zwischenteller)
- Metalloberfläche, vorzugsweise in Berührung mit der Flotte (Apparatewände)

5.2.1.1. Zwischenteller als Ablagerungsfläche

Am Ende eines jeden Arbeitstages entnehmen wir einen Zwischenteller (Montag bis Freitag); der Samstag war Reinigungstag.

Schon nach dem ersten Arbeitstag war auf dem Zwischenteller ein ungewöhnlich starker Belag vorhanden. Er war mit dem bloßen Auge leicht zu erkennen.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß auf dem Zwischenteller ein äußerst dichter Belag von Kristallbändern in deutlicher Wirrlage vorhanden war, neben wenigen idiomorphen Einkristallen (Abb. 8).



Abb. 8: Äußerst dichter Oligomerenbelag auf dem Zwischenteller; Entnahme: Montag

Die bandförmigen Kristalle werden in Form eines „Rasens“ gebildet, der von der Blechoberfläche absteht. (Beim Abdruck wird dieser niedergedrückt, wobei die Kristallbänder häufig brechen oder beschädigt werden.) Im Blick auf die radiale Flottenführung hat sich dieser „Oligomerenrasen“ quer zur Flottenrichtung ausgebildet.

Warum sich gerade an den frisch gereinigten Zwischentellern (Montag) so starke Ablagerungen zeigen, vermögen wir noch nicht zu deuten.

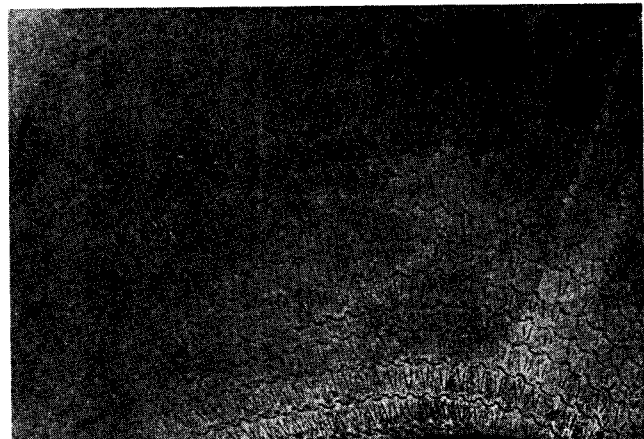


Abb. 9: Abdrücke des Muffumhüllungsstrumpfes im Oligomerenbelag

Besonders aufschlußreich war der am Donnerstag entnommene Zwischenteller. Hier fanden wir die unterschiedlichsten Oligomerenanordnungen:

- Obwohl auf den Zwischentellern von den Vortagen her bereits ein dichter Oligomerenbelag vorhanden war, bildete sich ein weiterer, dichter Belag aus. Dieser war so stark, daß sogar die Muffumhüllungsstrümpfe deutlich abgebildet wurden. Die jeweiligen Muffdehnungsverhältnisse sind dabei gut zu erkennen (Abb. 9).
- Außerdem fanden wir auf dem Zwischenteller wenige große, scharf ausgebildete Einkristalle mit fast gleichen Durchmessern und Winkeln von 60° bzw. 120° in der hexagonalen Grundform (Abb. 10).

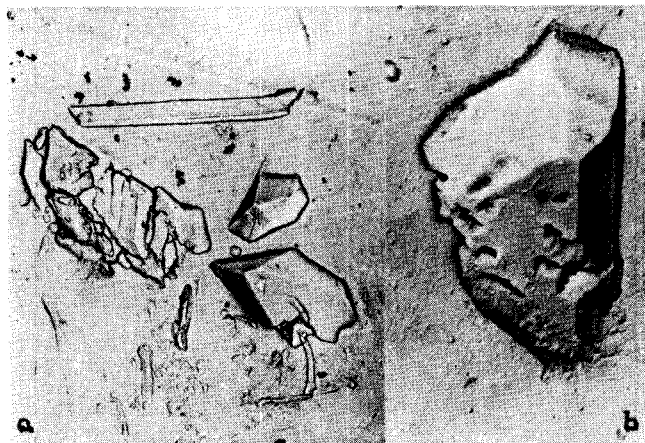


Abb. 10: Zwischenteller mit großen, kompakten Einkristallen; die hohen Ordnungszustände deuten auf langsames Wachstum bei der Abscheidung hin
 a) 4250fache Vergrößerung
 b) 9100fache Vergrößerung

- Aber noch andere Kristallformen und -größen waren zu sehen: So fanden wir zahlreiche langgestreckte, bandförmige, häufig gebogene Kristalle (Abb. 11). Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine abweichende Art der regelmäßigen Kristallgrundform, da alle Übergangsformen vom hexagonalen Umriß über Rautenformen zu Bandformen

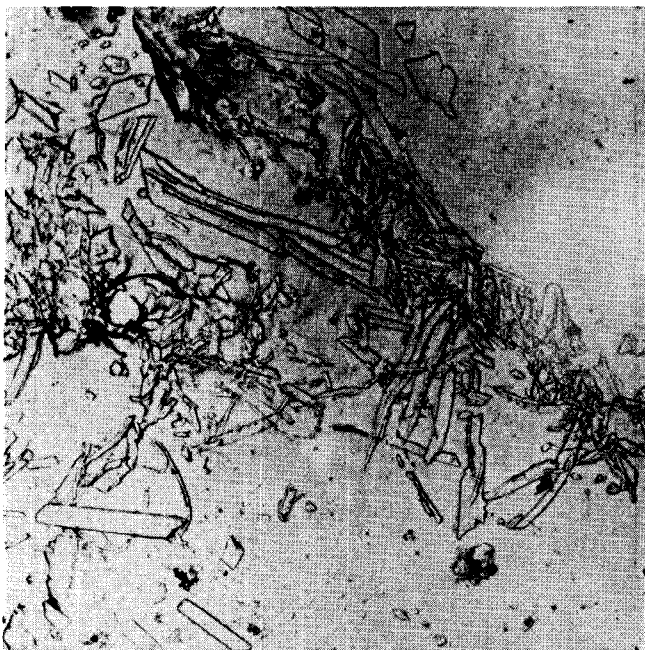


Abb. 11: Zwischenteller mit langgestreckten bandförmigen Oligomerenkristallen

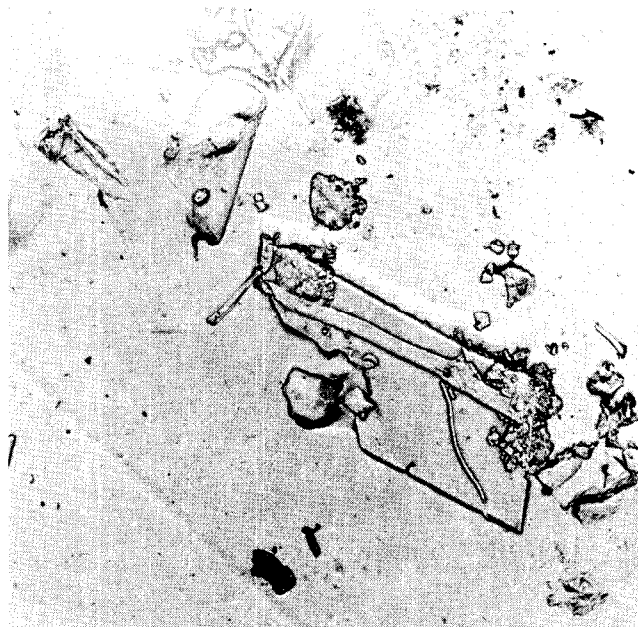


Abb. 12: Kristallübergänge zu flächenhaften Bandformen

mit Endflächenwinkeln von 60° bis 120° festgestellt werden konnten (Abb. 12).

Zweifellos handelt es sich in allen Fällen um zyklische Trimerer. Die bevorzugt „rundlichen“ Idealkristalle entstanden in strömungsfreien Bereichen des Flottensystems oder während der Ruheperioden. (Es wäre denkbar, daß zunächst regellos abgelagerte Oligomeren sich im Laufe der Woche – das heißt bis zum Donnerstag – zu Kristallen höherer Ordnung formierten.)

Die Band-, in Extremfällen sogar Fibrillenformen wurden sehr wahrscheinlich in der strömenden Flotte auskristallisiert.

Unter dem dynamischen Druck der Flottenströmung bilden die Oligomeren sogar verformte Kristalle aus. Sind auf dem Zwischenteller bereits kompakte Einkristalle fest abgelagert, so können diese als strömungshemmendes Zentrum wirken. Die bandförmig sich entwickelnden Kristalle werden in der Fließ-

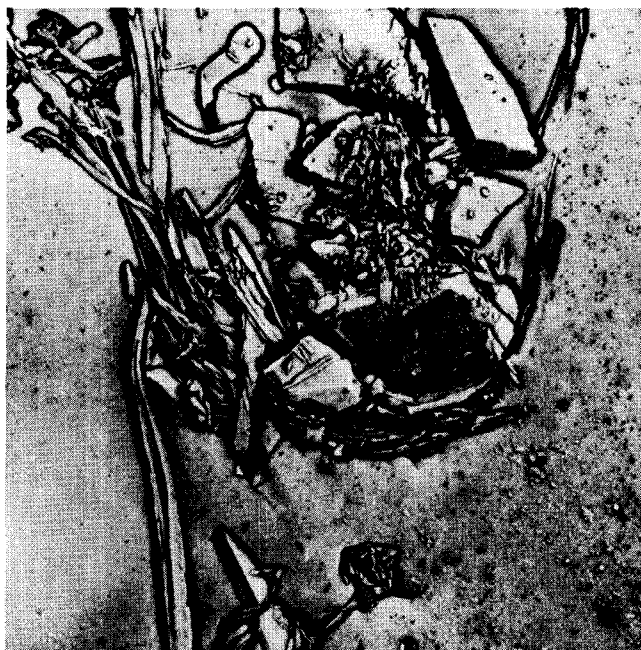


Abb. 13: Beeinflussung der Oligomerenablagerungen durch die Flottenströmung

richtung gebildet. sich um das strömungshemmende Zentrum herumlagernd.

Wir glauben daraus schließen zu dürfen, daß die Flottenbewegung bzw. -strömung in erster Linie die Art und Form, weniger aber die Menge der Oligomerenablagerungen beeinflusst (Abb. 13).

5.2.1.2. Apparatewand als Ablagerungsfläche

Leider war die elektronenmikroskopische Untersuchung der Apparatewand nicht möglich. Wir mußten uns damit begnügen, die Oligomerenabscheidungen mechanisch zu entfernen und dann zu untersuchen.

Den Belag untersuchten wir dunnschichtchromatographisch. Dabei fanden wir lediglich zyklische trimer Oligomere. Den am Freitag von der Apparatewand abgenommenen Oligomerenbelag untersuchten wir besonders sorgfältig. Obwohl dieser Belag von einer ganzen Arbeitswoche stammte, fanden wir lediglich die Farbstoffe darin verteilt, die unmittelbar von der vorausgegangenen Farbpartie stammten.

Selbst die noch wesentlich sensiblere Gelchromatographie vermochte keine andere Farbstoffkomponente zu ermitteln.

Daraus schließen wir: Mit den Oligomeren wird der Farbstoff bzw. die Farbstoffmischung niedergeschlagen und – auch während der Nachbehandlung (Spülen, reduktives Nachbehandeln usw.) – festgehalten.

Bei der nächsten Farbpartie wird der Farbstoff an die Flotte abgegeben. Der Farbstoffanteil ist aber verhältnismäßig gering: spürbare Farbtonumschläge sind daher wohl kaum zu erwarten.

Zum gleichen Ergebnis führte die Untersuchung des Oligomeren-Belages an einer Hisaka-/Mezzeria-Jetanlage.

5.2.2. Der Einfluß des Eetriebswassers auf die Oligomerenablagerungen

Es ist bekannt, daß die Beschaffenheit des Eetriebswassers einen großen Einfluß auf die Art und Form der Oligomerenablagerungen hat. Dabei geht auch die Behandlungstemperatur stark mit ein. Die Abscheidung von Produkten – als Wechselwirkungsprodukt von Oligomeren mit z. B. harten oder nicht völlig entharteten Wässern – sind gefährlicher als jene der Oligomeren selbst. Häufig verkrusten die bevorzugt benutzten pneumatisch wirkenden Ventile, dadurch ihre feinführende Funktionsweise einbüßend.

Wir sind eben dabei, diese Zusammenhänge zu klären. Zu diesem Zweck lenken wir einen Teil der strömenden Farblotte durch eine Koionne senkrecht übereinander angeordneter Glasfilitertiegel unterschiedlicher Porenweiten. Mit Hilfe eines äußeren Heir- bzw. Kühlmantels können wir die Teilchengrößen als Funktion unterschiedlicher Verfahrensbedingungen messen. Über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet.

5.2.3. Die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Oligomeren

Bei unseren Betriebsuntersuchungen hatten wir es in drei Fällen mit farbstoffbedingten Schwierigkeiten zu tun:

- vollständige Farbtonveränderungen unter HT-Bedingungen
- Farbstoffsgglomerationen
- iltliche Farbtonveränderungen an Polyester-Wickeljipern

Die Farbtonveränderungen, die in der ganzen Farblotte unter HT-Bedingungen auftraten, sind nach unseren Untersuchungen nicht oligomeren-spezifisch.

Wohl ermittelten wir oft recht spektakuiare Farbtonumschläge. Aber fast immer handelte es sich um solche Dispersionsfarbstoffe, bei denen wir als Stellmittel Suifitablaue feststeiten. Daß die reduzierend wirkende Sulfitablaue unter HT-Bedingungen zu Schwierigkeiten führen kann, ist durchaus denkbar. Wie weit dieses Stellmittel überhaupt notwendig ist, müßten die Farbenfabriken erläutern.

Die Farbstoffagglomerationen dagegen können durch Oligomere durchaus beeinflusst werden. So beschreibt v. d. ELTZ Vorgänge beim Färben von Polyester-texturgarnen, wo die Gefahr des Ausbutterns von Dispersionsfarbstoffen

besteht⁴. Er empfiehlt einen Zusatz von Leomin HSG, und zwar erst unmittelbar nach Erreichen der Färbetemperatur (125° C).

Im übrigen wurden auch schon gegenteilige Stimmen aus Praktikerkreisen vernommen⁵.

Befürchtet man eine Dispersionslabilität eines Farbstoffes bzw. einer Farbstoffkombination, so sollte man zweckmäßigerweise im Labor-Kreuzspul-HT-Apparat einen Vorversuch (3–4% Farbstoffeinsatz) durchführen. Ist die Farbflotte in der höhertourigen Laborapparatpumpe (ungefähr 30W Touren/min) stabil, ist auch bei den niedrigertourigen Pumpen der Großapparate nichts zu fürchten.

Erweist sich ein solcher Farbstoff für zu instabil und agglomerationsanfällig, so kann er immer noch in der Stuckfarberei in Färbemaschinen (einschließlich den Jetanlagen) mit Erfolg eingesetzt werden. Daraus können wir schließen, daß – trotz ähnlicher Wechselwirkung Oligomere : Farbstoff – es letztlich die Pumpenscherkräfte sind, die die Dispersionsstabilität gestaltend beeinflussen.

Diese Erscheinung der örtlichen Farbtonänderungen ist häufig auf Oligomereinfluß zurückzuführen⁶. Einen solchen Fall hatten wir genauer untersucht.

Es fiel auf, daß der Fehler bevorzugt bei Polyester-muffs an der Muffstirnseite auftrat. Geißfärbungen waren besonders gefährdet (Abb. 14).



Abb. 14. Schwarzweiß-Aufnahme eines gelben Polyester-muffs mit grün verfarbtem Innenteil (zwischen den Pfeilen)

Die Fehlerstellen – blaugrüne Flecke – wurden untersucht und mit normalgefarbten Stellen verglichen.

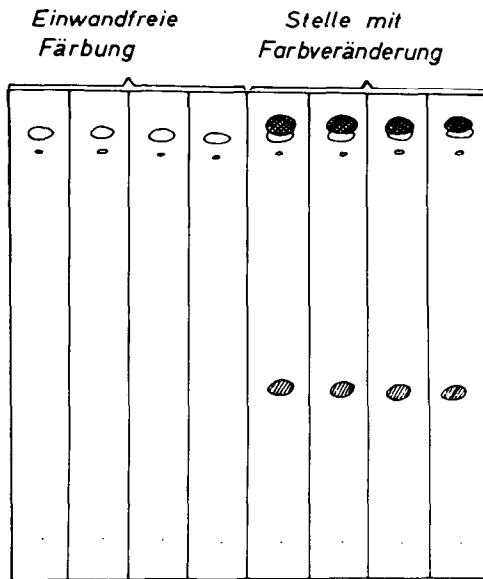
Durch eine bestimmte Methode der Dünnschichtchromatographie (1,7) stellten wir fest, daß die Beschaffenheit des Farbstoffes an den fehlerfreien Stellen mit jenen an den fehlerhaften Stellen übereinstimmte. Dagegen fanden wir an den Fehlerstellen starke Ablagerungen zyklischer Trimerer und linearer Oligomere (Abb. 15). Diese haben zu dem beträchtlichen Farbtonumschlag geführt. So weit erkennbar, ist der Farbtonumschlag reversibel – wenn man die Oligomeren durch organische Lösungsmittel quantitativ entfernt.

Wie aber kam es zu diesen Ablagerungen?

5.2.4. Die Rolle der Carrier

Die eigentliche Fehlerursache war auf den Carrier zurückzuführen. Der Einsatz von Carriern, auch unter HT-Bedingungen, hat seine Berechtigung. Zwar vermag er hitzedifferenzbedingte Texturungleichheiten nur bedingt auszugleichen, dennoch hat er einige anerkannte farberische Vorteile.

Bekanntlich hat der Carrier eine oligomerenlösende Wirkung. Die Apparatewände sind, so haben wir gesehen, mit Oligomeren stark belegt. Dieser Belag wird nicht entfernt durch jene Maßnahmen, die allzuoft empfohlen werden:



- Farbstoff
- Trimere Hydroxycarbonsäure
- ⊙ Cyclische Trimere

Abb. 15: Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Oligomerenablagerungen; Garn v. M., extrahiert mit Monochlorbenzol

Trägerschicht: Kieselgel HF₂₅₄
 Fließmittel: Tetrahydrofuran/3n Ammoniak 5:1

- reduktive Nachreinigung (4 ml/l NaOH, 38 Bé, 2 g/l Hydro-sulfid),
- Ätzalkalibehandlung (die zyklischen trimeren Oligomere erweisen sich als recht alkalistabil),
- Natriumhypochlorit, das gelegentlich empfohlen wird, hat keine nennenswerte Wirkung.

Die beste oligomerenablösende Wirkung haben die Carrier, vorneweg das 1,2,4-Trichlorbenzol. (Dieses aber ist aus toxischen Gründen nicht empfehlenswert.)

Zur Vermeidung carrierbedingter Schwierigkeiten gibt es zwei ernst zu nehmende Vorschläge:

- Verzicht auf Carrier bzw. dessen Einsatz nur in Ausnahmefällen; dafür aber Erhöhung der Färbetemperatur auf 135° C, gelegentlich sogar bis 140° C.
- Falls - in den besagten Ausnahmefällen - z. B. aus Gründen der Egalität und Durchfärbung doch ein Carrierzusatz erforderlich ist, wird empfohlen: Zusatz des Carriers erst gegen Ende des Färbeprozesses.

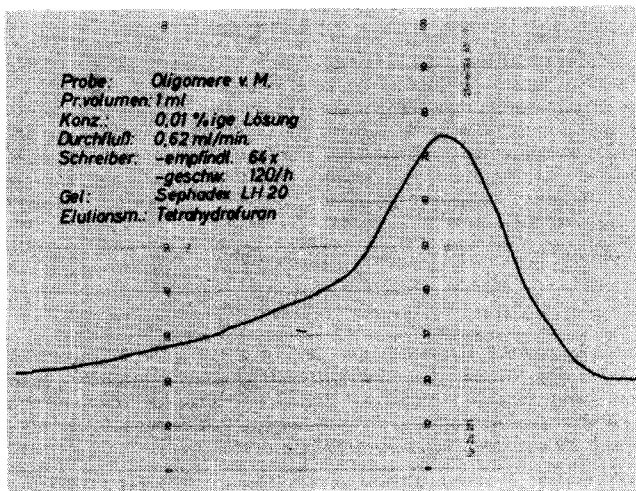


Abb. 16: Gelchromatographischer Nachweis zyklischer Trimerer

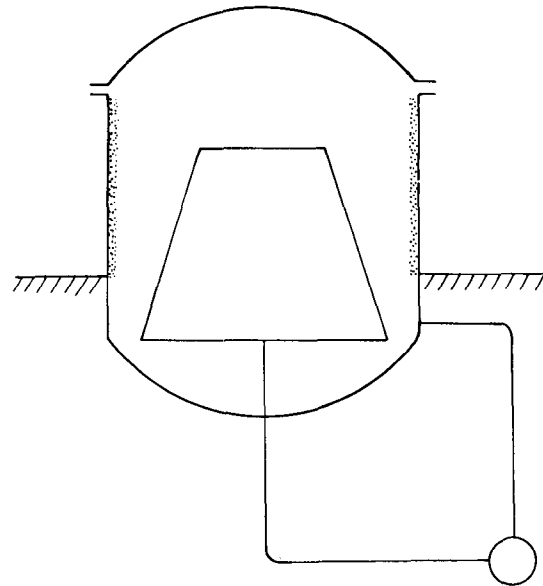


Abb. 17: Ungleiche Oligomerenablagerungen durch Kaltluft-einfluß

Diese Maßnahme mag sich zwar färberisch rechtfertigen, sie fördert aber die Gefahr, daß Oligomerenbeläge von den Apparatewänden abgelöst und an strömungsgünstigen Stellen - wie im vorliegenden Fall - wieder abgelagert werden.

Vom Standpunkt des Oligomerenhaushalts aus gesehen, wäre es zweckmäßig, den Carrier von Anfang an zuzusetzen. Dadurch wird die Oligomerenkristallisation gestört, und die Ablagerungen werden erschwert.

Oder aber wir machen überhaupt die Flucht nach vorn. Dazu zum Schluß noch folgendes Beispiel:

Bei der Untersuchung der Wandbeläge stellten wir auf gelchromatographischem Weg fest, daß der Oligomerenbelag ausschließlich aus zyklischen Trimeren besteht und daß dieser mit ungleicher Schichtdicke vorliegt (Abb. 16). Den stärkeren Belag hatte meistens der Wandungsanteil, der aus dem Gebäudeboden herausragte (Abb. 17). Der in den (meist wärmeren) Armaturenraum bzw. Pumpenraum hineinragende Apparaturteil war weniger belegt. Allerdings können sich durch das Ablassen (heißer) Flotten auch am Apparatenboden Oligomerenbeläge bilden. Diese haften aber üblicherweise nicht so stark. Auch im Kreisumfang des Innenmantels herrschen ungleiche Belagdicken. Kann beispielsweise Kaltluft durch ein offenes Fenster auf die Apparatewand treffen, so bildet sich dort ein ungleich dickerer Belag (Abb. 18).

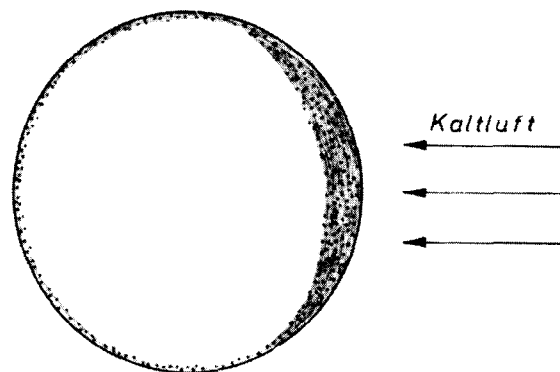


Abb. 18: Oligomerenablagerungen im Färbearparat

Das bedeutet also: Trotz der Hochtemperatur im Apparateninneren sind die Apparatewände teilweise so gekühlt, daß die Oligomerenkristallisation in diesen Bereichen besonders begünstigt ist.

Daher ergibt sich auch die – freilich recht hypothetische – Frage: Was wäre, wenn wir die Apparatewände bewußt und kontrolliert kühlen würden?

Zugegeben, der Energieverlust darf nicht übersehen werden. Andererseits bestünde die Möglichkeit, die Oligomeren, vor allem die leicht kristallisierenden zyklischen Trimeren, auf diese Art aus dem Färbegleichgewicht herauszunehmen und sie an den Apparatewänden „festzufrieren“, wo sie nun (vielleicht) keinen Schaden mehr machen.

Diese erkennbare Entwicklung der kürzerflottigen Apparatesysteme (z. B. Tubular-Brückner, Frauchiger) käme diesem verfahrenstechnischen Vorhaben konstruktiv entgegen.

Aber das soll nur eine Anregung sein, spekulativ und unverbindlich. Vielleicht könnte man darüber einmal diskutieren.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Polyesteroligomere, auf der Faser abgelagert, können beim Faden zu Laufsicherheiten führen, wenn die Oligomeren mit der Faser „vertempert“ sind. In solchen Fällen ist eine Nachavivage praktisch ohne Einfluß.

Ein inniger Verbund zwischen Oligomeren und Fasern erfolgt bei Anwesenheit von Carriern oder durch hohe Trocknungstemperaturen. Die raue Faser Oberfläche führt zu einem außergewöhnlich großen Verschleiß metallener Fadenführungsorgane. Stricknadeln waren bereits nach 14 Tagen völlig zerstört. Manchen (Dispersions-)Farbstoffen und deren Stellmitteln kommt hierbei eine besondere verfahrensschwerende Rolle zu.

Während des Färbeprozesses (Kreuzspulen bzw. Muffs) erfolgen zwei Arten von Ablagerungen:

– auf der Faser,

– an Metallteilen des Apparates (Wände und Zwischenteller).

Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen: Zuerst erfolgt eine relativ unregelmäßig geformte Ablagerung von Oligomeren auf der Faser und zum Teil auch auf dem Metall; erst später bilden sich höhere Ordnungszustände aus. Die Anwesenheit von Carriern wirkt diesem Kristallaufbau entgegen.

Kompakte Einkristalle bilden sich nur selten, und dann nur an strömungsruhigen Stellen, aus. An den Zwischentellern bilden sich bevorzugt bandförmige Einkristalle. Sie ragen rasenartig aus der Metalloberfläche heraus.

Sitzt ein Wickelkörper fest auf dem Zwischenteller auf, so können sich innerhalb des Maschenbogens des Überziehstrumpfes strömungsarme Zonen bilden. Hier entstehen bevorzugt sehr gleichmäßige, ideale Einkristalle.

Das Kristallwachstum ist selbst in strömender Flotte möglich. In diesem Fall ist die Bildung der Band- bzw. auch der Fibrillenform begünstigt.

Oligomere, an der Apparatewand niedergeschlagen, reißen den Farbstoff mit nieder. Er wird aber im darauffolgenden Färbeprozess wieder extrahiert.

Die Beschaffenheit des Betriebswassers kann die Abscheidung von Oligomeren beeinflussen. Härtebildner führen zu Teilchenvergrößerungen. Eine Verstopfung pneumatischer Ventile ist dadurch möglich.

Farbtonänderungen, die bei HT-Färbungen auftreten, sind nicht unbedingt oligomerspezifisch. Reduktiv wirkende Stellmittel können auch eine Farbstoffverkoagung auslösen. Örtliche Farbtonänderungen sind häufig auf Oligomerenablagerungen zurückzuführen. Diese werden durch die (lösend wirkenden) Carrier verursacht oder zumindest begünstigt. Solche Farbtonänderungen sind nicht durch Veränderung der chromophoren Zentren bedingt. Nach quantitativer Entfernung der Oligomeren tritt an solchen Stellen meistens wieder der ursprüngliche Farbton auf.

Die Art, Form und Menge der Oligomerenablagerungen in den Färbearparaten ist stark abhängig von der (kühlend wirkenden) Außentemperatur. Eine bewußte und kontrollierte Kühlung der Apparatewände könnte eine Herausnahme der strömenden Oligomeren durch „Festfrieren“ bringen.

4) v. d. ELTZ, Melliland Textilberichte 50 (1970), 956–957

5) J. KREHNKE, Textilindustrie 73 (1971), 159–162

6) W. KUNZE, Textil-Praxis 24 (1969) 464–466

7) H. ZAHN und P. KUSCH, Textilindustrie 69 (1967), 880–885

Diskussion

Lenz: Sie sprachen fast nebenbei davon, daß man mit der Avivage ein schützendes bzw. ein kaschierendes Mäntelchen über die Oligomeren hängen kann. Haben Sie irgendwelche Erfahrungen oder Beobachtungen gemacht, bei denen die Spinnnavigen von den Rohgarnen irgendeinen Einfluß auf oligomere Ablagerungen in der Texturierung haben?

Senner: Ja, diese Frage ist durchaus berechtigt – ich habe hier einen sehr konkreten Fall vor mir. Wir wissen, daß gerade bei den Bedingungen der Texturierung eine sehr deutliche Abwanderung der Präparation erfolgt – es sieht fast wie eine fraktionierende Abwanderung aus. Diese besteht aus den Präparationssubstanzen einerseits und Emulgatoren, Dispergatoren andererseits und drittens noch – das haben wir in der Zwischenzeit festgestellt – aus Oligomeren, die mit herausgetragen werden. Das heißt, daß bereits in die Präparationen eingewanderte Exsudate, die besonders leicht flüchtig sind, sich an den Kästen oder an den Röhren, die durch die Kästen führen, als dicke Beläge ablagern. Dort können Sie deutlich zwei Arten von Belägen sehen: den, der in den Röhren verbleibt, und den, der aus den Röhren herausragt, also den Komponentenanteil, der unter den thermischen Bedingungen der Texturierung noch flüssig ist, so daß er aus den Texturier-Röhren ausfließen kann. Die Untersuchungen hierüber sind noch voll im Gange.

Lenz: Sie sprachen gerade jetzt von der Förderung; ich wäre an der Reduzierung aber eher interessiert. Besteht auch die Möglichkeit, daß eine Avivage auf einer Faser einen Zementierungseffekt erzeugt?

Senner: Das wäre denkbar. Nach unseren bisherigen Erfahrungen haben wir aber meistens das Umgekehrte gefunden, nämlich, daß durch die Avivage sowie durch die Präparation, die vom Faserhersteller aufgebracht wurde, zumindest teilweise eine bevorzugte Ablagerung in der Präparationsschicht stattfindet. Daß diese beiden sich gegenseitig durchdringen, ist klar. Wir finden Präparationen sehr häufig in den tiefen Bereichen – wir haben gestern über die Hohlräume gehört und könnten entsprechend ganz neue Modellvorstellungen zugrundelegen – und andererseits Oligomere in den Mantelbereichen, wo bevorzugt vor allem die Präparationen sitzen.

Was wir dagegen tun können? Darüber möchte ich mich nicht äußern; solange wir den kinetischen Ablauf noch nicht völlig im Griff haben, ist es eben verfrüht, heute schon Empfehlungen auszusprechen.

Turner: Sie haben in Ihrem Beispiel Blau und Grün erwähnt, wobei Sie durch Ausschlußverfahren praktisch ermitteln konnten, daß der eine Farbstoff irgendwelche Stellmittel enthielt, die schädlich waren und die Oligomerenbildung hervorriefen. Der Ausdruck „Stellmittel“ ist bei Dispersionsfarbstoffen nicht am Platz, denn in den Dispersionsfarbstoffen sind normalerweise keine Stellmittel, sondern Dispergiermittel, vielleicht noch Netzmittel enthalten.

Nun aber eine Frage: Sie haben weiter erwähnt, daß der Farbstoff, allein verwendet, keine Schwierigkeiten bereitet, in Kombination jedoch zur Oligomerenbildung Anlaß gibt. Das verstehe ich nicht ganz. Wenn das Dispergiermittel schuld ist, dann müßten Sie doch bei der Verwendung als Einzelfarbstoff eine Erhöhung des Oligomerenanteils bzw. an Dispergiermittel haben, verglichen mit der Kombination, wo weniger von diesem Farbstoff enthalten ist.

Eine Zusatzfrage: Gibt es von diesem Farbstoff X eine Flüssigeinstellung? Wenn ja, dann würden Sie mit dieser Flüssigeinstellung weit aus weniger Schwierigkeiten haben als mit der Pulvereinstellung, weil da nur wenig Dispergiermittel enthalten ist.

Senner: Vielen Dank, Herr Turner, für Ihre Anregung. Zum Stellmittel möchte ich nur sagen, daß hier wohl ein lapsus linguae passierte. Ich habe hier die Formulierung von einem Kunden übernommen, der von „Stellmitteln“ sprach. Sie haben aber schon recht, es wäre hier weit aus günstiger, von „Dispergiermitteln“ zu reden.

Bevor ich allerdings Ihre Frage beantworte, möchte ich mir erlauben, eine Gegenfrage zu stellen: Würden Sie beispielsweise die Sulfitablauge, von der ich vorhin sprach und von der man weiß, daß sie in manchen Dispersionsfarbstoffen enthalten ist, auch als Dispergiermittel betrachten?

Turner: Ja, ich weiß, diese Sulfitablaugen werden den Farbstoffen als Dispergiermittel zugesetzt.

Senner: Ich wollte hier den Farbenfabriken keine kriminellen Motive unterstellen, sondern mich bloß vergewissern, ob wir auf der gleichen Frequenz sind. Wenn also Sulfitablauge der dispergierenden Funktion wegen zugesetzt wird und damit auch den Titel „Dispergiermittel“ verdient, dann wollen wir in Zukunft nur noch von Dispergiermitteln sprechen.

Zu Ihrer ersten Frage: Ich habe nicht gesagt, daß ich den Zusammenhang verstehe, ich habe nur einfach kommentarlos den statistischen Hergang und Ablauf geschildert. Ihr Hinweis bezüglich des Flüssigfarbstoffs ist aber auf jeden Fall wertvoll, den werde ich aufgreifen, obwohl ich noch nicht sagen kann, ob es von dem besagten Farbstoff eine Flüssigfarbstoffeinstellung gibt. Das war nämlich kein deutscher Farbstoff – auf jeden Fall werden wir das auch probieren. Denkbar wäre es, daß hier andere Verhältnisse vorliegen.

Turner: Ich möchte auch noch einen anderen lapsus linguae korrigieren. So sagten Sie beispielsweise, daß Sie einen Farbstoff, der nicht so gut ist, in die Stückfärbung überweisen würden. Wenn ich aber Färber bin und müßte dann mit dem Farbstoff auf dem Stückbaum färben, würde ich Sie zum Tempel hinausjagen.

Senner: Das ist sicher richtig. Ich hätte auch sagen können: ausgenommen die Apparatefärberei. Daß wir bei der Stückbaumfärberei die gleichen Bedingungen vorliegen haben wie ungefähr in der Kreuzspulapparatefärberei, ist völlig klar. Ich habe in erster Linie an die Hespalkufenfärberei, an die HT- und auch zum Teil an die Jetanlage gedacht.

Bühler: Wir müssen leider unsere Diskussion jetzt abschließen. Aber ich bin überzeugt, daß Herr Professor Senner noch gerne bereit ist, sich dem einen oder dem anderen Herrn persönlich zur Verfügung zu stellen, um einige weitere Fragen zu beantworten.

Literatur:

- 1) G. VALK, E. LOERS und P. KÜPPERS, Melliland Textilberichte 51 (1970), 5, 504–508
- 2) M. RIEBER, Textilindustrie 69 (1967), 847–852
- 3) H. ZAHN und B. SEIDEL, Makromolekulare Chem. 29 (1959), 70; Dissertation, Heidelberg 1957

Das optische Aufhellen von Chemiefasern aus organischen Lösungsmitteln

Dr. Gerhard Reinert

CIBA-GEIGY AG, Basel/Werk Rosental

In dem Referat wird versucht, einen Überblick über den derzeitigen Stand des optischen Aufhellens von Chemiefasern aus Lösungsmitteln zu geben. Gleichzeitig soll die Thematik des optischen Aufhellens nicht nur in praktischer, sondern auch in theoretischer Hinsicht etwas weitgespannter aufgezeigt werden.

Textilveredlungsprozesse aus Chlorkohlenwasserstoffen, vor allem aus Perchloräthylen, stellen den Textilveredler vor ganz neuartige Aufgaben. Im physikalischen wie im physikalisch-chemischen Verhalten sind Chlorkohlenwasserstoffe grundsätzlich verschieden von dem bisher vertrauten Medium Wasser. Es soll deshalb nicht versäumt werden, auf einige Grundlagen und grundsätzliche Unterschiede zwischen Wasser und Perchloräthylen einzugehen. Desgleichen sollen einige mögliche Auswirkungen des Perchloräthylens auf das Fasersubstrat behandelt werden, wie zum Beispiel Schrumpfung sowie die Retention von Lösungsmitteln.

Was das optische Aufhellen aus Perchloräthylen betrifft, so wird auf diskontinuierliche Aufhellprozesse für Polyamid und Polyacrylnitril näher eingegangen und die Problematik beim optischen Aufhellen von Polyester gestreift. Weiters werden kontinuierliche Aufhellprozesse für Polyamid- und Polyesterfasern sowie für die Acetylzellulosefaser besprochen. Vor allem wird auch auf Kombinationsmöglichkeiten von Aufhellprozessen mit Reinigungs- und Ausrüstungsverfahren verwiesen, denn gerade in der Prozeßintegration und in Verfahren, die aus wäßrigem Medium nicht oder nur unvollkommen möglich sind, dürfte eine wichtige Möglichkeit für zukünftige Verfahren aus Chlorkohlenwasserstoffen liegen.

In this paper it was attempted to give a survey of the present development of optical bleaching of man-made fibres with organic solvents. At the same time optical bleaching will be discussed not only theoretically but also from practical experience.

Textile modifying processes with chlorinated hydrocarbons, especially perchloroethylene, expose the expert to completely new tasks. Chlorinated hydrocarbons are both in their physical and chemical reactions quite different from water, the previously used medium. Therefore, the basic differences between water and perchloroethylene must be discussed. Moreover, some possible effects of perchloroethylene on the fibre substrate, such as shrinkage, and retention of solvent will be dealt with.

As far as optical bleaching with perchloroethylene is concerned, the discontinuous optical bleaching processes for polyamide and polyacrylonitrile will be discussed in greater detail, and the problem of optical bleaching of polyester be touched on. Besides, reference will be made to possible combinations of optical bleaching processes and cleaning or finishing processes, because especially in the integration of processes that are not at all or only incompletely feasible from thin liquids important future processes with chlorinated hydrocarbons might be developed.

1. EINLEITUNG

Neben der Entwicklung wirtschaftlicherer und verbesserter Arbeitsmethoden in der Textilveredlung rückte in den letzten Jahren auch die damit zusammenhängende Abwassersanierung und einigenorts auch die Frischwasserbeschaffung vermehrt in den Blickpunkt textiler und textilmaschineller Entwicklungsarbeiten. Folgende Tendenzen seien hierfür beispielsweise genannt:

- Vermehrter Einsatz biologisch abbaubarer Produkte (Tenside);
- Ausschaltung bzw. Verringerung ökologisch bedenklicher Substanzen und Verfahren (z. B. Carrier, biologisch nicht abbaubarer Tenside);
- Entwicklung von flottensparenden wäßrigen Prozessen (z. B. Schaumfärben);
- vermehrter Einsatz von Trockenveredlungsverfahren (z. B. Transferdruckverfahren, Thermosolprozesse);
- Abwasserreinigungstechnologien, gegebenenfalls mit betrieblichen Wasserkreisläufen;
- Textilveredlung mit anderen Lösungsmitteln als Wasser.

In diesem Referat soll uns das zuletzt genannte Thema, nämlich die Textilveredlung aus organischen Lösungsmitteln, beschäftigen. Über die Textilveredlung aus organischen Lösungsmitteln wurde im letzten Jahrzehnt heiß diskutiert und viel veröffentlicht. Was die einen als „Psychose“ kritisierten, war für andere die Textilveredlung der Zukunft¹. Die Geister der Fachleute scheiden sich noch erheblich. Trotz allem kann aber wohl heute bereits gesagt werden, daß sich die Lösungsmitteltechnik gewisse Teilgebiete der Textilveredlung erringen wird, daneben werden aber auch die vorher aufgezählten Alternativen nichts an Aktualität einbüßen.

Hier soll ausschließlich vom optischen Aufhellen von Chemiefasern und – am Rande – von damit verbundenen Veredlungsprozessen aus Lösungsmitteln gesprochen werden. Wir betrachten die Textilveredlung aus Lösungsmitteln als umfassenden Problembereich, darum sollen auch einige theoretische Betrachtungen zur Abrundung und Ergebnisse einiger Faseruntersuchungen zur Sprache kommen.

2. ALLGEMEINES ÜBER LÖSUNGSMITTEL

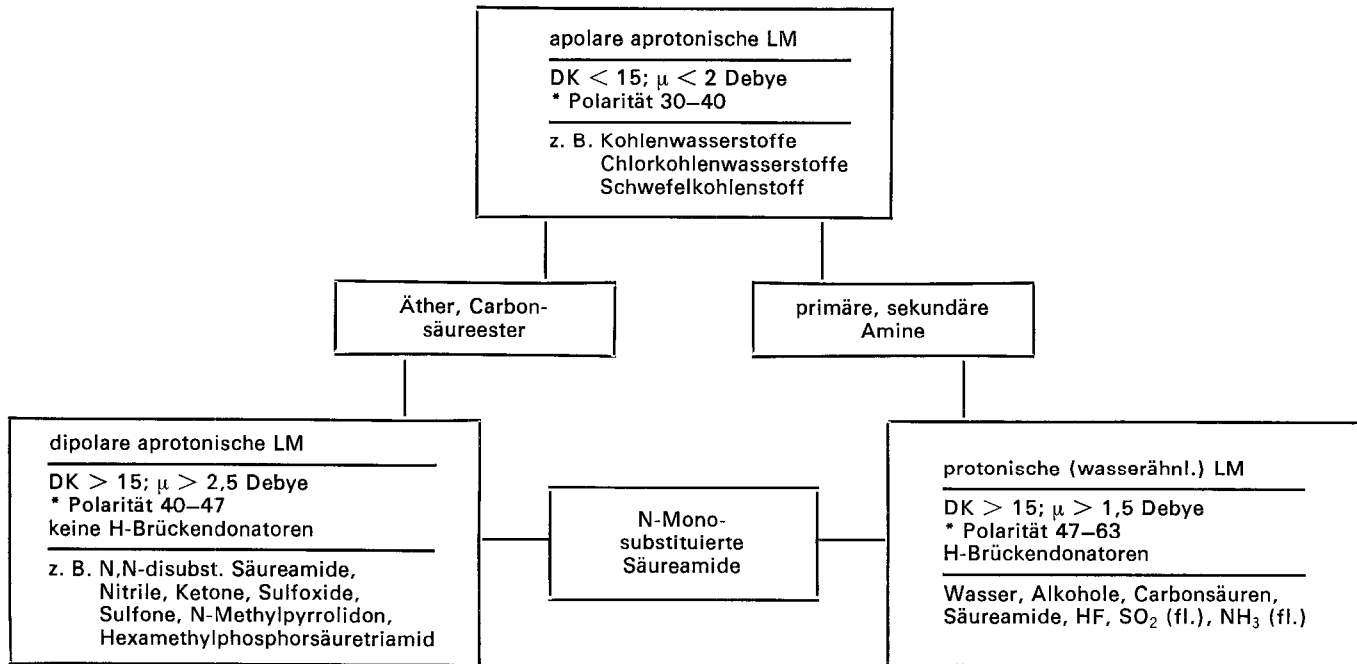
Für Textilveredlungsverfahren aus Lösungsmitteln kommt zur Zeit bevorzugt das relativ billige, unbrennbare und in der Chemisch-Reinigungsindustrie fast ausschließlich benutzte Perchloräthylen in Frage. Unsere Denkprozesse für Textilveredlungsverfahren sind fast ausschließlich auf das Lösungsmittel Wasser abgestellt. Gerade dieses Lösungsmittel nimmt aber in vielen seiner Eigenschaften eine Sonderstellung ein². Es dürfte daher für unsere Betrachtungen angebracht sein, eine Klassifizierung der Lösungsmittel allgemein vorwegzunehmen.

Hinsichtlich der Wechselwirkungen von Lösungsmitteln mit Gelöstem und Ungelöstem (Faser) kann man eine Klassifizierung, wie sie in Tabelle 1 angegeben ist, treffen^{3,4}.

Summarisch ist festzustellen, daß Perchloräthylen ein apolares, aprotisches Lösungsmittel ist. Es entwickelt keine gerichteten, absättigbaren Wechselwirkungen (Coulombsche, Ladungsüberführungskräfte, Wasserstoffbrücken usw.) mit Gelöstem, Ungelöstem und mit sich selbst. Seine Wechselwirkungen mit Gelöstem beruhen vielmehr auf ungerichteten, unspezifischen, nicht absättigbaren Kräften (sogenannten Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte u. a.). Im Gegensatz dazu stehen Wasser und wasserähnliche Lösungsmittel, die in erster Linie gerichtete Wechselwirkungen entfalten. Diese Eigenschaften sind die Ursache der hervorragenden Stellung dieser Lösungsmittel auch hinsichtlich textilchemischer Prozesse.

So sei bereits hier darauf verwiesen, daß textilchemische Prozesse, bei denen eine Verankerung der Chemikalien durch Ausziehprozesse in der Faser erfolgen soll, deren Ausziehmechanismen ionogener Vorgänge bedürfen und eine Faserquelle voraussetzen (z. B. Färben von Polyamid, Polyacrylnitril, Wolle, Baumwolle mit ionogenen und Reaktionsfarbstoffen), nur in protonischen Lösungsmitteln durchgeführt werden können. Diese Lösungsmittel erfordern aber andererseits zur Rückgewinnung einen zu hohen Energieaufwand. In apolaren, aprotischen Lösungsmitteln sind nur Ausziehverfahren für Textilchemikalien, wie optische Aufheller, möglich, die über reine Diffusionsvorgänge ablaufen.

Tabelle 1: Einteilung der Lösungsmittel nach Parker^{3,4}



* Polarität = Summe aller Wechselwirkungen; in kcal/mol bei 25°
DK = Dielektrizitätskonstante bei 25°⁴
μ = Dipolmoment in Benzol

Mit dieser schematischen Einteilung (Tab. 1) lassen sich zahlreiche physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften (z. B. Verdampfungs- und spezifische Wärmen, Siede- und Festpunktabhängigkeit vom Molekulargewicht, Lösevermögen usw.) zuordnen.

In Tabelle 2 sind zum Vergleich noch einige typische physikalische Konstanten von Wasser und Perchloräthylen vermerkt (ein umfassender Überblick über Eigenschaften von Chlorkohlenwasserstoffen siehe⁵).

Der physikalisch-chemische Aufbau von Lösungsmitteln ist von großer Bedeutung für deren Lösevermögen. Allgemein gilt der Grundsatz, daß ein Lösungsmittel einen gleichen oder verwandten chemischen Stoff viel leichter löst als einen mit andersartigem chemischem Aufbau. Nach dieser Faustregel ist Perchloräthylen – wie Sie wissen – ein ideales Lösemittel für unpolare Substanzen, wie Fette, Paraffine, Präparationsmittel, Texturieröle, Wachse, bestimmte Polymerschichten usw. – alles Substanzen, die sich in Wasser nicht oder schlecht lösen.

Der Einsatz von Perchloräthylen in der Textilindustrie ist dort sehr interessant, wo Wasser nicht das optimale Lösungsmittel ist, also vor allem für Vor- und Nachreinigungsprozesse von

Chemiefasermaterial (wo unpolare Substanzen im Spiele sind), aber auch bei Ausrüstungsverfahren, bei denen zum Beispiel filmbildende, wasserempfindliche Chemikalien oder Chemikalien, die schlecht stabile wäßrige Emulsion ergeben, zum Einsatz kommen (Silikonierungen, Fluorcarbonharzausrüstungen u. a.). Im Sinne einer Verfahrensintegration liegt es nun nahe, auch Prozesse wie optisches Aufhellen (also Verfahren, bei denen die Chemikalien in der Faser verankert werden müssen) aus Perchloräthylen vorzunehmen, wengleich in solchen Fällen den Perchloräthylenflotten sehr oft polare Eigenschaften „verliehen“ werden müssen.

3. PERCHLORÄTHYLENFLOTTEN UND FASERMATERIAL

Gleich vorweg ist zu sagen, daß bei den in der Textilindustrie wichtigen Fasern, mit Ausnahme von Polypropylen bei Heißbehandlungen in Perchloräthylen, keinerlei schädliche technologische Auswirkungen festgestellt werden konnten.

Im Rahmen dieses Kapitels soll nur auf zwei Punkte experimenteller Ergebnisse eingegangen werden, nämlich auf – die sogenannte Perchloräthylenretention und auf – die Schrumpfung.

Tabelle 2: Einige typische Konstanten von Wasser und Perchloräthylen

Eigenschaften	Wasser	Perchloräthylen	Bemerkungen
Molekulargewicht	18	166	{ Lage von Fp, Kp trotz stark unterschiedlichem MG sehr ähnlich; Wasser „anormales“ Lösungsmittel bei Per 10x günstiger, da keine Wasserstoffbrücken usw. bei Per 5x günstiger Per nicht wie Wasser zur Ionisation und Dissoziation fähig Per hat kein Dipolmoment Per hat hohe Netzkraft
Fp (° C)	0	-23,5	
Kp (° C)	100	121	
Flüssigkeitsbereich (° C)	100	144,5	
Verdampfungswärme (cal/g)	585	50	
spez. Wärme (kcal/kg ° C)	1,00	0,21	
Dielektrizitätskonstante (25° C)	78,5	2,3	
Dipolmoment (Debye)	1,85	0	
Oberflächenspannung (dyn/cm)	72,75	32	
Viskosität (20° C) cP	0,88	1,002	

Die Absorption von polaren Lösungsmitteln durch natürliches oder synthetisches Fasermaterial ist allgemein geläufig – man denke nur an die Absorption von Wasser. Eine mögliche Absorption des völlig unpolaren Perchloräthylens erschien zunächst ausgeschlossen.

Die folgenden Abbildungen 1 bis 5 zeigen einige Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Polyamid-, Polyacrylnitril- und Polyesterfasermaterialien. Die Werte der Perchloräthylenretention der einzelnen Fasern erhielten wir über den Aufschluß des behandelten Fasermaterials und der titrimetrischen Ermittlung des Chlorids bzw. auch auf gaschromatischem Wege. Gravimetrische Methoden sind unseres Erachtens wegen möglicher Faserextraktion (Oligomere) und absorbiertes Perchloräthylensätze (Stabilisatoren) weniger geeignet.

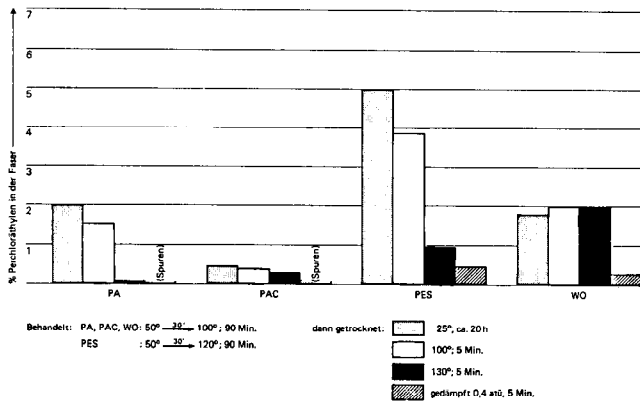


Abb. 1: Perchloräthylenretention der Fasern Polyamid 6, Polyacrylnitril, Polyester und Wolle; Behandlung in reinem Perchloräthylen, danach verschieden getrocknet

Die Untersuchungen zur Perchloräthylenretention von Polyesterfasern wurden mit Polyäthylenterephthalatfasern verschiedener Herkunft und Aufmachung durchgeführt.

Aus den einzelnen Abbildungen geht eindeutig hervor, daß nur bei Polyester eine nennenswerte Zurückhaltung von Perchloräthylen gefunden wurde. Bei Polyamid- und Polyacrylnitrilfasermaterial liegen die von der Faser zurückgehaltenen Perchloräthylmengen im Bereich akzeptabler Größenordnungen, eine sachgemäße Trocknung vorausgesetzt. Eine Trocknung der Polyesterfaser bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Perchloräthylens führt zu einer deutlichen Reduktion der Perchloräthylmengen in dieser Faser. Auch das „azeotrope Ausdampfen“ mit Wasserdampf führt zum Ziel.

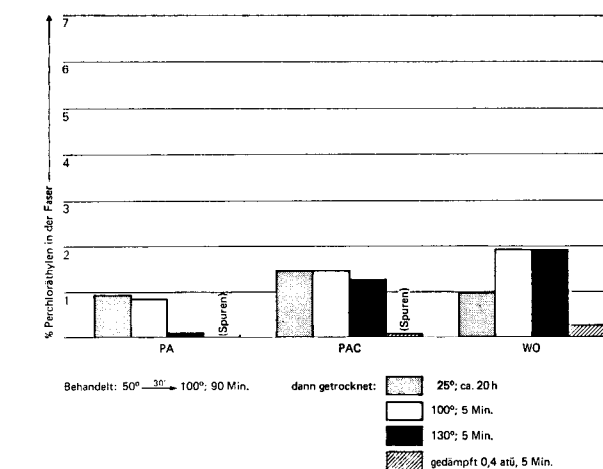


Abb. 2: Perchloräthylenretention der Fasern Polyamid 6, Polyacrylnitril, Polyester und Wolle; Behandlung in sauren Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen; danach verschieden getrocknet

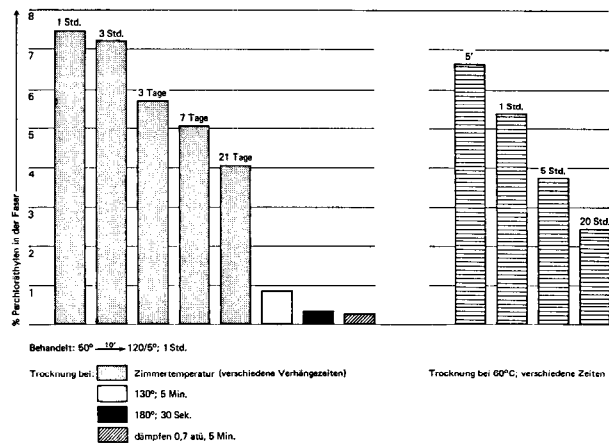


Abb. 3: Perchloräthylenretention von Polyester; Behandlung in Perchloräthylen; danach verschiedene Verhängzeiten und Trockenbedingungen

Es sei betont, daß die Retention von Perchloräthylen nur bei Heißbehandlungen von Polyester bei Temperaturen >70° C in Erscheinung tritt. Wahrscheinlich hängt dieses Faktum mit dem bei 72° C liegenden Glasumwandlungspunkt⁶ des Polymers zusammen; bei der Kettenumfaltung des Polymers wird das Lösungsmittel wahrscheinlich eingeschlossen und absorbiert. Die Entfernung des Perchloräthylens aus dem Fasermaterial ist aus hygienischen und wirtschaftlichen Gründen unbedingt erforderlich.

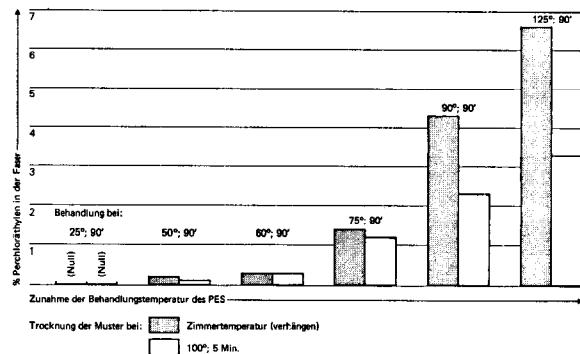


Abb. 4: Perchloräthylenretention von Polyester; Lösungsmittelaufnahme bei verschiedenen Behandlungstemperaturen

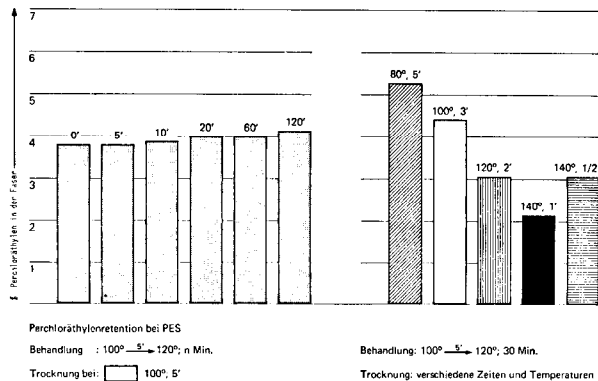


Abb. 5: Perchloräthylenretention von Polyester; Zeiteinfluß auf die Aufnahme des Perchloräthylens und verschiedene Trockenbedingungen

Was das Schrumpfverhalten der einzelnen Faserarten in Perchloräthylen angeht, so zeigen die Polyamid- und Polyacrylnitrilmaterialien weit geringere Schrumpfwerte als im Wasser

(Tab. 3). Erst der Zusatz von Wasser bewirkt Schrumpfwerte wie bei rein wäßrigen Behandlungen. Polyestermaterial macht auch hier eine Ausnahme. Es schrumpft in Perchloräthylen zum Beispiel bei 120° C erheblich stärker als in reinem Wasser der gleichen Temperatur. Erst bei Mitverwendung von Carriern bei dieser Temperatur kommt man auf Schrumpfwerte ähnlicher Größenordnung wie in Perchloräthylen.

Tabelle 3: Ermittelte Flächenschrumpfwerte bei PA, PAC und PES nach Behandlung in Perchloräthylen bzw. in Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen (Mittelwerte aus fünf Versuchen mit nicht vorbehandelten Geweben)

Behandlung in	PA	PAC	PES
Wasser bei 100° C; 60 min.	14,5%	19,5%	—
Wasser bei 120° C; 60 min.	—	—	10,2%
Wasser bei 120° C; 60 min. — 5 g/l Trichlorbenzolcarrier	—	—	12,6%
Wasser-in-Perchloräthylen- Emulsion bei 100° C; 60 min.	14,3%	20,4%	—
Perchloräthylen 100° C; 60 min.	3,75%	9,9%	—
Perchloräthylen 120° C; 60 min.	—	—	13,2%

4. OPTISCH AUFHELLEN AUS PERCHLORÄTHYLENSYSTEMEN

a) Allgemeines

Vom Blickpunkt des Coloristen ordnet man optische Aufheller den Ausrüstungschemikalien zu. Die Verankerung der optischen Aufheller im textilen Substrat aus wäßrigen Applikationssystemen erfolgt nach denselben von der Konstruktion des Aufhellermoleküls abhängigen, formal aufzufassenden Ausziehmechanismen wie bei Farbstoffen, nämlich durch Adsorptions- und Diffusionsprozesse. Bei bestimmten Aufhellertypen können diese physikalischen Vorgänge noch von chemischen Reaktionen (z. B. Aufheller mit Monochlortriazin-Gruppierung) begleitet sein.

Die wichtigsten optischen Aufheller für einige Typen von Chemiefasern und deren Löslichkeiten in Wasser und Perchloräthylen sind in der nachfolgenden Übersicht vermerkt. Die Angaben in Tabelle 4 entsprechen praktischen Löslichkeitserfordernissen und sollen vor allem zeigen, daß das Löslichkeitsverhalten von optischen Aufhellern in den beiden reinen Lösungsmitteln recht unterschiedlich, zum Teil gegensätzlich ist.

Die Angaben zur Löslichkeit beziehen sich auf praktisch gebräuchliche Vertreter von optischen Aufhellern verschiedener Sortimente.

Erwähnenswert ist noch, daß man die Löslichkeit in apolaren, aprotischen Lösungsmitteln bei ionischen Aufhellern durch Modifizierung an den löslichmachenden Gruppen

beträchtlich steigern kann; beispielsweise geschieht das durch Überführung der Na-Salze in Alkylammoniumsalze⁸.

Die Löslichkeitsfrage der optischen Aufheller ist für die Brauchbarkeit in Applikationssystemen aus Perchloräthylen ausschlaggebend. Zur Applikation von optischen Aufhellern aus reinem Perchloräthylen bzw. aus Perchloräthylensystemen kann man folgende Möglichkeiten studieren (siehe Tab. 5).

Für Aufhellverfahren aus Perchloräthylen bieten Chemiefasern gute Voraussetzungen. Ihr Grundweiß ist bereits so hoch, daß man in vielen Fällen ohne Bleichprozesse auskommt. Bleichoperationen sind bekanntlich an ionisierende bzw. dissoziierende Lösungsmittel (Wasser) gebunden und aus reinem Perchloräthylen nicht, aus Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen in beschränktem Maße unter Anwendung milder Reduktions- und Oxidationsmittel (H₂O₂, Natriodithionit usw.) durchführbar. Diese Tatsache dürfte vor allem für Mischfaserartikel aus Chemiefasern mit natürlichen Fasermaterialien von Interesse sein.

Die starke Ausweitung der Chemiefasern in den letzten Jahren, auch auf dem Weiß- und Ausrüstungssektor, bietet auch hier neuen Wegen zur rationellen Veredlung reelle Chancen.

Kontinuierliche Verfahren für Gewirke, Gardinen usw., auch auf dem Halbfertig- und Fertigwarenssektor, eröffnen interessante Möglichkeiten für Verfahren aus Perchloräthylen, aber auch solche, bei denen die spezifische Eigenschaft der beiden Lösungsmittel Perchloräthylen und Wasser zur Geltung kommen. Unsere Vorstellungen zielen vor allem auf die Kombination mehrerer Veredlungsgänge, wie Vorreinigung, Flächenstabilisierung, Ausrüstung, Thermofixierung usw., mit der optischen Aufhellung. Gerade weil Perchloräthylen ein ideales und wirtschaftliches Lösungsmittel — eventuell in Verbindung mit Reinigungsverstärkern und einer hydrophilen Phase — für Fette, Wachse, Mineralöle, hydrophobe Präparationen, Schmelzen, öl- und fetthaltige Avivagen, aber auch für Oligomere von Synthefasern, für „Pechspitzen“ u. ä. ist, ergeben sich beträchtliche Zeitgewinne bei voller Faserschonung und gleichmäßigem Warenausfall. Es sind so Verfahren denkbar, die unter Ausschaltung jeglicher wäßriger Behandlung mit guter Verfahrenssicherheit erfolgen.

Wir sind uns natürlich bewußt, daß viele unserer Vorstellungen und Entwicklungen unmittelbar von den Gegebenheiten des Maschinensektors bestimmt werden, und wir sind auch sicher, daß noch eine geraume Zeit vergehen wird, bis die zahlreichen Neuentwicklungen der Maschinenindustrie ausgereift sind und zum Tragen kommen.

Auf dem Gebiet der diskontinuierlichen Maschinen sind nach wie vor die aus der Chemischreinigungsindustrie übernommenen Trommelmaschinen zahlreicher Hersteller (Böwe, Brown & Green, Donini, Mezzera, Neil & Spencer, Seco u. a.) dominierend^{9, 10}. Leider sind diese Maschinen in vielen Fällen nicht heizbar und kühlbar und für Applikationsprozesse auf Meterware nur beschränkt einsetzbar.

Tabelle 4: Übersicht über wichtige Aufhellertypen für Chemiefasern und deren Löslichkeiten in Wasser und Perchloräthylen

Chemische Klassenzugehörigkeit (siehe dazu ⁷)	Faser	Löslichkeit*	
		Wasser	Perchloräthylen
4,4'-Bis-triazinyl(amino)-Stilbendisulfonsäurederivate	PA, CV, PUE	+	—
	PA, CV, PUE	+	—
Distyrylbiphenyl-sulfonsäurederivate	PA, CA, CT	+	+
	PAC	+	—
1,3-Diarylpyrazoline	PES	—	+
	PAC	+	—
1,3-Diarylpyrazoline, quaterniert	PA, PAC, CT, CA	—	+
	PES, PA, PAC, CT, CA	—	(+)
Bis-(benz-oxazol-2yl)-derivate			
Bis-(benz-oxazol-2yl)-derivate, quaterniert			
7-Amino-cumarinderivate			
7-Amino-3-Phenylcumarinderivate			

+ = gut löslich, — = praktisch unlöslich

* die Angaben entsprechen praktischen Löslichkeitserfordernissen

Tabelle 5: Mögliche Lösungsmittelsysteme zur Aufhellerapplikation und deren qualitativen Eigenschaften

LM-System	Verfahren	Charakteristika zum Lösungsmittelsystem
Perchloräthylen	<ul style="list-style-type: none"> – aus Lösung – aus Dispersion 	<ul style="list-style-type: none"> – keine Faserquellung – keine Ionisierung oder Dissoziation von Gelöstem – keine Applikationsmechanismen über Ionenaustausch – reine Diffusionsprozesse bei thermoplastischen Fasern möglich
Emulsionen in Perchloräthylen	<ul style="list-style-type: none"> – z. B. Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen 	<ul style="list-style-type: none"> – prinzipiell bei genügender Löslichkeit der Produkte alle auch aus Wasser möglichen Prozesse durchführbar („extrem kurze Flotten“!)
Lösungsmittelgemische	<ul style="list-style-type: none"> – Mischungen aus Perchloräthylen mit protonischen LM – Mischungen von Perchloräthylen mit dipolaren aprotischen LM 	<ul style="list-style-type: none"> – protonische LM übernehmen Funktion des Wassers – Ausziehprozesse über Ionenaustauschmechanismus möglich – dipolare aprotische LM übernehmen Funktion von Hilfslösungsmitteln – in Ausnahmefällen auch zur Quellung von Fasern und Entwicklung von Aufhelleffekten

Dagegen gibt es auf dem Kontinuesektor zahlreiche Maschinenentwicklungen, die speziell auf textilindustrielle Belange zugeschnitten sind. Zum Teil befinden sich diese Maschinen noch im Stadium des Prototyps. Auf dem für den Reinigungs- und Ausrüstungssektor (einschließlich optischer Aufhellung) besonders interessant ercheinenden Kontinuesektor müssen vor allem die uns bekannten Entwicklungen von Böwe (Böwe C 1600), Dow, Brückner (Solvanit), Kleinewefers (Solvitex) und Rimar genannt werden^{9, 10}. Was die Kombinationsmöglichkeiten der optischen Aufhellung mit Ausrüstungsmitteln betrifft, so stehen bereits zahlreiche Sortimente zur Auswahl.

So kann eine optische Aufhellung im Kontinuesverfahren durch einbadiges Foulardieren bzw. im diskontinuierlichen Ausziehverfahren einbadig, aber auch im Sprüh- und Tauchverfahren auf Trommelmaschinen beispielsweise mit – hier nur aus einer Auswahl vieler Möglichkeiten genannt – folgenden Ausrüstungen kombiniert werden:

- Silikonierung,
- Oleophobierung,
- Hydrophobierung,
- Griff-, Füllausrüstung,
- Fungizid-, antimikrobielle Ausrüstung,
- Weichmachung,
- Antistatichausrüstung,
- Mattierung,
- Schiebefestausrüstung.

Am Rande sei noch vermerkt, daß auf Lösungsmittel-Trommelmaschinen auch eine Walke von Wolle und Wollmischartikeln mit der optischen Aufhellung durchführbar ist. Alle diese Kombinationen erlauben für zahlreiche Artikel bereits heute Trocken-in-trocken-Verfahren mit Ausrüstungseffekten, die denen der wäßrigen Verfahren nicht nach-

stehen bzw. – es seien hier vor allem Hydrophobieren und Oleophobieren erwähnt – sogar deutlich überlegen sind.

Nachfolgend werden nun die Möglichkeiten im einzelnen besprochen, die zur Zeit unsererseits zum optisch Aufhellen zur Verfügung stehen.

b) Sekundäre Acetylzellulose

Als erstes soll über das kontinuierliche optische Aufhellen von 2 1/2-Acetatfasermaterial gesprochen werden. Obwohl dieser Faser im textilen Bereich nur noch wenig Bedeutung zukommt, soll dennoch darüber berichtet werden. Mit größeren Metragen eines 2 1/2-Acetatgewebes wurden auf eine Böwe-C-1600-Anlage Praxisversuche durchgeführt, wobei in einem Arbeitsgang unter ausschließlicher Verwendung von Perchloräthylen chemisch gereinigt, optisch aufgehellt, ausgerüstet und getrocknet wurde. Das relativ schwere rohweiße Gewebe wurde bei vollem Erhalt seiner spezifischen Eigenschaften (Glanz, Griff, Drapierfähigkeit) – also unter Ausschaltung von wäßrigen Verfahren – optisch aufgehellt und mit einer Fleckschutzausrüstung versehen. Das gelang recht gut mit dem Versuchsprodukt LM-Versuchsaufheller I nach dem Rezept in Tabelle 6¹¹.

Der optische Aufheller wurde in einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel, wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon, vorgelöst und dem Perchloräthylen nebst dem Fluorcarbonharz und Weichmacher zugesetzt; die Lösung wurde auf die chemisch gereinigten Stücke „naß-in-naß“ foulardiert.

Der Warenausfall war hinsichtlich Aufhell- und Ausrüstungseffekt, Enden- und Kantengleichheit einwandfrei; auch die Echtheiten waren zufriedenstellend.

Tabelle 6: Applikationsdaten zum optisch Aufhellen und Ausrüsten von 2 1/2-Acetat-„Duchesse“-Gewebe

Anlage:	Böwe C 1600 mit vorgeschaltetem Kaskadenwaschaggregat
Material:	2 1/2-Acetatgewebe 200 g/m ² ; Rohware ungereinigt
Klotzflotte:	880 Gew. Tl. Perchloräthylen 5 Gew. Tl. Avivan®* L-CF (Weichmacher) 80 Gew. Tl. Scotchgard-Oleophobol®'L-PL (Fleckschutzmittel) 40 Gew. Tl. N-Methylpyrrolidon 3,2 Gew. Tl. LM-Versuchsaufheller I
Applikation:	„perchloräthylenfeucht-in-perchloräthylenfeucht“
Abquetscheffekt Hochleistungsquetsche:	ca. 75% (5 t Preßdruck)
Abquetscheffekt Foulard:	ca. 85–90% (3 t Preßdruck)
Warengeschwindigkeit:	7 m/min
Trockentemperatur:	100° C
Foulardierung aus dem Zwickel	

* eingetragenes Warenzeichen der Firma Chem. Fabrik Pfersee, Augsburg

Diese Verfahrensmethode besteht in ihrer Einfachheit. Das Überraschende dabei ist, daß der Aufhelleffekt auch bereits ohne Wärmbehandlung eintritt. Bei der praktischen Durchführung kann natürlich auf eine heiße Trocknung zur völligen Entfernung der Lösungsmittel nicht verzichtet werden. Wie läßt sich dieser Sofortaufhellungseffekt erklären? Darüber geben die Abbildungen 6 und 7 Auskunft.

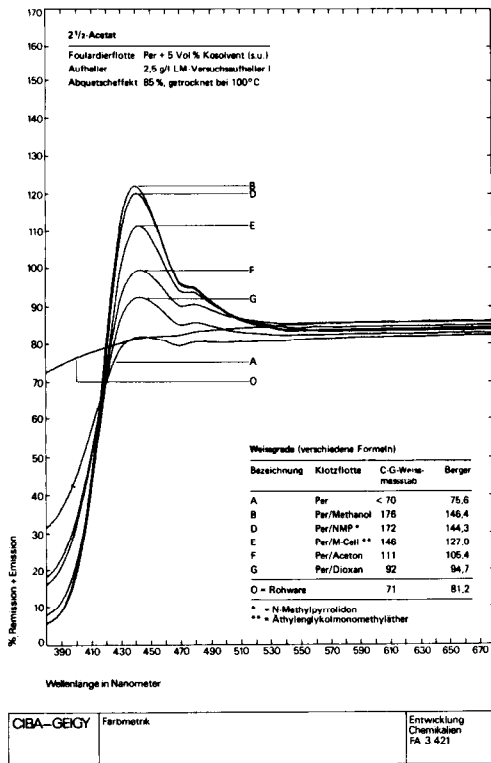


Abb. 6: Remissionskurven und Weißgradzahlen¹² von Foulardierungen auf Acetat mit einem Aufheller aus Perchloräthylen und verschiedenen Zusätzen an Lösungsmitteln

Legende: 2 1/2-Acetat

Foulardierflotte: Per + 5 Vol.-% Cosolvent (s. u.)
Aufheller: 2,5 g/l LM-Versuchsaufheller I
Abquetscheffekt: 85%, getrocknet bei 100° C

Weißgrade nach

Bez.	Klotzflotte	C-G-Weißmaßstab	Berger
A	Per	<70	75,6
B	Per/Methanol	176	146,4
D	Per/NMP*	172	144,3
E	Per/M-Cell**	146	127,0
F	Per/Aceton	111	105,4
G	Per/Dioxan	92	94,7
O =	Rohware	71	81,2

* = N-Methylpyrrolidon (- 2)
** = Äthylenglykolmonomethyläther

Der Mechanismus der Aufhellung ist einfach zu verstehen: Das zugesetzte dipolare Lösungsmittel bewirkt eine Quellung der Acetatfaser, dadurch kann der optische Aufheller in die Faser eindiffundieren, wird monomolekular verteilt

und kann fluoreszieren. Bei der Applikation aus reinem Perchloräthylen tritt nur eine bloße Ablagerung des Aufhellers auf der Faseroberfläche ein.

Die Verwendung von Lösungsmitteln, wie Methanol als Quell- und Hilfslösungsmittel, ist in der Praxis nicht durchführbar (abgesehen von ihrer Brennbarkeit, Explosivität); beim Foulardieren tritt stets eine Verarmung an diesen Lösungsmitteln ein, was zu Endenungleichheiten bzw. zu Ausfällungen führen kann.

Beim Einsatz geeigneter Lösungsmittelsysteme kann auch Triacetatfasermaterial mit „Sofortentwicklung“ aufgehellt werden. Bei anderen Fasermaterialien wurde die Möglichkeit, auf so einfache Weise zu optischen Aufhellungen zu kommen, bisher nicht beobachtet.

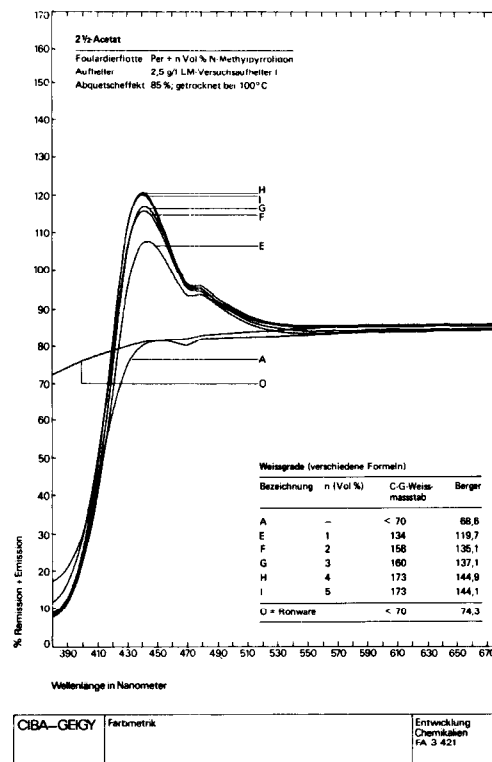


Abb. 7: Remissionskurven und Weißgrade¹² von Foulardierungen auf Acetat mit einem in Perchloräthylen gelösten Aufheller und steigenden Mengen an zugesetztem N-Methylpyrrolidon

Legende: 2 1/2-Acetat

Foulardierflotte: Per + n Vol.-% N-Methylpyrrolidon
Aufheller: 2,5 g/l LM-Versuchsaufheller I
Abquetscheffekt: 85%, getrocknet bei 100° C

Weißgrade nach

Bez.	n (Vol.-%)	C-G-Weißmaßstab	Berger
A	-	<70	68,6
E	1	134	119,7
F	2	158	135,1
G	3	160	137,1
H	4	173	144,9
I	5	173	144,1
O =	Rohware	<70	74,3

c) Polyester

1. Kontinuierliche Verfahren

Die naheliegendste Arbeitsweise ist das Foulardieren mit perchloräthylenlöslichen optischen Aufhellern und einer entsprechenden thermischen Nachbehandlung des Fasermaterials. Da die aufzubringenden Substanzmengen beim optischen Aufhellen relativ gering sind, gelingt ohne weiteres eine Kombination von Vorreinigungsprozessen (z. B. bei Gardinen, Druckböden u. ä. Weißartikeln) mit den Aufhell- und Ausrüstungsprozessen ohne Zwischentrocknung der Ware.

Für Kontinuerverfahren von PES mit Thermosolentwicklung¹³ unter schonenden Bedingungen steht im LM-Versuchsaufheller II ein Produkt zur Verfügung, das hinsichtlich Echtheiten, Brillanz und Weißgrad höchsten Ansprüchen genügt. Der Aufheller liegt in einer perchloräthylenlöslichen Dispersion vor.

Der LM-Versuchsaufheller II hat als wesentliches Charakteristikum eine sehr niedrige Thermofixiertemperatur (170–180° C bei 30 sec). Das Produkt ist somit vor allem für texturierte Artikel ausgezeichnet geeignet. Auch durch Dämpfen ist es zu entwickeln. In Abbildung 8 ist der LM-Versuchsaufheller II hinsichtlich des Aufbaues seines Weißgrades charakterisiert.

Zur Illustration des Gesagten soll noch ein Rezept für das optische Aufhellen und Ausrüsten von Polyester Gardinen gegeben werden. Mit dieser Rezeptur erhält man auf Gardinen eine sprungelastische, volle Griffappretur neben einem guten Weißeffekt:

- Material: Polyester-Gardinen
- Lösungsmittel: Perchloräthylen
- Foulardierung: „naß-in-naß“ (Perchloräthylen)
- Klotzflotte: 30 g/l LM-Versuchsaufheller II
40 g/l Simpra®* L-LC (Füllappretur)
40 g/l Turpex®* L-MC (Filmbildner)
- Abquetscheffekt: ca. 80%
- Behandlung: trocknen bei 80° C; dann thermofixieren bei 180° C, 30 sec.

LM-Versuchsaufheller II ist auch zur Anwendung auf Triacetat und 2 1/2-Acetatfasermaterial geeignet.

2. Ausziehverfahren

Für das optische Aufhellen von PES aus Lösungsmitteln nach dem Ausziehverfahren liegt bereits ein bemerkenswert großes Interesse vor. Die mit den heutigen Produkten erzielbaren Aufhellereffekte erreichen noch nicht die nach konventionellen Ausrüsteverfahren erzielbaren Weißgrade. Man steht hier vor demselben Problem, das auch beim Färben von PES aus Perchloräthylen auftritt. In der Regel sind die zur Verfügung stehenden Aufheller in heißen Perchloräthylenflotten zu löslich, um ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Flotte und Faser zugunsten letzterer zu gewährleisten. Im Grunde genommen muß man auf dasselbe Farbprinzip hinaus, das auch die Applikation von Aufhellern aus wäßrigen Flotten möglich macht: auf Dispersionen von optischen Aufhellern, deren Gleichgewicht zugunsten der Fasern liegen^{14, 15}. Ein Applikationsprozeß für optische Aufheller auf Polyester läßt sich nur aus heißem Perchloräthylen denken. Erschwerend kommt in solchen Fällen das Problem einer Perchloräthylenretention der Polyesterfaser hinzu. Die Entfernung des von der Faser absorbierten Perchloräthylens ist nur mittels einer „azeotropen Trocknung“ in brauchbarer Weise möglich und somit nur von der Konstruktion der Maschine her zu lösen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß man auf Polyesterstückware im Ausziehverfahren ein Verfahren praktizieren kann, bei dem die Entwicklung des optischen Aufhellers erst nachträglich vorgenommen wird. Dazu behandelt man das Polyestermaterial nach dem Reinigen (z. B. in der Trommelmaschine) mit einem perchloräthylenlöslichen Aufheller. Der Aufheller wird dabei vom Fasermaterial adsorbiert und kann anschließend, zum Beispiel gemeinsam mit der Formstabilisierung, entwickelt werden.

* Warenzeichen der Firma Chem. Fabrik Pfersee, Augsburg

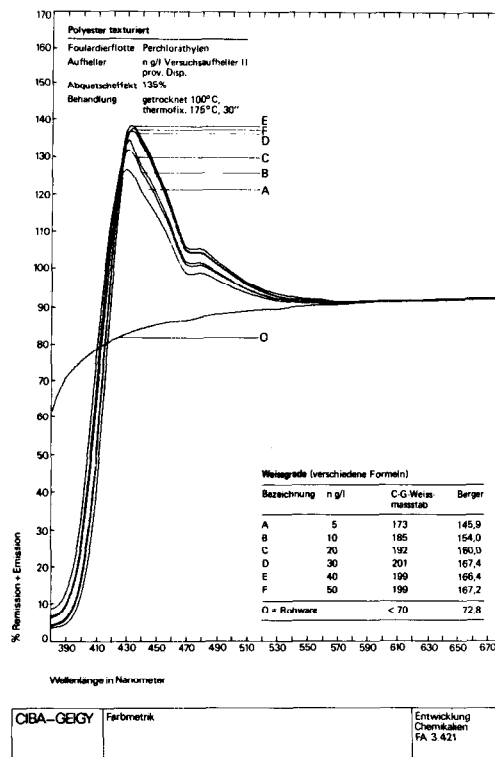


Abb. 8: Remissionskurven des LM-Versuchsaufhellers II auf texturiertem Polyester in Abhängigkeit von der Konzentration und der dazugehörigen Weißgradzahl nach Berger bzw. Ciba-Geigy¹²

Legende: Polyester texturiert

- Foulardierflotte: Perchloräthylen
- Aufheller: n g/l Versuchsaufheller II
- Abquetscheffekt: 135%
- Behandlung: getrocknet 100° C, thermofixiert 175° C, 30"

Weißgrade nach

Bez.	n g/l	C-G-Weißmaßstab	Berger
A	5	173	145,9
B	10	185	154,0
C	20	192	160,0
D	30	201	167,4
E	40	199	166,4
F	50	199	167,2
O =	Rohware	< 70	72,8

Nach unseren praktischen Erfahrungen sind nach dieser Methode wohl brauchbare Weißgrade, aber keine egalen Effekte – vielleicht gerade für Druckböden genügend – zu erhalten.

d) Polyacrylnitrilfaser

Für diesen Fasertyp interessiert vor allem die diskontinuierliche optische Aufhellung auf dem Fertig- und Halbfertigwarenssektor. Im Ausziehverfahren läßt sich die Faser aus Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen aufhellen. Die Wasserdosierung bewegt sich bei 5 bis 10%, auf das aufzuhellende Material berechnet. Zur Anwendung kommen vor allem kationische Aufheller, die sehr gut wasserlöslich sind, wie zum Beispiel der sehr gut echte LM-Versuchs-

auffeller III. Auch in der Reihe der Pyrazolinauffeller befinden sich zahlreiche für die Emulsionsaufhellung brauchbare Produkte. Mit diesen Aufhellertypen erreicht man 180 bis 200 Weißeinheiten des Ciba-Geigy-Weißmaßstabs unter der Voraussetzung, daß ein Polyacrylnitrilfaserematerial mit gutem Grundweiß zur Verfügung steht. Aufhellersysteme ohne Mitverwendung von Wasser, die zu guten Weißgraden führen, wurden bisher noch nicht aufgefunden. Es muß theoretisch jedoch möglich sein, mit in Perchloräthylen dispergierten Produkten arbeiten zu können.

Ein wesentlicher Faktor zur Erzeugung brauchbarer optischer Aufhellungen ist die Emulgatorfrage. Wir machten gute Erfahrungen mit leicht kationaktiven Produkten, die jedoch keinerlei Neigung zum Anschmutzen des PAC-Materials zeigen dürfen. Geringe Anschmutzungen durch Emulgatoren können durch Zugabe an Oxidations- und Reduktionsmitteln beseitigt werden.

Einer praktischen Verwirklichung von Aufhellungen auf PAC aus Emulsionen in Lösungsmitteln mittels den bisher einzig zur Verfügung stehenden Trommelmaschinen steht vorerst die hohe Applikationstemperatur von 90 bis 95° C entgegen, was unter den Bedingungen der Flottenzusammensetzung bereits einem Druck von ca. 0,75 atü entspricht. Da die Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen bekanntlich bereits bei ca. 87° C zu sieden beginnen, ist bei drucklosem Arbeiten bei der entscheidenden Ausziehtemperatur kein Wasser mehr vorhanden. Versuche zur optischen Aufhellung unter dem azeotropen Siedepunkt von Wasser und Perchloräthylen liefern nur geringe Effekte.

e) **Polyamid**

1. **Kontinuerverfahren**

Für eine kontinuierliche optische Aufhellung von Polyamid stehen zur Zeit drei verschiedene Produkte, und zwar zwei Versuchsprodukte sowie ein Handelsprodukt, zur Verfügung. Die Aufheller unterscheiden sich in Echtheit, Weißgehalt und Applikationsverfahren (Tab. 7).

Die Remissionskurven der drei Aufheller zeigen das Absorptionsverhalten und die entsprechenden Weißgradverhältnisse auf Polyamid-66-Material (Abb. 9). Es ist zu sehen, daß es sich beim LM-Versuchsauffeller IV um einen Aufheller mit einem neutralen Weiß handelt, der an Helligkeit und Brillanz den anderen Produkten etwas nachsteht; ein Kennzeichen vieler sehr echter Produkte.

Der LM-Versuchsauffeller IV wird am besten durch einen Thermosolprozeß entwickelt, während die beiden anderen optischen Aufheller sich durch ein Dämpfverfahren mit Wasserdampf entwickeln lassen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen eignet sich zu diesem Zweck das von der ICI Mond Division entwickelte Verfahren, bei dem der Chlorkohlenwasserstoff, in diesem Falle Trichloräthylen, mit Wasserdampf entfernt wird, sehr gut. Dieses Prinzip macht sich auch die Solvitexanlage von Kleinewefers zunutze. Bei Dämpftemperaturen von 100° C genügen dabei zur vollen Entwicklung des Weißeffektes Fixierzeiten von unter 60 Sekunden. Die Entwicklungsgeschwindigkeit des optischen Aufhellers wird durch die Anwesenheit des Chlorkohlenwasserstoffs beschleunigt.

Tabelle 7:

	Applikation	Echtheitsstand.	Entwicklung
LM-Versuchsauffeller IV (Phenylcumarinderivat)	als Dispersion oder aus Lösung mit Hilfslösungsmittel	sehr hoch	thermofixiert (190° C; 30")
LM-Versuchsauffeller V (Cumarinderivat)	aus Lösung	mäßig	dämpfen, z. B. Tri/H ₂ O (100° C; 60")
Uvitex® SL-PA	solubilisiert in Perchloräthylen	gut	dämpfen, z. B. Tri/H ₂ O (100° C; 60")

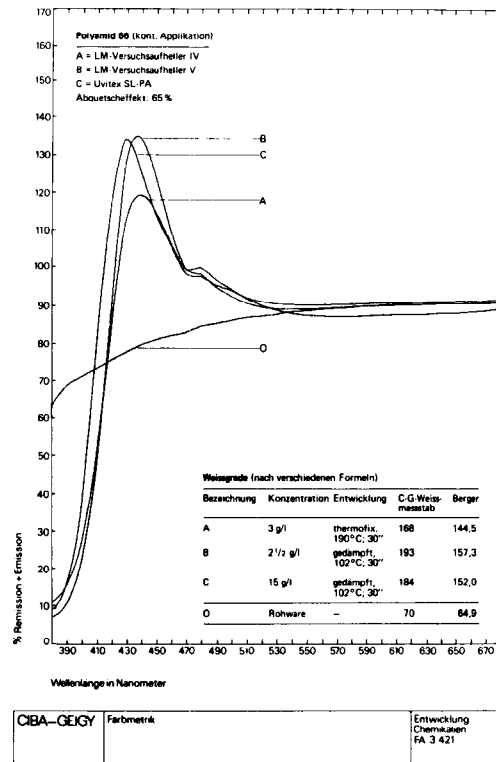


Abb. 9: Remissionskurven und Weißgradbewertung¹² der LM-Versuchsauffeller IV, V und Uvitex® SL-PA auf Polyamid 66

Legende: Polyamid 66 (kont. Applikation)
 A = LM-Versuchsauffeller IV
 B = LM-Versuchsauffeller V
 C = Uvitex® SL-PA
 Abquetscheffekt: 65%

Weißgrade nach

Bez.	Konz.	Entwicklung	C-G-Weißmaßstab	Berger
A	3 g/l	thermofix., 190° C; 30"	168	144,5
B	2 1/2 g/l	gedämpft*, 102° C; 30"	193	157,3
C	15 g/l	gedämpft*, 102° C; 30"	184	152,0
O	Rohware	—	< 70	64,9

* mit Perchloräthylenentfernung

Der LM-Versuchsaufheller IV ist nur mit Hilfe von Cosolventien in Perchloräthylen löslich. Solche Cosolventien sind beispielsweise N-Methylpyrrolidon, Cellosolven, auch Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Aus toxikologischen Gründen, aber auch aus Gründen der Schonung von Foulardwalzen, Dichtungen usw. und um Schwierigkeiten bei der Perchloräthylenrückgewinnung zu vermeiden, neigen wir heute dazu, von diesen Zusätzen abzugehen und statt dessen Dispersionen zu verwenden.

2. Ausziehverfahren

Die Polyamidfaser wird in der Regel bei Ausziehprozessen mit ionischen optischen Aufhellern aufgehellt. Diese Produkte liefern höchstmögliche Weißeffekte bei einem sehr guten Echtheitsstandard. Sofern diese Produkte bestimmte Löslichkeitsvoraussetzungen erfüllen, können sie zur Aufhellungen aus Perchloräthylen herausgezogen werden.

Zwei Wege erwiesen sich bisher für Ausziehverfahren für Polyamid als gangbar, nämlich ein Arbeiten

- a) mit Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen¹⁶,
- b) mit Lösungsmittelmischungen, zum Beispiel solche aus Perchloräthylen und Alkoholen¹⁷.

In diesem Lösungsmittelsystem zum optischen Aufhellen hat das Perchloräthylen die Funktion des „Füll- und Transportmittels“, während die textilchemischen Wechselwirkungen allein vom protonischen Lösungsmittel bewirkt werden. Ohne Zusatz dieser Lösungsmittel zieht der Aufheller nur oberflächlich auf die Faser auf, und man erhält aus warmen bis heißen Flotten keine Aufhellungen. Bei höheren Temperaturen (z. B. über 100° C) zeigen zahlreiche optische Aufheller einen Übergang vom ionischen zum Diffusionsmechanismus und auch aus reinem Perchloräthylen ansprechende Weißgrade.

Beim Emulsionsverfahren löst man den optischen Aufheller in einer Wassermenge von 5 bis 10% vom Warengewicht und emulgiert das Ganze mit Hilfe eines geeigneten Emulgators; man benötigt davon – je nach apparativen Verhältnissen (Agitation) sowie Flottenverhältnis – etwa 3 bis 5 g/l Färbebad in der Perchloräthylenflotte. Die Sicherheit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist ausgezeichnet, sofern der Aufheller eine sehr hohe Wasserlöslichkeit aufweist. Andererseits kann man die Polyamidfaser auch aus Lösungen von Perchloräthylen mit polaren protonischen Lösungsmitteln ausgezeichnet aufhellen. Die Rolle des Wassers, nämlich die der Quellung und Polarisierung der Faser, können beispielsweise auch Alkohole übernehmen, wobei sich niedrige aliphatische Alkohole am günstigsten verhalten.

Unseren Erfahrungen gemäß erhält man durch das Zumischen von 3 bis 4 Vol.-% Methanol zum Perchloräthylen ein Applikationssystem zum optischen Aufhellen von Polyamidfasermaterial, das bereits bei Temperaturen von 35 bis 40° C ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Wenn man bedenkt, daß man mit geeigneten Destillationseinrichtungen auch mit dem Methanol im „Kreislauf“ arbeiten kann, so dürften solche Lösungsmittelgemische mehrmals zu verwenden sein. Man hätte also das ideale, regenerierbare Applikationssystem.

Leider besitzt dieses Lösungsmittelsystem den entscheidenden Nachteil der Entflammbarkeit (der Flammpunkt von Perchloräthylen mit geringen Zumischungsmengen von Methanol liegt interessanterweise nur knapp über dem Flammpunkt des Methanols), weiterhin läßt sich mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden Destillationseinrichtungen keine fraktionierte Destillation durchführen. Wir sind der Meinung, daß derzeit solche LM-Systeme in der textilen Praxis noch nicht verwirklicht werden können. Eine Realisierung hängt weitgehend davon ab, inwieweit die Textilveredlung aus Lösungsmitteln überhaupt Fuß fassen wird. Färbesysteme auf ähnlicher Basis sind in der letzten Zeit ebenfalls bekannt geworden (S.T.X.-Verfahren von Soltex/FR)¹⁸.

Für das optische Aufhellen von Polyamid, auch in Mischungen mit segmentierter Polyurethanfaser, Wolle, Zellulosefaser u. a., empfehlen wir zur Zeit nur das Emulsionsverfahren. Als optischen Aufheller empfehlen wir das speziell für diesen Zweck entwickelte Uvitex® SL-PA. Dieses Produkt liegt in einer Flüssigeinstellung vor und ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Der Aufheller ist äußerst ausgiebig, liefert maximale Aufhelleffekte und zeigt

fast keine Vergrünungstendenz bei Überdosierung (siehe Abb. 10).

Besonders vorteilhaft sind die günstigen Applikationsbedingungen. Bei Trommelmaschinen beginnt man zweckmäßigerweise bei einer Eingangstemperatur von 30 bis 40° C, erwärmt innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf 60 bis 70° C und arbeitet bei dieser Temperatur 10 bis 15 Minuten. In diesen Emulsionssystemen können die Applikationschemikalien dem Fasermaterial sehr konzentriert angeboten werden; dadurch erhält man nicht nur günstigere Er schöpfungsverhältnisse, sondern auch kürzere Verfahren.

Bei der Applikation von optischen Aufhellern aus Emulsionssystemen beobachtet man sehr oft eine Verschlechterung des Weißeffektes hinsichtlich Brillanz und Weiß-

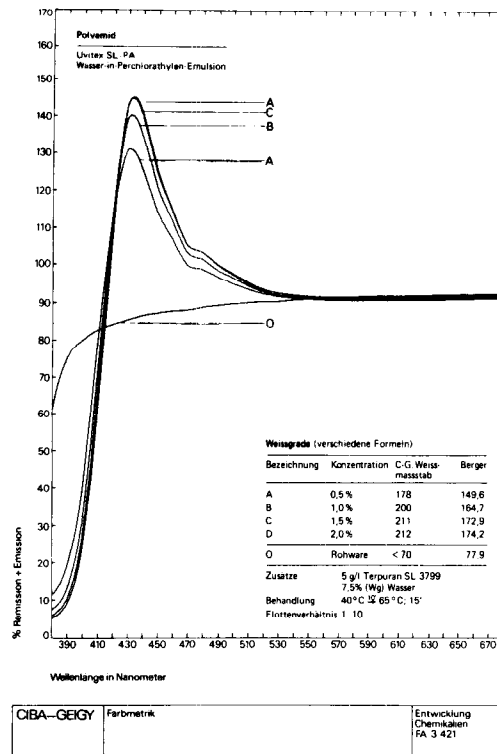


Abb. 10: Remissionskurven und Weißgrade¹² von Uvitex® SL-PA in verschiedenen Anwendungskonzentrationen aus Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsionen auf Polyamid

Legende: Polyamid 6

Uvitex® SL-PA
Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsion

Weißgrade nach

Bez.	Konz.	C-G-Weißmaßstab	Berger
A	0,5%	178	149,6
B	1,0%	200	164,7
C	1,5%	211	172,9
D	2,0%	212	174,2
O	Rohware	< 70	77,9

Zusätze: 5 g/l Terpuran® SL-3799, 7,5% (Wg) Wasser; Behandlung: 40° C → 65° C; 15'; Flottenverhältnis: 1:10

grad, deren Ursache in gefärbten Spaltprodukten des Emulgators zu suchen ist. Diese gefärbten Spaltprodukte entstehen bei sehr vielen Emulgatoren und Reinigungsverstärkern bei Heißbehandlungsprozessen mehr oder weniger stark. Sie ziehen auf das Fasermaterial auf und verschlechtern das Grundweiß erheblich.

Aus diesem Grunde empfehlen wir, für das optische Aufhellen aus Lösungsmitteln im Ausziehverfahren einen ausgesuchten Emulgator zu verwenden (z. B. Terpuran® SL-3799).

In zahlreichen Fällen machten wir gute Erfahrungen mit dem Zusatz von 0,5 bis 1% des Warengewichtes an Reduktionsmitteln zur Emulsion. Durch das Reduktionsmittel werden diese Emulgatorzersetzungsprodukte zerstört; in vielen Fällen erhält man auch noch einen Bleicheffekt auf dem Fasermaterial. Die Abbildung 11 soll das Gesagte verdeutlichen.

5. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Diese Zusammenfassung der gegenwärtigen Möglichkeiten zum optischen Aufhellen aus organischen Lösungsmitteln zeigt, daß in diesem Teilgebiet der Textilveredlung bereits zahlreiche Ansatzpunkte zu einfacheren und rationelleren Verfahren gegeben sind. Wir sind nicht der früher allgemein gepflegten optimistischen Auffassung, eingefahrene wäßrige Veredlungsverfahren kurzfristig verdrängen zu können; vielmehr sehen wir als weitere Entwicklung vor allem die der Prozeßintegration und darin, der Textilveredlungsindustrie vollständige Ausrüstungsprogramme vorzuschlagen. Dazu bedarf es allerdings noch vielfältiger schöpferischer Arbeit hinsichtlich neuer Produkte, die speziell für diesen Verwendungszweck zugeschnitten sind, aber auch in bezug auf neue Verfahren.

Ob die Textilveredlung aus Lösungsmitteln zu dem Problem Abwasser und Abluft einen Beitrag leistet, kann zur Zeit noch nicht beurteilt werden, da man noch zu wenig über die Ökologie der chlorierten Kohlenwasserstoffe weiß.

Unter tatkräftiger, ideenreicher Mitarbeit der Maschinenindustrie werden sich immer wieder neue Lösungen alter Probleme anbieten, aber auch neue Effekte mit realen technischen und wirtschaftlichen Vorteilen zeigen.

Abschließend bleibt noch zu erwähnen, daß an den hier dargestellten Ergebnissen die Herren Dr. V. Müller, Dr. R. Keller und K. Schaffner mitgearbeitet haben.

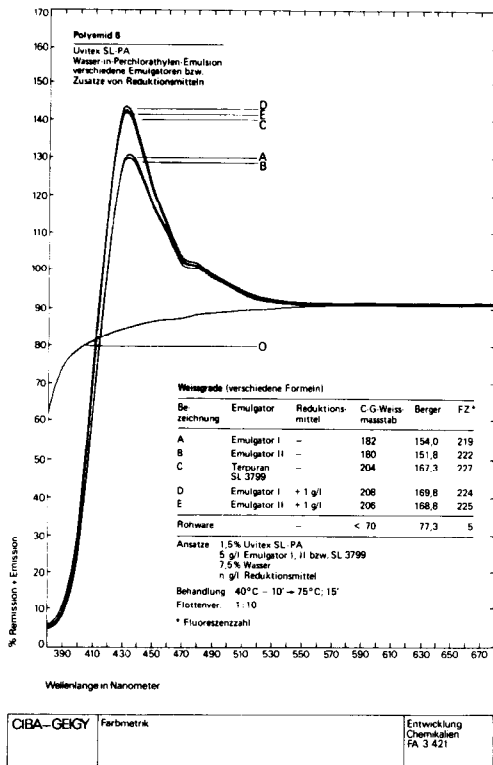


Abb. 11: Remissionsspektrum und Weißgrade¹² von Aufhellungen auf Polyamid mit Uvitex® SL-PA mit verschiedenen Emulgatoren und Zusätzen von Reduktionsmitteln

Legende: Polyamid 6

Uvitex® SL-PA
Wasser-in-Perchloräthylen-Emulsion
verschiedene Emulg. bzw. Zusätze von Reduktionsmitteln

Weißgrade

Bez.	Emulgator	Reduktionsmittel	C-G-Weißmaßstab	Berger	FZ*
A	Emulgator I	—	182	154,0	219
B	Emulgator II	—	180	151,8	222
C	Terpuran® SL-3799	—	204	167,3	227
D	Emulgator I	+ 1 1/2 g/l	208	169,8	224
E	Emulgator II	+ 1 1/2 g/l	206	168,8	225
Rohware			<70	77,3	5

* Fluoreszenzzahl

Ansätze:

1,5% Uvitex® SL-PA
5 g/l Emulgator I, II bzw. SL-3799
7,5% Wasser
n g/l Reduktionsmittel
Behandlung: 40° C — 10' —> 75° C; 15'
Flottenverhältnis: 1:10

Literatur:

- SVF-Tagung 1969, Zürich, Textilveredlung 4, 745-802 (1969)
- VTCC-Tagung 1971, Baden-Baden, Melland 53, 304-318 (1972)
- Bayer Farben-Revue, Sonderheft 13, (Juni 1971) ITMA-Heft
- E. Wicke; Angewandte Chemie 78, 1 (1966)
- A. J. Parker; Advances org. Chem. 5, 1 (1965)
- Advances physical org. Chem. 5, 173 (1967)
- Quart. Reviews (London) 16, 163 (1962)
- Ch. Reichardt: „Lösungsmittelleffekte in der org. Chemie“; Chem. Taschenbücher, Bd. 4, Verlag Chemie Weinheim (1969)
- E. W. McGovern; Industr. Engineering Chem. 35, 1230 (1943)
- G. Zachmann; Faserforschung Textiltechn. 18, 427 (1967)
- R. Zweidler; Textilveredlung 4, 75 (1969)
- Patentanmeldung, Ciba-Geigy AG
- P. Senner, Textilpraxis 26, 677 (1971)
- G. Rordorf; ITS Färberei/Ausrüstung 4, 267 (1970)
- Brit. Pat. 1 102 317; J. R. Geigy AG
- W. Schramm; Tenside Detergents 7, 305 (1970)
- Franz. Pat. 1 287 859; Ciba AG
- G. Siegrist; Dt. Färber-Kalender 76, 159 (1972)
- W. Langmann, G. Stürzenacker; Dt. Färber-Kalender 76, 140 (1972)
- Belg. Pat. 703 187 (Henkel)
- Patentanmeldung, Ciba-Geigy AG
- Belg. Pat. 749 753 (Soltex, Paris)

Diskussion

Tharandt: Bitte, könnten Sie etwas zu den Kosten und zu den Lichtechtheiten sagen im Vergleich zum konventionellen Aufhellen und zum Aufhellen aus der Spinnmaschmelze?

Reinert: Von welchem Fasermaterial sprechen Sie?

Tharandt: Von Polyamid.

Reinert: Es wird hier wohl darauf ankommen, nach welchem Verfahren Sie arbeiten. Wenn Sie mit dem Emulsionsverfahren arbeiten und mehrere Chargen hintereinander in derselben Flotte durchführen, dann werden die Kosten nicht höher sein, als wenn Sie wäßrig arbeiten. Vorteile können Sie erwarten, wenn Sie den Aufhellprozeß mit der Materialreinigung verbinden.

Zur Spinnmasseaufhellung kann ich leider wenig sagen, da ich damit kaum etwas zu tun habe. Allerdings ist mir bekannt, daß in der Spinnmasse kein optimales Weiß erreicht werden kann. Während Sie nach diesen Methoden sehr hohe Weißgrade erzielen können.

Tharandt: Sie sagten „kein sehr gutes Weiß beim Einsetzen von Aufhellern in die Spinnmasse“. Wie liegen hier die Weißgrade, von denen Sie sprechen?

Reinert: Nun, da müssen wir uns zuerst einigen, welchen Weißmaßstab Sie benutzen. Wenn man rein relationsmäßig die Weißgrade für Spinnmassen von aufgehelltem Polyamid bei 200 ansetzt, dann erreichen Sie bei der wäßrigen bzw. bei der Lösungsmittelapplikation ungefähr Weißgrade von 250.

Tharandt: Und wie steht es mit der Lichtechtheit?

Reinert: Die Lichtechtheit ist gut. Das Uvitex® SL-PA hat eine sehr gute Lichtechtheit, die ungefähr bei 4 liegt. Dies ist für einen optischen Aufheller für Polyamid recht hoch.

Harder: Wenn das Perchloräthylen nicht restlos aus dem Fasermaterial entfernt wird, können sich da unter dem Einfluß von Sonnenlicht – ich denke an Polyester Gardinen – Festigkeitsverluste ergeben? Unter dem Einfluß der UV-Strahlung könnte eine Zersetzung des Perchloräthylens eintreten, die sich dann schädigend auswirkte.

Reinert: Wir haben solche Einflüsse noch nicht feststellen können. Es ist jedoch bekannt, daß – zum Beispiel bei Polyacrylnitrilfasern – die Lichtechtheit von Farbstoffen durch Spuren von Perchloräthylen in der Faser stark vermindert wird. Negative Auswirkungen auf Polyester konnten wir bisher noch nicht feststellen.

Harder: Das heißt, Sie haben schon Versuche gemacht – echte Belichtungsversuche?

Reinert: Ja, natürlich. Technologische Untersuchungen wurden allerdings noch nicht durchgeführt, denn diese müßten sich ja doch über einige Monate erstrecken. – Ich danke Ihnen allerdings für die Anregung, denn man sollte auch das untersuchen.

Ginocchio: Perchloräthylen ist bekanntlich im Wasser in einem Verhältnis von 100 mg pro 1 kg Wasser löslich. Diese Menge kann man aus dem Abwasser nur äußerst aufwendig abtrennen. In der Schweiz ist es aber nach den Abwasserrichtlinien strengstens verboten, Wasser mit auch nur Spuren von Perchloräthylen einer Kläranlage zuzuführen.

Reinert: Ich kenne dieses Problem sehr gut. Unsere Versuche wurden auf einer ICI-Maschine durchgeführt, die aber auch von verschiedenen anderen Firmen neuerdings in Lizenz gebaut wird. Es handelt sich dabei um eine Kontinuemaschine. Ich nehme an, daß von den Maschinenherstellern schon geeignete Vorrichtungen gebaut werden, um dem Abwasser das Perchlor- oder Trichloräthylen vollkommen zu entziehen. Durch verschiedene Absorbentien ist das ja durchaus möglich.

Ginocchio: Mit aktiver Kohle können Sie beispielsweise Perchloräthylen aus Abwasser trennen, doch darf man die Kosten für eine Aktivkohlanlage zur Abwasserreinigung nicht außer Betracht lassen. Meines Wissens haben allerdings die Maschinenbauer dieses Problem noch nicht einmal in Betracht gezogen, zumindest diejenigen nicht, mit denen ich darüber gesprochen habe.

Reinert: Im Prinzip betrifft dieses Problem auch die Chemischreiniger, die ja auch Abwasser ablassen, das – wenn auch nur in kleinen Mengen – auch chlorierte Kohlenwasserstoffe enthält. Früher oder später wird der Gesetzgeber auch diese kleinsten Mengen im Abwasser verbieten.

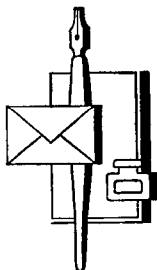
Sie dürfen nicht vergessen, daß das Arbeiten aus Lösungsmitteln doch erst am Anfang steht, und wir müssen erst noch sehen, welche Probleme sich hier noch ergeben werden. Man diskutiert zwar schon seit ungefähr zehn Jahren darüber, kann aber bis heute noch kein Ende der Entwicklung voraussehen. Fest steht selbstverständlich, daß auch in Zukunft nur solche Verfahren in Frage kommen, die wirtschaftlich sind; – wir werden aber vorher sicherlich noch eine Reihe unwirtschaftlicher Verfahren ausprobieren müssen.

Lamm: Sie sprachen davon, daß unter bestimmten Bedingungen bei Polyester ein Rückhaltevermögen von Perchloräthylen eintritt. Das würde doch bedeuten, daß die Ökonomie des Verfahrens beträchtlich in negative Zahlen rutschen würde. Trifft dies auch zu, wenn Sie auf den Kontinuemaschinen arbeiten, wo schätzungsweise 500 bis 1000 cm³ Luft pro Stunde durchgesetzt werden, oder ist unter diesen Voraussetzungen dieses Moment nicht vorhanden?

Reinert: Sie müssen immer unterscheiden, ob Sie in Perchloräthylen eine Heißbehandlung vornehmen oder ob Sie kalt foulardieren. Der Chemischreiniger, der ja auch Polyester material reinigt, kennt diese Retention von Perchloräthylen nicht, weil diese nur bei Heißbehandlungen auftritt. Wenn Sie das Material kalt mit Perchloräthylen foulardieren oder nur bei 50° C in Perchloräthylen vorwaschen, dann haben Sie keine Retention des Perchloräthylens. Erst wenn Sie über ca. 70° C arbeiten, stellen Sie fest, daß kleine Mengen von Perchloräthylen in der Faser festgehalten werden. Sicher hat dies eine Auswirkung auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Es sind Verfahren patentiert, bei denen Sie das Polyester material mit Naßdampf dämpfen, das absorbierte Perchloräthylen entfernen und gleichzeitig trocknen; sie sind bereits in einigen Apparaten installiert.

Bühler: Über dieses Problem wird noch viel und an vielen Stellen zu reden sein. Es werden viele neue Probleme dabei auftauchen, auch wird die Preisfrage zu klären sein, die Frage der Toxizität und die der Retention genauso wie das Problem, wie weit eine Regeneration möglich ist und was man unter Umständen mit den Rückständen hinsichtlich der Umweltverschmutzung machen kann. Aber es werden sich auch hier Wege finden lassen, die mit der konventionellen Applikation aus wäßrigen Medien konkurrenzfähig sind.

moderne Bürotechnik



robert streit

WIEN · AMSTETTEN · LINZ

Alle Büromaschinen
Sämtlichen Bürobedarf
Schreibwaren
Moderne Büromöbel und Registraturen
Papier und Schulartikel
Spezial-Reparaturwerkstätte

Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung synthetischer Fasern in der Textilausrüstung

Dr. Rolf Kleber

Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt am Main

Geht man von der Tatsache aus, daß der Synthefaserverbrauch in den nächsten Jahren weiter ansteigen wird, so kann man Veredlungsmöglichkeiten für Synthefasern in naher Zukunft nicht außer acht lassen.

Ausgehend vom Aufbau der drei wichtigsten Faserarten für den Textilsektor, Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril, werden drei Prinzipien zur Oberflächenmodifizierung in der Endausrüstung näher erläutert. Anhand einzelner Beispiele wird zunächst die Modifizierung über filmbildende Substanzen zur Erzielung von Steif-, Oleophob-, Knitterfest- und Soil-release-Effekten auf Synthefasern erörtert. Neben diesem, als zur Zeit noch im praktischen Einsatz bedeutendsten Modifizierungsverfahren, wird die Cokristallisation mit Synthefasern als zweite Möglichkeit näher erklärt. Die für die Textilchemie attraktivste Möglichkeit zur Oberflächenmodifizierung im Sinne direkter chemischer Umsetzungen mit den Bausteinen der Faser selbst wird an Hand einer Reihe von Beispielen diskutiert. Neben der Schaffung von Kettenabbrüchen über Hydrolysenvorgänge und nachfolgender oder gleichzeitiger Umsetzung mit endgruppenaktiven Verbindungen werden direkte Umsetzungen mit der Faseroberfläche beschrieben.

Die Problematik der Oberflächenmodifizierung synthetischer Fasern bezüglich zeitlichem Ablauf, Einpassung in bestehende Ausrüstungsvorgänge und apparativem Aufwand wird für die drei angeführten Modifizierungsmöglichkeiten eingehend dargestellt.

Considering the fact that the consumption of synthetic fibres will further increase in the years to come, one cannot disregard the possibilities of modification of synthetic fibres.

Starting with the structure of the three most important types of fibres in the textile industry, e. g. polyester, polyamide and polyacrylonitrile, three principles for the surface-modification in finishing will be explained in detail. In examples the modification of film-forming substances to achieve stiffness-, oleophobic-, crease-resistant-, and soil release-effects in synthetic fibres will be discussed. Moreover, co-crystallisation with synthetic fibres will be explained as a second possibility, as it is still the most important modification actually applied. The possibility of surface modification that is most attractive to the textile industry in the way of direct chemical reactions of the fibre-elements themselves will be discussed, giving a number of examples. Apart from chain-breaks, hydrolysis processes and subsequent or simultaneous reaction with end-group active compounds, direct reactions with the fibre-surface are described.

The problem of surface modification of synthetic fibres as to time, adaptation to existing finishing processes and apparatus, is clearly pointed out for the three modifications mentioned.

EINLEITUNG

Bei einer Voraussage des Verbrauchs an Fasern für Bekleidung und Textilien sind sich die Futurologen einig, daß in absehbarer Zeit die Synthefasern die nativen Fasern einholen und sogar überholen werden (Tab. 1).

Diese Zunahme wird, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, die Polyesterfaser besonders betreffen; an zweiter Stelle wird das zur Zeit noch führende Polyamid stehen, und an dritter Stelle bleibt die Polyacrylfaser.

Tabelle 1: Entwicklung des Weltverbrauchs an Textilfasern 1970-1980 (in 1000 t)

	1970	1972	1974	1976	1980
Baumwolle	11 550	11 700	12 000	12 300	13 000
Wolle	1 650	1 700	1 800	1 900	2 000
Cellulosics	4 000	4 100	4 200	4 300	4 400
Synthetics	5 300	6 600	7 900	9 300	12 000
davon:					
Polyamid	2 050	2 500	2 800	3 200	4 100
Polyester	1 750	2 300	2 900	3 450	4 600
Polyacryl	1 000	1 250	1 500	1 800	2 300
Sonstige	500	600	700	800	1 000

Diesem Trend zur Synthefaser folgend, stellt sich für den Textilausrüster die Frage, inwieweit Veredlungsvorgänge, die zum Beispiel für Baumwolle in Form der Knitterfest-, Soil-release-, Oleophob- und Hydrophobausrüstung eine Rolle spielen, auch für Synthefasern wichtig sind. Es ist sicher, daß eine Reihe von Problemen, die für native Fasern zutreffen, für Synthefasern überhaupt nicht gegeben sind, wie zum Beispiel die Verrottungsfestigkeit, die Mottenechtheit, die Reiß- und Scheuerfestigkeit. Andererseits ist nicht abzusehen, daß Synthefasern auch Probleme hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften aufweisen.

AUFBAU UND STRUKTUR VON SYNTHSEFASERN

Abbildung 1 zeigt die Chemie der für den Textilsektor wichtigsten drei Synthefasern, auf die sich meine weiteren Ausführungen konzentrieren sollen.

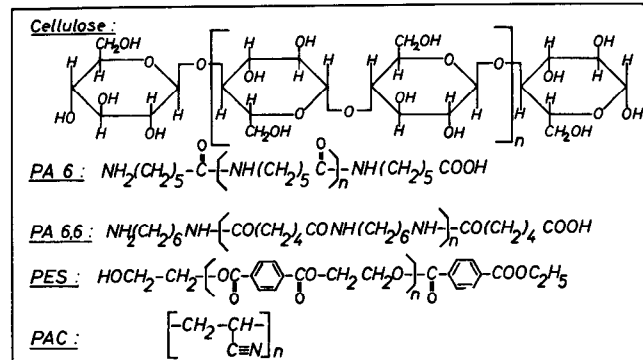


Abb. 1: Aufbau von PES-, PA- und PAC-Fasern und Zellulose

Bei einer Modifizierung dieser drei Fasern im Sinne einer Textilveredlung stellt sich sofort die Frage, inwieweit chemisch sinnvolle Reaktionen an diesen Fasern möglich sind, die möglicherweise nur zu irreversiblen Veränderungen an der Faseroberfläche führen sollen. Irreversibel deswegen, weil die Modifizierung zwar nur an der Faseroberfläche, aber doch noch nach längerem Gebrauch und häufigen Reinigungsvorgängen wirksam sein soll. Eine Veränderung im Faserinneren birgt die Gefahr einer Veränderung der Festigkeit und der Inaktivierung der Modifizierung selbst in sich. Für die weiteren Ausführungen soll ferner das Problem von Comonomeren für Synthefasern außer acht gelassen werden. Polyacrylnitril wird zur Verbesserung der Anfärbereigenschaften fast ausschließlich als Copolymeres mit mindestens 85% Acrylnitril und maximal 15% saure oder basische Gruppen tragenden Comonomeren auf dem Markt angeboten.

Für Oberflächenmodifizierungen im Sinne echter chemischer Reaktionen an der Faseroberfläche ist ein Vergleich mit nativen Fasern, insbesondere zelluloseartigen Fasern, interessant. Für diese Fasern, vor allem für Baumwolle, sind chemische Reaktionen an den Hydroxylgruppen gut bekannt, die zu Knitterfrei-, Verrottungsfest-, Hydrophob-, Soil-release- und anderen Pflegeleichteffekten führen.

Bei Synthefasern sind ähnliche Reaktionen prinzipiell denkbar, doch tritt, wie aus Abbildung 1 ersichtlich, das Fehlen gleich reaktiver Zentren, wie es die Hydroxylgruppe für zelluloseartige Fasern sind, deutlich hervor.

Die vieldiskutierten Möglichkeiten, über Endgruppen zu echten chemischen Bindungen an das Fasersubstrat zu kommen und damit Fasermodifizierungen zu erzielen, sind vornehmlich auf färberische Anforderungen beschränkt. Für Ausrüstungseffekte sind diese Endgruppen rein zahlenmäßig zu gering, um dadurch echte Veredlungseffekte im Sinne einer Hydrophob-, Oleophob-, Soil-release- und Antistatikausrüstung erzielen zu können.

Damit ist für den Ausrüster das Problem gegeben, für Fasermodifizierungen im Sinne einer Textilausrüstung die chemisch reaktionsträge Synthesefasern zu chemischen Reaktionen, das heißt zur Schaffung kovalenter Bindungen, zu zwingen.

MÖGLICHKEITEN ZUR OBERFLÄCHEN-VERÄNDERUNG VON SYNTHESEFASERN

Zur Modifizierung von Synthesefasern im Sinne einer Endausrüstung stehen zur Zeit folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

I. Filmbildung auf der Faseroberfläche

Diese schon länger bekannte Möglichkeit beruht im Prinzip auf der Bildung eines in Wasser und Lösungsmitteln nur wenig quellbaren Filmes aus polymeren Verbindungen, deren Bindungen an das Fasersubstrat weniger auf echt kovalenten Kräften als vielmehr auf physikalischen Wechselwirkungen im Sinne von Pol-, Induktions- und Dispersionskräften beruhen. Diese Kräfte sind unspezifisch und nicht absättigbar. Zu ihnen treten Wasserstoffbrückenbindungs- und sogenannte Ladungsüberführungskräfte, die spezifisch sind und zu abgesättigten stöchiometrischen Molekülverbindungen führen können.

II. Cokristallisation mit der Faser

Diese bestehende Möglichkeit beruht auf einer Art „Legierungsbildung“ von Fasern und chemischen Verbindungen, die durch die Umorientierung von Faserkristalliten im Thermofixierprozeß ausgelöst wird. Sie ist für den Textilveredler interessant, da sie es ihm erlaubt, den Thermofixierprozeß für einen Veredlungsvorgang zusätzlich auszunutzen. Voraussetzung für die Cokristallisation ist, daß die mit der Synthesefaser zu „legierende“ Verbindung Gruppierungen enthält, deren chemischer Aufbau den Monomereinheiten des Faserpolymeren ähnlich ist oder teilweise entspricht.

III. Chemische Reaktion an der Faseroberfläche

Das Fehlen reaktiver Zentren, wie sie die Hydroxylgruppen in zellulosischen Fasern bieten, ferner die nicht ausreichenden Möglichkeiten, wie sie von Endgruppen geboten werden, setzen voraus, daß die Schaffung kovalenter Bindungen zur Faseroberfläche nur über eine vorangehende Erzeugung reaktiver Zentren an der Faseroberfläche abläuft.

Prinzipiell ist es natürlich möglich, über hochreaktive Gruppen zu kovalenten Bindungen mit der Faseroberfläche ohne vorhergehende Erzeugung faserreaktiver Bruchstücke zu kommen. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, daß die Ausrüstung von Synthesefasern noch immer im überwiegenden Maße aus wäßriger Lösung erfolgt, ein Abreagieren hochreaktiver Gruppen mit den Hydroxylgruppen des Wassers jedenfalls vermieden werden muß und daß damit rein chemisch interessante Modifizierungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel die der Isocyanatchemie, für den Ausrüster derzeit nur beschränkt verwendbar sind.

DER PRAKTISCHE EINSATZ VON OBERFLÄCHEN-VERÄNDERUNGEN IN DER ENDAUSRÜSTUNG VON SYNTHESEFASERN

An Hand einiger interessanter Beispiele sollen – ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu haben – Möglichkeiten gezeigt werden, wie man auf Artikeln aus 100% Synthesefasern (PES, PA und PAC) Ausrüstungen im Sinne der Filmbildung, der Cokristallisation und der chemischen Bindung an das Substrat durchführen kann.

add I. Filmbildung auf der Faseroberfläche

Mit weitem Abstand dominiert derzeit noch die Endausrüstung von Synthesefasern über filmbildende, hitzeaushärtbare Produkte. Dabei sind die erzielbaren Effekte vom Substrat unab-

hängig, das heißt, ob Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril, die filmbildende Substanz wird auf den drei Fasern ausgehärtet und nur über die Filmbildung der gewünschte Veredlungseffekt gesteuert.

Eine Zwischenfunktion stellen filmbildende Substanzen dar, die aus langer Flotte (Weichmacher, Antistatika) appliziert werden; ihr Aufziehvermögen ist substratspezifisch, und auch die erzielbaren Effekte differieren von Faserart zu Faserart.

1. Steifausrüstung von Tüllartikeln

Die feinmaschigen Artikel aus Polyamid- und PES-Gewirken werden zur Erzielung eines guten Standvermögens foulardmäßig mit Melamin-Formaldehydverbindungen ausgerüstet. In der Praxis hat sich folgendes Rezept gut bewährt:

- 300–600 g/l Cassurit® MT (80%iges, partiell veräthertes Melaminharz)
- 30– 60 ccm/l Katalysator CR

Aufnahme ca. 90%, Trocknung und Kondensation einstufig bei 160–170° C (60–30 Sekunden) auf Düsenrahmen.

Der Versteifungseffekt ist absolut waschfest, da durch den intensiven Kondensationsprozeß der Melaminfilm irreversibel ausgehärtet und wasserunlöslich gemacht wird.

2. Hochveredlung von Polyacrylnitril (Web- und Maschenware)

Die Sprungelastizität einer 100%igen Dolan®-Kettwirkware kann im gewissen Rahmen durch eine Kunstharzappretur verbessert werden. Diese kann einerseits Griff geben und die Flus- und Pillneigung herabsetzen, andererseits die Wasch-Restkrumpfwerte bei der Feinwaschbehandlung zusätzlich verbessern.

Folgendes Richtrezept kann durchgeführt werden:

- 20–40 g/l Arkofix® NG (Glyoxalharzstoffbasis)
- 20–30 g/l Primenit® SW (Silikonweichmacher)
- 5 g/l MgCl₂ · 6 H₂O

Foulardieren – Trocknung auf einem Spannrahmen mit gedrosselter Luftführung bei 110° C – Kondensieren bei 150° C (3–5 Minuten) auf einem spannungsarm arbeitenden Aggregat (z. B. im Siebtrommelrockner).

Die folgenden Tabellen zeigen die Effekte der Hochveredlung auf einer 100% Dolan®-Webware und die Permanenz der Kunstharzausrüstung (Tab. 2 und 3).

Tabelle 2: Technologische Werte einer veredelten PAC-Webware (Tischwäsche aus 100% Dolan®)

	nicht aus-gerüstet	Heißluftbehandlung: 3 Min. bei 150° C ohne Harz mit Harz ¹	
Trockenknetterwinkel (Kette + Schuß)	142	176	245
nach 5x 30° C Wäschen			
Trockenknetterwinkel	180	210	235
Krumpf	4,0/4,2	1,2/1,6	0,8/0,8
Monsantobild	3,0	4,2	5,0

1) 40 g/l Arkofix® NG
1 g/l 60%ige Essigsäure
5 g/l ZnCl₂

Tabelle 3: Waschpermanenz einer Reaktantausrüstung auf PAC-Webware (Tischwäsche aus 100% Dolan®)

	Mit 0,06 n HCl abziehbarer Anteil in % hochveredelt ¹ Blindwerte	
Anfangseffekt	7,4	1,4
nach 1x 30°-C-Wäsche	6,3	0,7
nach 5x 30°-C-Wäsche	5,3	0,7

1) 120 g/l Arkofix® NG
1 g/l 60%ige Essigsäure
12 g/l ZnCl₂

Für einen Textilchemiker etwas verblüffend ist die Permanenz des Reaktantvernetzers (Arkofix® NG, Glyoxalharbstoff-Basis) auf der PAC-Faser. Es fehlen auf jeden Fall reaktive Gruppen, wie -OH, oder -NH₂-Gruppen, so daß anzunehmen ist, daß der Reaktantvernetzer in einer Art Selbstkondensation unter „Filmbildung“ auf der Faser haftet.

3. Soil-release-Ausrüstung von Polyester-Gardinen

Die Minderung der bei sehr langem Hängen eintretenden Vergrauung und eine verbesserte Auswaschbarkeit von bereits auf der Faser befindlichem Schmutz kann durch eine Soil-release-, das heißt eine Waschleichtausrüstung für Gardinen aus PES, erzielt werden. Ein in der Praxis bewährtes Rezept, bei dem der Gardine Mattierung, optisches Aufhellen und Soil-release-Eigenschaften einbadig vermittelt werden, sieht wie folgt aus:

- 50–80 g/l Cassapret® SR (soil-releaser)
- 10–20 g/l Melustralweiß® FL hochkonz. (Mattierung)
- 10–20 g/l Appretan® EM (Binder)
- 20–40 g/l Appretan® GP (Binder)
- 15–20 g/l Hostalux® EBU (optischer Aufheller)

Foulardimprägung mit ca. 50% Aufnahme – Trocknung und Fixierung bei 200–210° C, 25–20 Sekunden, einstufig.

Die nach der Kubelka-Munk-Gleichung ermittelten Vergrauungswerte (K/S), die proportional der Schmutzmenge auf der Gardine sind, wurden nach mehreren Anschmutzungen und Wäschen bei 40° C ermittelt und sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4: Vergrauung nach Kubelka-Munk (K/S-Werte)

	ohne Soil-releaser	mit Soil-releaser
24. Anschmutzung	0,44	0,24
24. Wäsche (40° C)	0,32	0,17
25. Anschmutzung	0,40	0,25
25. Wäsche	0,33	0,15

Bei einer Dauerhaftigkeit von über 25 Wäschen bei 40° C kann mit Recht gefolgert werden, daß diese Soil-release-Ausrüstung für die Lebensdauer der Gardine ausreicht. Es ist anzunehmen, daß das Soil-release-Produkt als hydrophilierendes Oxäthylat im Thermofixierprozeß um die Faser einen dünnen Film legt, dessen Permanenz durch die beigefügten Binder zusätzlich verstärkt wird.

4. Öl- und wasserabweisende Ausrüstung von Polyamid-Anorakstoff

Das Problem der Hydrophobausrüstung gilt sowohl für native als auch für synthetische Fasern. Für Anorakstoffe ist neben guter Hydrophobie selbst eine gewisse Dauerhaftigkeit der Effekte erforderlich. Eine Ausrüstung mit Flourchemikalien zeigt gegenüber billigeren Ausrüstungen auf Silikon- oder Paraffin/Metallsalzbasis den Vorteil der Permanenz in Reinigungsbehandlungen und der gleichzeitigen aktiven Schmutzabweisung gegen fettige, ölige oder wäßrige Anschmutzungen. Die Vorteile einer Oleophobausrüstung gegenüber einer Siliconausrüstung demonstriert folgendes Rezept:

- 10 g/l Cassurit® HML (Melaminharz)
- 12 g/l Nuva® F (Oleophob-Chemikalie)
- 5 g/l Katalysator NKN (Basis: Zinknitrat)

Foulardbehandlung eines gechintzten, gelbgefärbten PA-Anorakstoffes mit ca. 60% Aufnahme – Trocknung bei 110° C: Kondensation bei 155° C per 5 Minuten. Verglichen wurde gegen eine aus Perchloräthylen silikonisierte Ware (Tab. 5).

Es sei darauf hingewiesen, daß nach 50 Reinigungszyklen noch kein Abfall der Oleophobwerte festzustellen ist. Gerade diese Ausrüstung zeigt die Wichtigkeit der Nicht-quellbarkeit des die Synthesefaser umhüllenden Films für die Permanenz.

Tabelle 5: Oleophobausrüstung von PA-Anorakstoff

	Ölabweisung ¹		Spray-Werte ²	
	siliconisiert ³	Fluorcarbon	siliconisiert	Fluorcarbon
Anfangseffekt	0 – 0	110 + 5	80	90/100
3x CR ⁴	0 – 0	120 + 6	50	100

1) 3M- und AATCC-118-1966-Test
 2) AATCC-Test Method 22-1967
 3) aus Perchloräthylen silikonisiert
 4) Chemisch-Reinigung mit Reinigungsverstärker

Wie aus den vier Beispielen, die aus verschiedenen Bereichen zur Ausrüstung von Synthesefasern gewählt wurden, ersichtlich, ist die Universalität der Filmbildung sehr groß, und es fehlt nicht an Versuchen, praktisch alle Probleme der Endausrüstung von Synthesefasern über diesen Weg zu lösen. Eines der interessantesten Probleme, die permanente Antistatikausrüstung, mit der sich über 50% aller Arbeiten und Patente zum Ausrüsten von Artikeln aus 100% Synthesefasern beschäftigen, wird laufend versucht, über die Filmbildung zu lösen. Problematisch bleibt bei allen diesen Versuchen die Tatsache, daß der Einbau hydrophilierender Gruppen, wie Äthylenoxideinheiten, quaternäre Stickstoffverbindungen, in den die Faser umhüllenden Film diesen leichter quellbar und damit weniger permanent macht.

add II. Cokristallisation mit der Faser

1. Polyester

Probleme der Permanenz, besonders für hydrophilierende Veredlungsvorgänge, sollten nicht für Ausrüstungen gegeben sein, bei denen die Oberflächenmodifizierung der Synthesefaser durch einen Cokristallisationsprozeß bewirkt wird. Prinzipiell ist die Möglichkeit der Cokristallisation für alle thermoplastischen Synthesefasern gegeben, doch hat sich dieser Prozeß für die Praxis bis heute nur für die Polyesterfaser eingeführt (Abb. 2)¹.

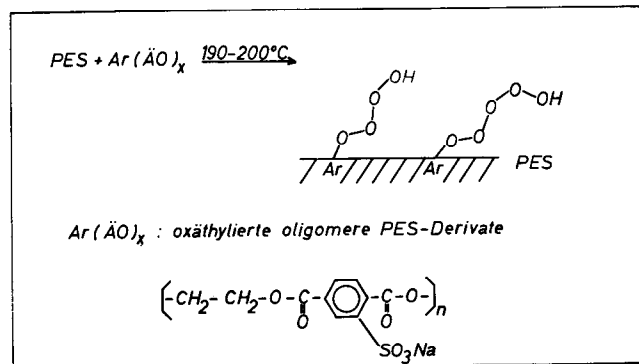


Abb. 2: Antistatikausrüstung von PES durch Cokristallisation

Diese interessante Ausrüstungsmöglichkeit verleiht den PES-Fasern antistatische und soil-release Eigenschaften. Für PAC und PA sind diese Produkte nicht einsetzbar. Zusätzlich zum antistatischen Verhalten zeigen diese Cokristallisationsprodukte gute anti-soil redeposition-Eigenschaften, das heißt eine nur geringe Vergrauung bei Waschvorgängen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß für die Cokristallisationstheorie noch keine nachprüfbaren Messungen veröffentlicht wurden und daß der gesamte Reaktionsmechanismus bis heute auf der Strukturanalogie von PES-Faser und Veredlungschemikalie basiert.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß es selbst im Thermofixierprozeß lediglich zu einer Filmbildung an der Faseroberfläche kommt und daß die angegebenen Wascherpermanenzen auf den nach den einzelnen Waschprozessen verbleibenden Obligoesteroxäthylaten beruhen. Jeder Ausrüster kennt die Probleme, nichtionogene Waschmittelreste quantitativ von der Ware, auch von Synthesefasern, zu entfernen.

2. Polyamid

Einen nicht uninteressanten Vorläufer der Cokristallisation von Oligomeren mit der PES-Faser stellen Prozesse dar, in denen Polyamidfasern Hydrophilie verliehen wird. Diese zum Beispiel unter dem Namen Nylonizing bekannten Prozesse umfassen die Behandlung von Polyamid 6 und 66 mit nichtionogenen, nichtsubstanziven Oxäthylaten von Strukturanalogen dieser Fasern. Es werden ähnliche Effekte erzielt, wie sie für Polyester bereits erwähnt wurden.

Die Strukturanalogen, die oxäthyliert werden, sind niedermolekulare Polyamide aus Caprolactam oder anderen Polyamidprecursoren. Da für diese Produkte kein spezieller Thermoprozeß zur Fixierung durchgeführt wird, ist eine Cokristallisation mit der PA-Faser wenig wahrscheinlich. Die Ausrüstung ist ähnlich feinwaschbeständig, wie es für die PES-Cokristallisate angegeben wird.

add III. Chemische Reaktionen an der Faseroberfläche

Den für einen in der Entwicklung tätigen Chemiker interessantesten Aspekt für die Endausrüstung synthetischer Fasern stellt zweifellos die Schaffung echter kovalenter Bindungen vom Hilfsmittel zum Fasersubstrat dar.

Läßt man die für die Färberei interessanten Endgruppen, die es wegen der zu geringen Zahl nicht ermöglichen, die für Ausrüstungseffekte (Oleophobie, Hydrophobie, soil-release, Antistatik) nötigen Auflagen an das Substrat zu binden, außer acht, so bleibt neben direkten chemischen Umsetzungen nur die Möglichkeit, „künstlich“ Endgruppen zu erzeugen und diese für Reaktionen auszunutzen. Folgende Möglichkeiten der Schaffung von Kettenabbrüchen sind bis heute bekannt und werden auch in der Praxis durchgeführt (Abb. 3 und 4).

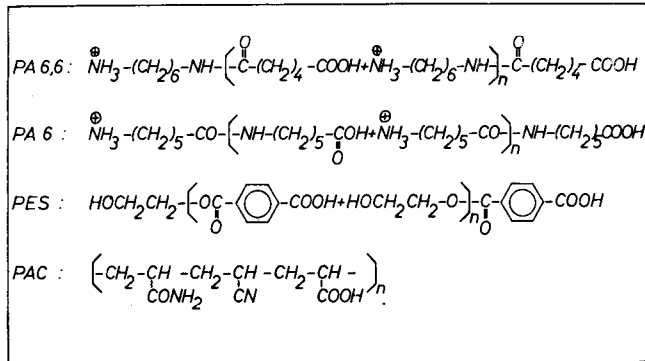


Abb. 3: Saure Hydrolyse von PA, PES und PAC

Bei diesen Hydrolysenmechanismen bleiben direkte Substitutionen, bei denen durch Austausch von Kettengliedern ebenfalls Endgruppen, teilweise aber mit neuer Struktur gebildet werden können, unbeachtet. Auch Aktivierungen durch energiereiche Strahlen sollen, da ihr Chemismus in vielen Fällen noch nicht hinreichend geklärt ist, unberücksichtigt bleiben.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der sauren und der alkalischen Hydrolyse von PA, PES und PAC. Wäh-

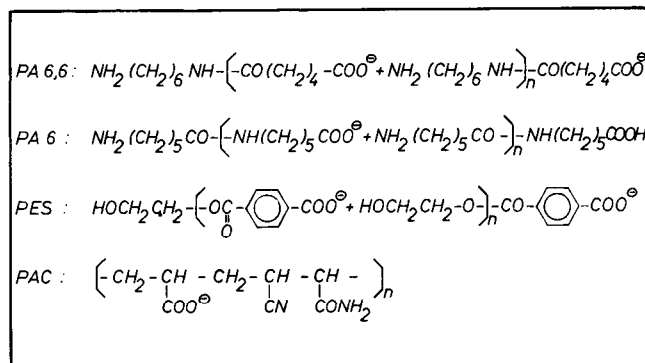


Abb. 4: Alkalische Hydrolyse von PA, PES und PAC

rend bei den Polykondensatfasern PES und PA die Hydrolyse eine Umkehrung ihrer Bildungsreaktionen darstellt, wird die Polymerfaser Polyacrylnitril nicht zu den Ausgangsverbindungen gespalten, sondern die Nitrilgruppe hydrolysiert. Die Ergebnisse der sauren und der alkalischen Hydrolyse sind praktisch gleich. Auf die Reversibilität und Irreversibilität der Hydrolyseschritte ist besonders hinzuweisen.

Für Ausrüstungszwecke ist es wichtig, daß sich die Hydrolysevorgänge nur an der für die Veredlungseffekte wichtigen Faseroberfläche abspielen. Ein durchgreifender Faserabbau schädigt die Festigkeit irreversibel und ist durch die Wahl der Hydrolysebedingungen (Zeit, Temperatur, Konzentration) auf ein Minimum zu beschränken.

Eine Reihe von Anwendungsbeispielen beruhen auf diesen Hydrolysemechanismen.

1. Hydrolysereaktionen an Synthesefasern

a) Saure Hydrolyse von PES²

Durch Einwirkung von Lösungen schwer flüchtiger Säuren, deren Dissoziationskonstante mindestens 10⁻³ beträgt (wie z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure), zwischen 80 und 200° C, bei einer Einwirkzeit von 0,1 bis 30 Minuten auf PES (Fasern, Garne, Stückware), wird durch Hydrolyse an der Faseroberfläche eine chemische Veränderung der PES-Substanz herbeigeführt. Die Auflage an Säure beträgt dabei 0,3 bis 1%, bezogen auf das Warengewicht. Die so veränderte Faseroberfläche wirkt sich auf die Haftfähigkeit zu polymeren Überzügen günstig aus, ferner wird der Widerstand gegen Anschmutzungen verstärkt und die Neigung zur Waschvergrauung reduziert. Die erhöhte Hydrophilie der Faseroberfläche äußert sich weiterhin vorteilhaft hinsichtlich Benetzbarkeit und Schweißaufnahme.

b) Durch Säure katalysierte Umesterung an PES-Fasern³

In ähnlicher Weise, wie unter Punkt a) beschrieben, läßt man auf PES-Artikeln (Filamente, Fasern, Stückware, Filme) eine Lösung einwirken, die neben einer schwer flüchtigen und lediglich als Katalysator dienenden Säure (H₂SO₄, H₃PO₄) sehr wenig Wasser und zusätzliche Verbindungen, die zumindest eine veresterbare Hydroxylgruppe enthalten (z. B. Polyäthylenglykole), aufweist. Durch einen Hitzeprozeß bei ca. 150° C (z. B. ca. 20 Minuten) kommt es zu einer echten kovalenten Bindung zwischen der Faseroberfläche und beispielsweise Polyglykol.

Es dürfte sich dabei um einen Umesterungsvorgang im Sinne der Gleichung in Abbildung 5 handeln.

Bei bifunktionellen Verbindungen kann es zu doppelten Umesterungen an der Faseroberfläche kommen, so daß ein Faserabbau weitgehend ausgeschaltet wird.

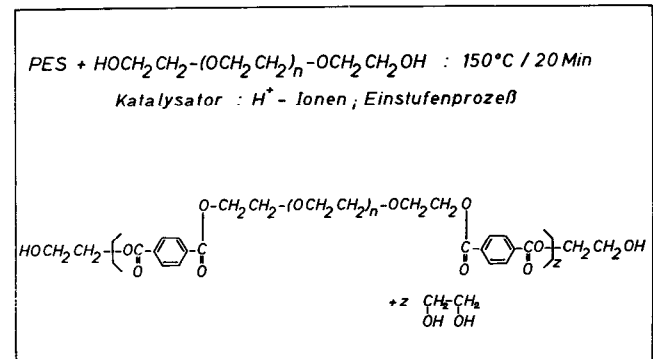


Abb. 5: Sauer katalysierte Umesterung von PES mit Polyglykolen

Wichtig für den Prozeß ist, daß allzugroße Mengen an Wasser vermieden werden, da es unter Umständen statt zu der gewünschten Umesterung nur zu einem hydrolytischen Abbau der PES-Faser (vergleiche Abb. 3)

kommt. Dieser hydrolytische Abbau wird im Gegensatz zur vorher beschriebenen Arbeit für die gewünschten Verbesserungen als schädlich angesehen. An Effekten sollen nach diesem Verfahren erzielt werden:

- Hydrophilie und Antistatik (permanent) über Polyglykole,
- Stabilität gegen UV-Einstrahlung über UV-Licht absorbierende Produkte,
- flammhemmende und bakterizide Effekte über veresterbare Zusätze, die nicht näher definiert werden.

Ferner soll auch die Haftfestigkeit gegen Latices und andere Überzüge verbessert werden.

c) Durch Basen katalysierte Umesterung an PES-Fasern⁴

Durch eine Behandlung von PES-Artikeln (Filamenten, Filmen oder Stückwaren) mit Polyalkylenglykolen (Molekulargewicht von 200 bis 600) in wäßrigen Lösungen, die zu einer Auflage von 0,1 bis 0,9 Gewichtsprozent an Polyglykolen führt, und einer anschließenden zweiten Behandlung (naß in naß) mit wäßriger Alkalihydroxydlösungen (0,01 bis 25% wäßrige Lösungen, der sich eine Hitzebehandlung von 3-5 Minuten anschließt, wird diesen Artikeln Hydrophilie vermittelt. Die Hitzebehandlung soll sich unmittelbar an die Natronlaugebehandlung anschließen, um als Nebenreaktion die Bildung von reaktionsinaktiven Terephthalsäurecarboxylationen zu vermeiden, ferner soll die Hitzebehandlung unterhalb der Fixiertemperatur von PES liegen, um eine irreversible Faserschädigung auszuschalten.

Der gesamte Zweistufenprozeß ergibt eine permanente Affinität der Polyesteroberfläche zu polaren Substanzen (wie z. B. Wasser), verminderte elektrische Aufladung sowie verbessertes Auswaschverhalten gegen ölige oder fettige Ansammlungen.

Der in Abbildung 6 angedeutete Mechanismus der alkalischen Umesterung ist im Gegensatz zu der in Abbildung 5 gezeigten sauer katalysierten Umesterung chemisch unwahrscheinlich.

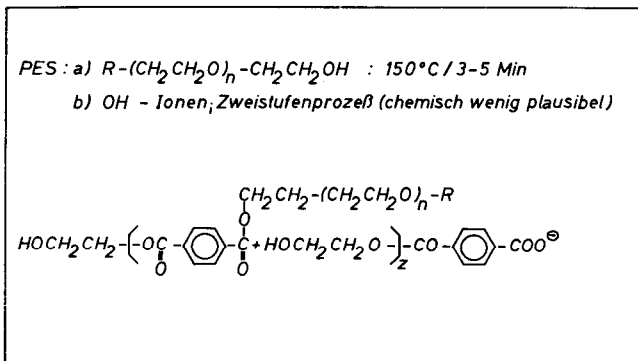


Abb. 6: Alkalisch katalysierte Umesterung von PES mit Polyglykolen

Die Chemie kennt keine alkalisch katalysierten Umesterungsreaktionen, da die Einwirkung von Alkali auf Esterbindungen als irreversible Reaktion stets die Bildung von Carboxylat- oder anderen Säureanionen zur Folge hat. Im Gegensatz dazu steht die saure reversible Umesterung, wie sie in Abbildung 5 beschrieben wird. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die alkalische Verseifung mit Natronlauge allein zu den beschriebenen Effekten führt und der chemisch wenig plausible Umesterungsmechanismus zur Erklärung nicht nötig ist.

Es stellt sich abschließend die Frage, inwieweit durch Säuren oder durch Basen katalysierte Modifizierungsreaktionen an PA- und PAC-Fasern möglich sind, die ja in keinem Beispiel erwähnt werden.

Dazu kann gesagt werden, daß PAC im Sinne der in den Abbildungen 3 und 4 dargestellten Mechanismen keine direkte Umesterungsmöglichkeit hat, wie sie für

PES möglich ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich Polyäthylenglykol unter Esterbildung mit starken Säuren an die Nitrilgruppen anlagern kann. Auch bei Polyamid ist die Hydrolyse nicht problemlos. Gegen Alkali sind Polyamid 6 und 66 relativ beständig. Die wenig reaktive Amidbindung wird erst unter Bedingungen angegriffen, die bereits weitgehenden Faserabbau bewirken. Die bei einer sauren Hydrolyse verbleibenden Ammoniumgruppen im PA sind nukleophilen Reaktionen nur wenig zugänglich, im Gegensatz dazu stehen die reaktiven Glykolhydroxylgruppen in Polyester.

Tabelle 6 zeigt die Reaktivität der bei alkalischer bzw. saurer Hydrolyse entstandenen „Endgruppen“ von PES, PA und PAC gegen nukleophile Substitutionen. Es sei betont, daß die Hydrolyse von Polyamid 6 und 66 beider Arten, ob sauer oder alkalisch katalysiert, irreversibel ist, da bei der sauren Hydrolyse das Ammoniumion und in der alkalischen Stufe das Carboxylation entsteht. Im Gegensatz dazu steht die saure reversible Hydrolyse des PES-Abbaus. Die geringe Reaktionsfähigkeit des Ammoniumions, das bei der sauren Hydrolyse von PA 6 und 66 entsteht, äußert sich auch in der praktisch fehlenden Reaktivität in nukleophilen Substitutionen.

PES:	Reaktivität
a) sauer -CH ₂ CH ₂ -OH 	gut gut
b) alkalisch -CH ₂ CH ₂ OH 	mäßig schlecht
PA:	
a) sauer -(CH ₂) _n -COOH -(CH ₂) _m -NH ₃ ⁺	mäßig schlecht
b) alkalisch -(CH ₂) _n -COO ⁻ -(CH ₂) _m -NH ₂	schlecht gut
PAC:	
a) sauer -CN -COOH -CONH ₂	mäßig mäßig schlecht
b) alkalisch -CN -COO ⁻ -CONH ₂	schlecht schlecht mäßig

Tabelle 6: Reaktivität von hydrolytisch gebildeten Endgruppen in nukleophilen Substitutionsreaktionen

Das bei der alkalischen Hydrolyse entstehende stark nukleophile Amin tritt bei diesen Reaktionen in Konkurrenz zum Lösungsmittel Wasser, das ja bei der Ausrüstung aus wäßriger Lösung im Überschuß vorhanden ist. Ein vorzeitiges Abreagieren eines elektrophilen Substituenten mit den weniger nukleophilen Hydroxylgruppen ist deshalb weitaus wahrscheinlicher, so daß die Hydrolysemechanismen für PA und PAC für die praktische Ausrüstung keine Rolle spielen.

2. Substitutionsreaktionen an Synthesefasern

Schließt man für eine Ausrüstung von Synthesefasern die bloß für die Färberei interessanten Endgruppen, deren Zahl für Ausrüstungseffekte zu klein ist (Tab. 7), aus, so verbleiben als Modifizierungsmöglichkeiten für Synthesefasern nur direkte chemische Substitutionsreaktionen, die zur Bildung echt kovalent gebundener Gruppen führen müssen.

Dabei können als Ausrüstungschemikalien nur solche Systeme gewählt werden, deren Reaktivität hoch genug ist, um die chemisch relativ inerten Synthesefasern zur Reaktion zu zwingen. Da als Konkurrenzreaktion stets das schon erwähnte Abreagieren mit dem starken Nukleophil Wasser zu beachten ist, werden diese direkten Umesterungsreaktionen teilweise aus chemisch inerten Lösungsmitteln (z. B. Perchloräthyl) vorgenommen.

chemischen Umsetzung bietet. Fasern aus reinem Polyacrylnitril sind wegen ihrer schlechten Anfärbbarkeit (hohe Glasumwandlungstemperatur)⁸ praktisch nur im technischen Sektor im Gebrauch. Durch Copolymerisation mit „anfärbbaren“ Monomeren ist eine Senkung der Glasumwandlungstemperatur unter den Siedepunkt von Wasser möglich. Die Hydrolyse mit Natronlauge führt bei PAC jedoch nur unter intensiven Bedingungen (30%ige NaOH) zum Abbau der Nitrilgruppe. Eine Alkalibehandlung mit 7,5%iger Natronlauge führt bei 85° C (1 Stunde) dagegen zu keiner Veränderung des Nitrilgruppengehaltes⁹.

Eine Möglichkeit der Nitrilgruppenmodifizierung bietet die Umsetzung mit Hydrazinhydrat, Semicarbazid und Thiosemicarbazid¹⁰, die zu einer Vernetzung der PAC-Fasern führt. Die Änderung der Eigenschaften ist aus Tabelle 8 ersichtlich.

Die erhöhte Thermostabilität der modifizierten PAC-Fasern ist besonders für 300 bis 400° C klar aus den Festigkeitswerten ersichtlich.

Ähnliche Verbesserungen erzielte Fester¹¹ durch Modifizierungen mit Äthylenglykol in stark saurem Medium. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer Vernetzung der Nitrilgruppen unter Esterbildung, die zwar zu einer Verringerung der Festigkeit um 30 bis 50% führt, jedoch nehmen Wärmefestigkeit und chemische Beständigkeit gegen Säuren und Laugen in ähnlicher Weise zu, wie dies in Tabelle 8 dargestellt ist.

Ein Hintergedanke bei diesen Acrylmodifizierungen dürfte auf jeden Fall die Längung von PAC-Stückware im Wasser spielen (schwache intramolekulare Wechselwirkungen), die durch diese Modifizierungen (Vernetzung) verhindert werden soll.

Tabelle 8: Thermostabilität vernetzter PAC-Fasern

	nicht modifiziert		modifiziert mit	
		N ₂ H ₄ ·2H ₂ O	NH ₂ CONH-NH ₂	NH ₂ CSNH-NH ₂
20° C:				
Reißlänge (km)	45,5	35,9	10,1	21,8
Dehnung (%)	14,4	23,0	9,4	12,0
Restwerte nach Erhitzen in % (Werte bei 20° C als 100% gesetzt):				
150° C:				
Reißlänge	46,6	61,5	91,0	88,0
Dehnung	143,0	106,0	91,0	100,0
200° C:				
Reißlänge	6,0	45,0	69,0	94,0
Dehnung	186,0	91,0	112,0	96,0
300° C:				
Reißlänge	—	37,2	46,0	70,6
Dehnung	—	76,5	42,0	130,0

ZUSAMMENFASSUNG

Betrachtet man die hier angeführten Beispiele zur Oberflächenmodifizierung von Synthesefasern, die bei weitem nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erheben wollen als Endausrüstung, so fragt man sich, inwieweit diese Modifizierungen in der Praxis eine Rolle spielen.

Bis heute ist es so, daß nahezu ausschließlich das Prinzip der Filmbildung für die Praxis Bedeutung hat. Das Antistatikausrüsten, die Soil-release-Ausrüstung, die schmutzabweisende Ausrüstung mit Fluorchemikalien, die Steifausrüstung, das Weichmachen und andere für die Verwendung der Synthesefasern als Textil wichtigen Veredlungsvorgänge werden trotz der Permanenzprobleme über die Filmbildungsmodifizierung durchgeführt. Daneben spielt auch das Prinzip der Cokristallisation, für das bis jetzt wohl noch zu wenig praktische Erfahrung verfügbar ist, eine allmählich größer werdende Rolle. Die für den Textilchemiker interessanteste Möglichkeit einer direkten chemischen Reaktion an der Faseroberfläche hat in die Praxis bis heute noch nicht Eingang gefunden. Dieses Faktum hängt wohl weniger von den Ausrüstungseffekten als vielmehr von der Problematik des Ausrüstungsvorgangs selbst ab.

Chemische Reaktionen, die nur im diskontinuierlichen Maßstab ablaufen können, wie Verweilprozesse über mehrere Stunden, Applikationen mit mehrmaligen Naßprozessen, Ausrüstungsschritte unter UV-Bestrahlung, können sich bei dem derzeit unvermindert harten Konkurrenzkampf in der Ver-

edlungsindustrie praktisch noch nicht durchsetzen. Es wird Aufgabe der Textilchemie bleiben, Modifizierungsmöglichkeiten für Synthesefasern zu entwickeln, deren Ablauf sich besser in die in der Praxis vorhandenen Ausrüstungsgegebenheiten einordnen läßt.

Literatur:

- 1) J. A. Moyse; Textilveredlung 5 (5), 377-385 (1970)
- 2) Brit. Pat. 1 121 753 (Eastman Kodak; vom 31. 7. 1968)
- 3) Brit. Pat. 1 072 484 (ICI; vom 14. 6. 1967)
- 4) Brit. Pat. 1 093 628 (Fiber Industries; vom 6. 12. 1967)
- 5) US-Pat. 3 597 146 (J. P. Stevens; vom 3. 8. 1971)
- 6) US-Pat. 3 549 306 (Monsanto; vom 22. 12. 1970)
- 7) Chemiefasern 10, 793-794 (1969)
- 8) Berg; Farbwerke Hoechst; Vortrag auf Schloß Elmau, April 1970
- 9) H. Zahn und J. Hilden; Textilpraxis 1, 41-44 (1971)
- 10) Chem. Volokna 2, 49-50 (1969)
- 11) W. Fester; Farbwerke Hoechst, MTB 45 (12), 1369-1376 (1964)

Diskussion

Albrecht: Es erscheint mir sehr wichtig, einmal die Frage anzuschneiden, ob es überhaupt die Aufgabe des Chemiefaserherstellers ist, bei den Fasern auch noch eine Modifizierung einzufügen oder vorzubereiten, oder ob der Textilveredler allein abschließend aus einem Rohstoff das jeweilige Endprodukt, das er haben will, herstellt. Ich bin überzeugt, daß noch eine Anzahl von Anregungen aus Ihrem Kreis kommen werden, umso mehr, als Herr Dr. Kleber sich am Ende seines Vortrags sehr kritisch mit dem vorher Gesagten auseinandergesetzt hat.

Risch: Sie haben unter anderem die Formalisierung von Polyamid 6 erwähnt. Dringt dabei der Formaldehyd ganz in die Faser ein, ähnlich wie bei der Formalisierung von Zellulose, oder handelt es sich dabei um eine oberflächliche Formalisierung? Wieviel Formaldehyd bringt man überhaupt in die Faser hinein oder auf die Faser auf?

Kleber: Es handelt sich dabei nur um eine oberflächliche Formalisierung. Die Polyamidfaser ist nicht in dem Sinn quellbar wie die zellulose Faser, also nimmt sie auch nur wesentlich geringere Mengen auf, als man dies z. B. von der Baumwolle her gewöhnt ist.

Albrecht: Sie sagten, daß durch die Formalisierung von Polyamid 6 die Hitzestabilität wesentlich erhöht wird. Für Bügeltücher würden aber auch Polyestermaterialien interessant sein. Kann man dabei auch die Hitzestabilität oder die Hydrolyse auf solche Weise etwas verändern?

Kleber: Das Problem „Hitzestabilität“ ist bei Polyester ja nicht so bedeutend wie bei Polyamid. Sie wissen, die Angriffe erfolgen ja immer an der Amidgruppierung. Bei Polyester haben wir aber keine Möglichkeit zu einer Vernetzung — das ist das Problem. Hier müßten Sie praktisch erst immer die Endgruppen erzeugen. Außerdem kommt es bei Polyester immer nur zu Esterbindungen, und Esterbindungen sind nun einmal bekannterweise sehr labil. Wenn nur geringe Mengen Alkali darauf einwirken, ist der ganze Vernetzungsvorgang sofort irreversibel.

Albrecht: Viele Leute würden sich schon freuen, wenn wenigstens die Hydrolyse des Esters verbessert werden könnte!

Anonym: Wie kann man die Tatsache begründen, daß eine chemische Reaktion an der Faseroberfläche stehen bleibt?

Kleber: Gestern nachmittag wurde ein Vortrag über Diffusions- und Vernetzungsphänomene gehalten. Man kann sich daraus dies ohne weiteres vorstellen. Das Textilmaterial hat ja nur eine gewisse Zeit zur Verfügung, während es foulardiert wird, und danach wandert es in das Trockenaggregat, damit tritt die Vernetzung ein, und die Diffusion ist damit abgestoppt.

Anonym: Dazu möchte ich nur ein Argument anbringen. Es ist doch aus russischen Arbeiten längst bekannt, daß bei Reaktionen an der Faseroberfläche keine Vernetzung eintritt, sondern monofunktionelle Reaktionen, durch die eine Aufweitung der Oberfläche eintritt, so daß eine größere Diffusionsmöglichkeit gegeben ist.

Kleber: Ich habe Ihnen ja an einem Dia gezeigt, daß eine Vernetzung aus Entropiegründen weniger wahrscheinlich ist als eine monomolekulare bzw. monofunktionelle Reaktion. Wenn Sie das damit meinen, dann stimme ich vollkommen mit Ihnen überein.

Albrecht: Als wir uns vor Jahren hier in Dornbirn mit dem Thema „Pffropfen“ auseinandersetzen, waren wir auch der Meinung, daß das Pffropfen nicht unbedingt kontinuierlich ausgeführt werden müßte. Wir haben aber heute genügend Ansatzpunkte dafür, daß wir auch kontinuierlich pffropfen können. Könnten Sie dadurch nicht Ihre Bedenken, die Sie zum Schluß äußerten, doch etwas einschränken, daß es Ihnen doch auch gelingen könnte, mit Hilfe von Katalysatorsystemen die Reaktionszeiten für zweistufige Systeme oder Prozesse wesentlich zu verkürzen?

Kleber: Sie haben gerade das Stichwort „Pffropfen“ genannt. — Das ist ja die große Hoffnung aller Synthesefaserveredler. Damit hofft man ja, die gewünschten Fasereigenschaften ganz in die Hand zu bekommen.

Sicher ist aber das Pffropfen nicht der alleinige Vorgang, der auf der Faseroberfläche stattfindet; im überwiegenden Maße wird es hier wohl zur Polymerisation kommen, und diese Polymeren auf der Faser sind in ihrer Permanenz beschränkt. Es erschienen auch schon eine Reihe von Veröffentlichungen über Arbeiten, um die Polymerisation gegenüber der Pffropfung ganz zurückzudrängen, so daß das Pffropfen selektiv bevorzugt wird, beispielsweise durch Zusätze von Ionenbildner, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat. Es hat sich aber beim Nacharbeiten dieser Veröffentlichungen immer wieder gezeigt, daß doch bevorzugt

eine Polymerisation eintritt – und damit verschenkt man Chemikalien. Man muß die Auflage so hoch wählen, um den gewünschten Veredlungseffekt über die Pfropfung zu erzielen, und muß dabei ungefähr 60 Prozent Polymeres, das bei der Nebenreaktion anfällt, unter den Tisch fallen lassen. Dies ist auch der Grund, warum es um diese Pfropfausrüstungen – zum Beispiel in den USA um den Soil-releaser von Deering Milliken (VISA) – im Moment wieder so ruhig geworden ist.

Außerdem spielen noch die Pfropfbedingungen eine wesentliche Rolle. Einerseits müssen Sie bestrahlen – Redoxpfropfungen sind noch nicht ganz so weit entwickelt –, und die Bestrahlung führt andererseits zu einem Abbau der Fasern, beispielsweise bei zellulosischen Fasern. Es ist schwer so zu steuern, daß man ein Maximum an Pfropfausbeute bei einem Minimum an Faserabbau erhält. Ganz ehrlich, ich setze auf die Pfropfung nicht so sehr, sondern eher auf die zweite Möglichkeit der ganz speziellen Katalysatoren, um damit auf vernünftige Reaktionszeiten zu kommen.

Pfeifer: Sie zeigten ein Dia, bei dem der Trockenknitterwinkel verbessert war, und zwar war ein Winkel von 245° eingetragen. Bis jetzt war ich immer der Meinung, daß der optimale Knitterwinkel 180° ist, denn dabei ist das Textgebilde völlig glatt.

Kleber: Es geht hier um die Summe von Kette und Schuß.

Albrecht: Zu diesem Dia möchte ich auch noch eine Frage anschließen. Es wurden die Schrumpf- und Pillingwerte von Ihnen als verbessert erwähnt. Wie sah es aber dabei mit dem Griff aus?

Kleber: Das Problem bei einer Harzausrüstung auf Synthesefasern ist natürlich immer der Griff. Doch bei einer Menge von 20 bis 40 g – sofern man einen Silikonweichmacher zusetzt – kann man ohneweiters sagen, daß der Griff – es handelt sich hier um eine Maschenware – in keiner Weise modifiziert wurde. Das ist der Vorteil dieser Methode, daß man kein Melamin, kein Harnstoffharz aufbringt, sondern einen Reaktanten, der von Haus aus das Griffproblem erleichtert.

Albrecht: Sind Sie nun der Überzeugung, daß die Maschenwarenausrüster auch zu so einer Ausrüstung greifen werden?

Kleber: Ich würde sagen, es spricht sich auch bis zu den Ausrüstern durch, und die ersten Ergebnisse, die wir gewonnen haben, haben gezeigt, daß die Praxis doch ein gewisses Interesse an dieser Modifizierungsmöglichkeit hat. Es handelt sich dabei ja um altbekannte Harze, die der Veredler ohnehin im Hause hat; er braucht also kein neues Chemikal einkaufen.

Harder: Sie hatten in einem Dia auch die Permanenz der Ausrüstung erwähnt, und zwar war dabei bis zu fünfmal bei 30° C gewaschen worden. Unter welchen Bedingungen ist das geschehen? Man muß hier im wesentlichen damit rechnen, daß im Haushalt Trommelwaschmaschinen zur Anwendung kommen, die Temperatur von 30° C ist ja sehr niedrig. Sind bei Ihren Versuchen tatsächlich Waschmaschinen eingesetzt worden, oder waren das Versuche im Labormaßstab, die weniger beanspruchend sind als das Waschen in einer Waschmaschine?

Kleber: Es wurde dabei in einer Waschmaschine gearbeitet, um vor allem die Problematik der Mechanik herauszuarbeiten.

Harder: Nun hätte mich allerdings interessiert, welches Material hier behandelt wurde.

Kleber: Es war Polyacryl.

Harder: Daher die tiefe Temperatur. Denn bei 60° C, unter Verwendung von Vollwaschmitteln, ist ja schon mit einer ziemlich intensiven Beanspruchung zu rechnen, so daß dabei unter Umständen die Werte bei solchen Harzaufgaben schon beträchtlich nachlassen können.

Kleber: Dieses Argument ist nicht auszuschließen, aber die Waschttemperatur für empfindliche Maschenartikel soll ja nie 30 bzw. 40° C überschreiten, und daher war es für uns schon erstaunlich, daß sich nach fünf Wäschen bei 30° C noch ungefähr 75 Prozent dieses Reaktantenvernetzers auf der Maschenware befanden.

Färben und Ausrüsten von Materialien aus elastischen Fasern

Dr. Georges Pamm

E. I. du Pont de Nemours International S. A.
Textile Research Laboratory, Meyrin/Schweiz

Dr. Monroe Couper

E. I. du Pont de Nemours & Co.
Textile Research Laboratory, Wilmington/Del., USA

Zur Erzielung des gewünschten elastischen Dehnungsverhaltens werden die Stoffe in gedehnter Form gestrickt oder gewebt und durch die Veredlung auf eine niedrigere Breite gebracht. Korrektes Färben und Veredeln ist für das Erzielen der gewünschten Dehnungsstärke und Dimensionsstabilität sehr wichtig. Die Grundbegriffe der maßgeblichsten Veredlungsschritte werden beschrieben. Der Mechanismus der Wärme-stabilisierung von Lycra® wird in Abhängigkeit von elastischen Eigen-schaften, Garnverhalten, Stoffkonstruktion und Gebrauchswerteigen-schaften diskutiert. Moderne Methoden zum Färben und Veredeln von Lycra®-haltigen Strick- und Oberbekleidungsstoffen, aus Stapelkerngarn gewebt, sowie von Strumpfwaren (Komfort- und Stützstrümpfe, medi-zinische Strümpfe) werden erörtert.

To provide the required elasticity stretch-fabrics are knit or woven in extended form and finished to a lower width. Correct dyeing and finishing is critical for achieving the desired power-extensibility and dimension stability. The principals involved in the key processing steps are described. Mechanism of the heat-setting of Lycra® is discussed in terms of its elastic properties, yarn-behavior, fabric-construction and performance. Modern methods of dyeing and finishing are reviewed for Lycra®-containing tricot outer-wear fabrics woven from core-spun yarn and womens' hosiery-comfort-stretch support and surgical.

Elastische Stoffe, die Lycra®-Spandexfasern enthalten, er-fuhren während der 14 Jahre, in denen sie erzeugt werden, ein ständiges Anwachsen ihres Marktes. Lycra® war das erste der synthetischen Elastomergarne. Den ersten Einfluß gewann es auf den Miederwaren- und Büstenhaltermarkt, wo es den Ausschlag für Kleidungsstücke mit leichterem Gewicht und größerem Komfort gab, ein Trend, der bis heute anhält. In-zwischen wird es aber vor allem dort verwendet, wo verbes-serte Paßform mit Komfort gepaart wünschenswerter er-scheint als bloß die physikalische Stützung – wie beispie-lsweise bei Badebekleidung, Strümpfen und Oberbekleidung. Mit steigender Nachfrage erwarb man auch eine größere Er-fahrung und gewann Vertrauen zu der Färbe- und Ausrüstungs-technologie für diese Fasern. Diese Arbeit beschreibt die Grundprinzipien sowie die Anwendungsmöglichkeiten auf die-sem Gebiet, wobei drei neue Gruppen besonders hervor-gehoben werden sollen:

- Elastische Trikotgewirke,
- elastische, gewebte Stoffe und
- elastische Strumpfwaren.

Lycra® ist ein kontinuierliches Multifilamentgarn, das aus einer Anzahl von Einzelfasern zusammengesetzt ist. Aus dem Querschnittsbild (Abb. 1) geht hervor, daß individuelle Fasern an ihren Berührungspunkten leicht verschmolzen sind. Das sind einige der Garne mit niedrigem Titer. Hergestellt werden Fasern mit einem Titer von 20 bis 2240 den. Lycra® ist charakterisiert durch eine sehr hohe Bruchdehnung (über 500 Prozent), einen sehr niedrigen Modul (nur ungefähr 1/1000 der meisten Textilfasern), ein sehr hohes Erholvermögen nach Deformation und ungefähr die doppelte Elastizität von Gummi bei gleichem Gewicht. Die Feuchtigkeitsrückgewinnung ist 1,3% und ungefähr der von Nylon- oder von Acrylfasern ver-gleichbar.

In der Praxis wird Lycra® immer in Mischstrukturen verwen-det, in denen die nichtelastischen oder harten Fasern den größten Anteil darstellen. Die elastischen Fasern können ver-schiedentlich in das Endmaterial eingeführt werden. Sie kön-nen in reiner Form, Seite-an-Seite mit den harten Garnen zu einer Endlos- oder Stapelfaserstruktur verstrickt werden. Ab-bildung 2 zeigt aber auch, daß sie ebenso durch Umwick-ke l n bzw. Um s p i n n e n mit Stapelfasern in ein Endlos-garn übergeführt werden können.

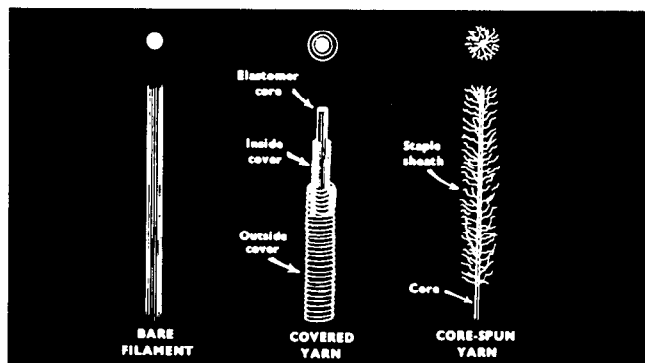


Abb. 2: Verschiedene Formen von elastomeren Garnen

Eine weitere Möglichkeit ist das Um f a c h e n. Tabelle 1 zeigt, in welcher Form Lycra® in großen Einsatzgebieten Ver-wendung findet.

Tabelle 1: Haupteinsatzgebiete für Spandex

Verwendung	Art des Spandex-Garnes
Miederwaren	nackt, abgedeckt
formbetonende Bekleidung	nackt
Badebekleidung	abgedeckt, nackt, umfacht
Strumpfwaren	abgedeckt, umfacht, nackt
Oberbekleidung	umspinnen, umfacht

GRUNDBEGRIFFE

Bei der Herstellung und Ausrüstung von Materialien, die Lycra® enthalten, ist es wichtig, das gewünschte elastische Verhalten und Erholvermögen zu erzielen. Für eine gute wirt-

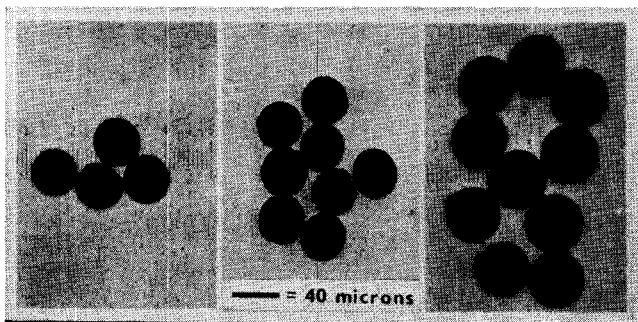


Abb. 1: Querschnitte von T-126 Lycra®-Garn

Tabelle 2: Einige Farbstoffklassen für Lycra®

Farbstoffklasse	Affinität	Aufnahme	Lichtechtheit	Waschechtheit
Säurefarbstoffe	gut	gut	ziemlich gut	ziemlich gut
Metallkomplexfarbstoffe	gut	gut	ziemlich gut	ziemlich gut
Chromfarbstoffe	sehr gut	sehr gut	gut	gut
Dispersionsfarbstoffe	sehr gut	sehr gut	ziemlich gut	schwach

schaftliche Ausgangsbasis muß dies wirkungsvoll gemacht werden, das heißt, es müssen die Eigenschaften von Lycra® völlig ausgenutzt werden. Die Dimensionen des Endproduktes sind beim Weben und Stricken nicht fixiert, werden aber in der Nachbehandlung festgelegt. Dies deshalb, weil der Stoff so offen gemacht werden muß, daß er eine Möglichkeit für Dehnung und Kontraktion besitzt. Das gewünschte Elastizitätsniveau kann bei so niedrigen Werten wie 15% bei elastomeren Geweben liegen; es kann aber auch bis zu mehreren 100% bei Strickwaren betragen.

Eine gute Stoffkonstruktion setzt Lycra® mit einem Titer und unter einer Spannung ein, die ausreichen, die gewünschte Elastizität und das erwünschte Erholvermögen zu erzielen. Der Ausrüster muß seine Arbeit so ausführen, daß die Elastomere weder chemisch noch physikalisch beschädigt werden, und er muß am Ende die gewünschte spezifische Stoffbreite, Elastizität und Dimensionsstabilität erhalten.

Die Prinzipien und die Technologie des Färbens und Ausrüstens von Lycra® sind gut bekannt. Sie werden vorwiegend auf Standardanlagen ausgeführt, wobei ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden. Es ist jedoch selbstverständlich, daß eine enge Zusammenarbeit zwischen den Herstellungs- und den Ausrüstungsabteilungen, besonders bei der Erzeugung von elastischen Stoffen ganz besonders vorteilhaft sind.

Lycra® kann mit guter Farbechtheit mit verschiedenen Arten von Farbstoffen, wie beispielsweise Säurefarbstoffen, Metallkomplex-, Chrom-, Dispersions- und einigen Küpenfarbstoffen, gefärbt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt, und ich werde darauf später noch eingehen. Da die harten Fasern in den elastischen Stoffen überwiegen, sind sie es, die die Wahl des Farbstoffes und der Färbemethoden bestimmen.

Normalerweise besteht die Frage, wie man die harten Fasern und Lycra® zu ausreichender Gleichheit färbt. Bei vielen Stoffkonstruktionen ist eine perfekte Egalität nicht notwendig, da die Elastomere vorwiegend abgedeckt oder versteckt sind. Das Färben wird bei Strümpfen und in dunkleren Stoffen kritischer, wo beim Strecken das ungefärbte Lycra® durchschauen oder „herausgrinsen“ kann.

Von seiten der Stabilität hält Lycra® die meisten der allgemein üblichen Färbe- und Nachbehandlungsmethoden, wie sie für synthetische oder für Naturfasern verwendet werden, gut aus. Beispielsweise behält es seine Dehnungseigenschaften in kochendem Wasser bei einem pH von 1,5 bis 12 bei. Die meisten der allgemein üblichen Nachbehandlungsbedingungen für Naturfasern können auch hier angewendet werden; einige allerdings benötigen eine kleine Änderung.

Lycra® kann Mercerisation, eine Badbehandlung mit 3%iger Natronlauge bei 93° C und sogar eine milde Karbonisierung vertragen. Es kann mit Erfolg entfärbt und wieder gefärbt werden. Das Aufhellen der Fasern, die gemeinsam mit Lycra® verwendet werden, kann mit reduzierenden Bleichen oder mit Hydrogenperoxid erzielt werden. Chlorhaltige Bleichen jedoch müssen vermieden werden, da sie ein Gelbwerden oder ein Zersetzen des Elastomeren bedingen können. Harzausrüstungen für die anderen Fasern sind durchaus praktisch. Auf weitere Details über Nachbehandlungsmethoden komme ich noch später zurück.

Eine wichtige Regel ist jedoch, daß Spannung, Temperatur und Behandlungsdauer auf ein Minimum beschränkt sein müssen, da sie die elastischen Eigenschaften beeinflussen können. Hohe Temperaturen und Spannung zersetzen Lycra® in chemischer Weise nicht, können aber die Elastizität und das Erholvermögen reduzieren, wenn sie gleichzeitig einwir-

ken. Das tritt als Folge einer Verringerung des Fasertiters ein, und das Erholvermögen kann nicht wieder zurückgewonnen werden. Spannungsfreie Jigger sowie Voreilungsvorrichtungen sind sehr empfehlenswert; für Strickwaren wird das nasse Nachbehandeln auf Bäumen empfohlen. Beim Färben auf der Haspel muß das Strecken des nassen Stoffes so gering wie möglich gehalten werden, indem man die Haspelkufe geschlossen hält und in kurzem Flottenverhältnis färbt. Das Trocknen wird auf Voreilungsnadelrahmen, die heizbar sind, ausgeführt. Genaue Temperaturkontrolle und Registriervorrichtungen sollen verwendet werden. Entsprechende Testversuche sollen immer dann gemacht werden, wenn die Stoffkonstruktion oder die Nachbehandlungsbedingungen geändert wurden.

Letztlich muß auch der Ausrüster über die Hitze-fixierung Lycra®-haltiger Stoffe ganz im klaren sein. Prinzipiell werden elastische Stoffe aus zwei Gründen hitzefixiert. Der eine ist ein konventioneller, um die Dimensionsstabilität zu verbessern, genauso wie bei nichtelastischen Stoffen. Der zweite Grund, der nur bei verschiedenen Typen von elastischen Stoffen zutrifft, ist der, die Stoffbreite zu fixieren und die zur Verfügung stehende Elastizität bei einem bestimmten Niveau zu fixieren. Da umspinnenes Lycra®-Garn unter Spannung verwebt wird, ist es nicht ungewöhnlich, daß ein Stoff, gewebt bei 180 cm am Webstuhl mit einem elastischen Schußgarn, sich auf 90 cm Breite zusammenzieht, wenn er ein relaxierendes Bad durchläuft. Dieser relativ schmale Stoff kann bis zu 70% Elastizität besitzen. Sind jedoch nur 25% Elastizität erwünscht, so kann man den Stoff bis zu ungefähr 123 cm Breite nachbehandeln. Durch entsprechende Hitze-fixierung dieses Materials erzielt man ein entsprechendes Erholvermögen und eine geringe Restschumpfung bei den endgültigen Dimensionen.

Wir wollen nun sehen, wie es dazu kommt. Zuerst einmal – wie ist die Stoffelastizität definiert? Es ist das Ausdehnungsvermögen des Stoffes bei relativ geringer Belastung. Mit zunehmender Spannung beginnt der Stoff, wenn die harten Fasern gespannt werden, steif zu werden; dann beginnt die Spannungs-Dehnungskurve stark anzusteigen. Abbildung 3 zeigt diese Kurve.

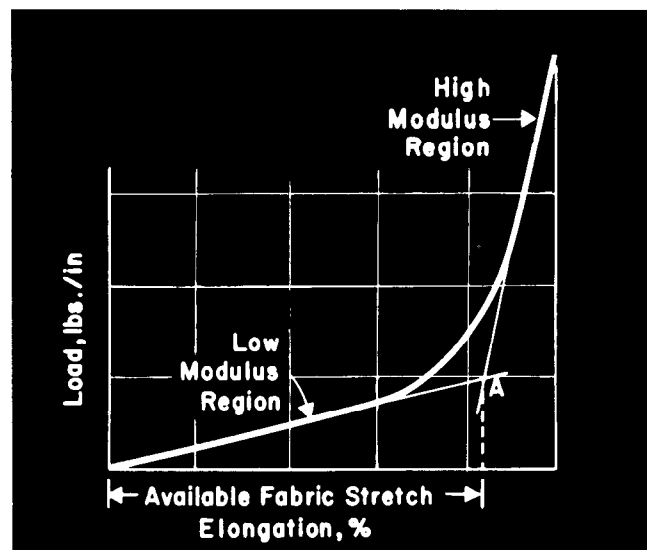


Abb. 3: Typische Kraft-Dehnungskurve von elastischen Stoffen

Die Verbindungslinie zwischen den hohen und den niedrigen Modulgebieten kennzeichnet die Dehnung, die wir „verfügbare Stoffelastizität“ nennen. Bei typischen Oberbekleidungsstoffen wird dieser Punkt bestimmt, wenn ein Stoffstreifen bei einer Belastung von 360 g/cm gedehnt wird. Bei Miederwaren kann die Belastung bis zu 900 g/cm betragen, abhängig von der Form der Figur, die mit dem Kleidungsstück erzielt werden soll.

Wenn die Stoffbreite bei einem Punkt im flachen Teil dieser Kurve fixiert wird, dann wird die vorhandene Elastizität, die übrig bleibt, geringer werden. Um eine neue Stoffbreite permanent zu fixieren, müssen die zurückziehenden Kräfte von Lycra® bei dieser Dehnung irgendwie gelöscht werden. Eine der wunderbaren Eigenschaften dieser Faser ist, daß diese Kräfte mit Hitze gelöscht werden können und eine stabile Stoffstruktur mit neuen Dimensionen erzielt werden kann.

Abbildung 4 zeigt die Kraft-Dehnungskurve der Lycra®-Komponente allein. Bis zum Punkt A gilt die Kurve während des Spinnens (Umspinnen mit Stapelfasern) und bis zu dem Zeitpunkt, wo der gedehnte Stoff hitzefixiert wird. Zwischen den Punkten A und B relaxiert die Hitze die Spannung, und die Faser wird zu einem niedrigeren Titer irreversibel ausgezogen. Bei der neuen Dimension wird die Faser vollständig gekühlt. Nach dem Kühlen korrespondiert der Punkt C mit der neuen Stoffbreite.

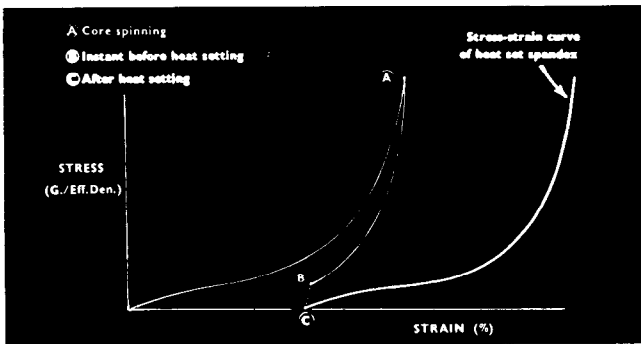


Abb. 4: Kraft-Dehnungsverhalten von Spandexfasern während der Garn- bzw. Stoffherstellung

Legende:

- A – Dehnung von Spandex während der Herstellung von kernumspinnem Garn
- B – Dehnung von Spandex im Moment der Hitzefixierung des Stoffes
- C – Hitzefixiertes Garn nach der vollendeten Behandlung des Stoffes

Von seiten des Lycra®, das nur unter geringer oder keiner Spannung steht, wenn die Hitzefixierung vollständig ist, zeigt der Stoff nun keine dimensionelle Instabilität. Das Elastomer-material behält jedoch die frühere Elastitätskraft und das Erholvermögen – bezogen auf die Einheit der Masse, wie dies die zweite Kurve zeigt. Abgesehen von der dünneren Form, ist es genau so gut wie neu.

Die Dimensionsstabilität des Stoffes bei der neuen Breite C ist jetzt vor allem von der Stabilität der vorherrschenden harten Fasern abhängig. Die besten Ergebnisse werden dann erhalten, wenn zumindestens die Hälfte dieser harten Fasern thermoplastisch ist. Diese Eigenschaft ermöglicht es, daß die neue Webkräuselung bzw. die gestrickte Konfiguration in demselben Augenblick, in dem die Spannung in den Lycra®-Fasern nachläßt, hitzefixiert wird. Sind sie nicht thermoplastisch, so kann eine Stabilisierung dadurch erreicht werden, daß man sie zusammendrücken läßt oder durch ein normales Nachbehandlungsverfahren, wie zum Beispiel eine Harzbehandlung.

Bei einigen elastischen Stoffen ist aber die Hitzefixierung weder nötig, noch wird sie gewünscht. Dies sind Stoffe, in denen der Lycra®-Faden ganz umwickelt ist, oder andere Materialien, in denen die Faser absichtlich unter hoher Spannung gehalten wird, um ein großes Erholvermögen zu erzielen. Hier werden die letzten Trocknungs- und Nachbehandlungsverfahren so mild wie möglich gehalten, um die Spannungsrelaxation auf ein Minimum herabzusetzen. Durch geeignete

Hitzenachbehandlung ist es möglich, die Breite in geringem Ausmaß zu verändern sowie einen zu großen Schrumpf zu korrigieren.

Nachbehandlung von elastischen Trikotstoffen

Viele Trikotstoffe zeigen Elastizität durch die Art ihrer Konstruktion, doch gewährt die Zugabe von Lycra® ein sehr hohes Erholvermögen, indem für die entsprechende Rückziehkraft gesorgt ist. Elastische Trikotstoffe, die Lycra® enthalten, werden in zunehmendem Maßstabe in Damenunterwäsche verwendet und kürzlich auch in Kleidern. Gewirke von 135 bis 270 g/m², die Lycra® enthalten, werden zur Herstellung von leichten Unterkleidern verwendet, die als „figurbetonend“ auf den Markt kommen. Miederwaren, Höschen und Büstenhalter aus diesen Materialien gewähren eine ausgezeichnete Figurkontrolle, während die Komfort und ein Gefühl von Unbeeinträchtigung gewähren. Bei den Kleidern ermöglichen elastische Gewirke eine neue Art von konturierter Schnittform.

Die Stoffe sind meistens entweder aus „Antron®“ 6-6 oder regulärem Nylon 6-6 von 40 den und Lycra® der Type 126 von 40 oder 70 den gestrickt. Einige Qiana®-Stoffe mit ähnlicher Struktur erscheinen gelegentlich bereits auf dem Markt. Die verfügbare Elastizität in diesen Stoffen reicht von 80 bis über 200%. Bei den Gewirken ist das Lycra®-Garn meistens sehr gut unter der Stoffoberfläche verborgen, wie das in den Abbildungen 5 und 6 gezeigt wird. Wenn der Stoff gestreckt wird, wird es eher sichtbar. Die Rückseite zeigt sogar noch viel weniger davon, so daß sie daher oft als die Außenseite des Kleidungsstückes verwendet wird, wodurch ein gleichmäßiges Färben, selbst in den ganz dunklen Tönen, nicht unbedingt ganz perfekt sein muß.

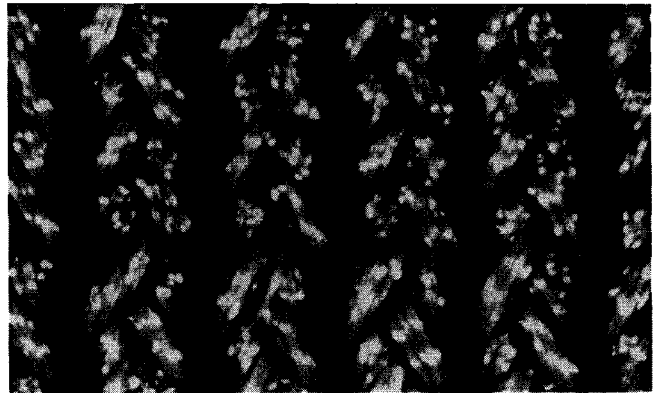


Abb. 5: Im Gewirke entspanntes 70 den T-126 Lycra®

Um die Streifigkeit bei elastischen Trikotstoffen zu vermeiden, begegnet der Ausrüster nicht nur den typischen Erscheinungen, die bei den harten Fasern auftreten, wie beispielsweise den Faser- und Spannungsungleichmäßigkeiten, sondern es kommen hier noch zwei weitere Überlegungen dazu. Zuerst einmal, daß Spannungsungleichheiten auch quer über dem

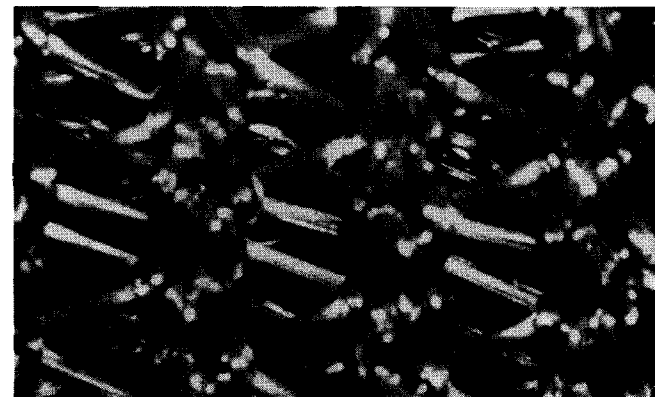


Abb. 6: Im Gewirke gestrecktes 70 den T-126 Lycra®

Baum bei Elastomerefasern eine zweite Ursache für die Streifigkeit darstellen. Ein angespanntes Ende von elastomeren Garnen kann naheliegende Maschenreihen enger zusammenziehen als Maschenreihen irgendwo im Stoff. Sorgfältige Aufmerksamkeit muß daher beim Bäumen von Lycra® der gleichmäßigen Spannung geschenkt werden; gleichzeitig sollen aber auch die Stricknadeln in ausgezeichnetem Zustand sein, um dem Ausrüster ein optimales Material von Anfang an in die Hand zu geben. Vor weiterer Nachbehandlung kann eine Relaxation in breitem Zustand sehr oft ausgezeichnet helfen. Obwohl dadurch nicht alle Defekte im Material entfernt werden, kann die Faltenbildung und das Verziehen reduziert und die Dimensionsstabilität verbessert werden. Eine Dampfbehandlung wird empfohlen, obwohl sich dazu auch eine Behandlung mit heißem Wasser eignet. Voreilungs- und Fangkastenaufwickelvorrichtungen, wo sie möglich sind, gewähren eine gute Relaxation und Längenschumpf des Materials.

Ein zweiter Faktor, der ganz spezifisch bei der Ausrüstung von elastischem Trikot auftritt, ist das stellenweise Verziehen, wenn der Stoff während der Nachbehandlung gezogen wird. Die leichte Dehnbarkeit von elastischen Stoffen bei geringer Belastung wurde bereits erwähnt, und das Verziehen wird selbstverständlich durch das Naßgewicht noch wesentlich gefördert. Dieses Verziehen wird dann irreversibel, wenn die Nylonkomponente während des Färbens oder der Badbehandlung bereits fixiert wird. Glücklicherweise können aber diese Begleiterscheinungen durch eine Hitze-fixierung schon in sehr frühem Stadium verhindert werden.

Die Hitze-fixierung wird unmittelbar nach der Relaxation in breitem Zustand empfohlen oder als der erste Schritt überhaupt, wenn keine Relaxation durchgeführt wird. Ein Nadelspannrahmen ist einem Kluppenspannrahmen vorzuziehen, um die Abkühlung an den Kanten so gering wie möglich zu halten. Die Temperatur der Trockenzone am Anfang des Rahmens sollte ungefähr 120 bis 150° C betragen. Die Temperatur der Hitze-fixierungszone muß so exakt wie nur möglich bei einem bestimmten Punkt in dem Intervall von 185 bis 250° C liegen. Die Stoffbreite wird bestimmt, wie weiter unten beschrieben. Um die entsprechende Stoffkonstruktion zu erzielen, muß die Reihenzahl entweder automatisch oder manuell überwacht werden, um die Spannung oder die Zuführung genau kontrollieren zu können.

Die Temperatur für die Hitze-fixierung für eine gewisse Stoffkonstruktion und Aufwickelgeschwindigkeit kann durch einen kurzen Vorversuch festgelegt werden. Die Wahl der Zeit-Temperaturbeziehung erfolgt nach dem Prinzip, daß man genügend Hitze zuführt, um die Nylonkomponente ausreichend zu stabilisieren, aber nicht genug, um Lycra® zu sehr zu relaxieren. Durch Bestimmung der Dimensionsstabilität eines Gewirkes in kochendem Wasser kann die Stabilisation von Nylon überprüft werden, durch Beibehalten des gewünschten Erholungsvermögens sowie der Elastizität die Beständigkeit von Lycra®. Eine theoretisch optimale Hitze-fixiertemperatur erscheint bei den meisten Stoffen bei 195 bis 205° C zu liegen, obwohl praktische Bedingungen durchaus davon verschieden sein können. Die Temperatur, die tatsächlich verzeichnet wird, wenn die Fasern dieses Intervall erreichen, wird aber von der Stoffdichte und der Behandlungsgeschwindigkeit abhängen. Wenn einmal die Bedingungen für die Fixierung durch einen Vorversuch festgelegt wurden, müssen diese sehr sorgfältig beibehalten werden. In der Praxis wird ein 5-Unzen-Gewirke in 13 Sekunden, bei einer abgelesenen Temperatur von 200° C, sehr gut hitzefixiert.

Die Fixierung der Stoffbreite wird ebenfalls durch einen Vorversuch festgelegt. Dieser Versuch bestimmt auch den Wirkungsgrad der Hitze-fixierung, wie Tabelle 3 zeigt. Angenom-

Tabelle 3: Wirkungsgrad der Hitze-fixierung von Stoffmustern

$\frac{\text{Breite nach der Behandlung}}{\text{Breite während der Fixierung}} \times 100 = \% \text{ Wirkungsgrad der Hitze-fixierung}$

$$\frac{130 \text{ cm}}{143 \text{ cm}} \times 100 = 91\%$$

gewünschte Breite = 140 cm, $\frac{\text{Fixierrahmen-einstellung}}{\text{bei } 0,91} = \frac{140}{0,91} = 154 \text{ cm}$

men durch die Fixierung eines Materials von 143 cm Breite würde nach kurzem Kochen und relaxierendem Trocknen ein dimensionsstabiler Stoff von 130 cm erhalten werden. Dabei ist der Wirkungsgrad der Hitze-fixierung ungefähr 91%. Wird eine etwas verschiedene Endbreite gewünscht, so kann dieser Faktor dazu verwendet werden, die Einstellung der Maschine zu bestimmen, um die gewünschten Resultate zu erzielen.

Nur bei einer einzigen Nachbehandlungsart von elastischem Trikot ist eine vorhergehende Hitze-fixierung nicht nötig. Einige Stoffe sind so konstruiert, daß sie sich zu der gewünschten Breite durch das Zusammenrücken der harten Fasern während der Ausrüstung zusammenziehen. In diesem Fall wird der Stoff nur gewaschen, gefärbt und bei 150° C oder weniger auf einem Spannrahmen, der das Material straff hält, getrocknet.

Das elastische Gewirke ist nun bereit zum Waschen und Färben. Von der Herstellung her enthält Lycra® ein Appretierungsmittel, das die verschiedenen Nachbehandlungsverfahren erleichtern soll. Ein wichtiger erster Schritt ist es, dieses Appretierungsmittel und den Schmutz aus der Herstellung zu entfernen, um eine gute Basis für das Färben zu schaffen. Ein einfaches Waschmittel wäscht normalerweise gut genug. Die Menge des Waschmittels, des Enthärters sowie die Alkalinität muß den lokalen Wasserbedingungen angepaßt werden.

Obwohl hitzefixierte elastische Gewirke auch auf der Haspel gefärbt werden können, insbesondere wenn Vorsicht geübt wird, um das Auseinanderziehen zu vermindern, so sollte doch das Färben auf dem Baum bevorzugt werden, schon wegen der Einfachheit und der genaueren Überwachungsmöglichkeit, aber auch aus wirtschaftlichen Gründen. Das Aufwickeln muß sehr gleichmäßig erfolgen. Ein zentral angetriebener Baum sollte einem oberflächlich angetriebenen vorgezogen werden, um den Spannungsgradienten von der Innenseite zur Außenseite herabzusetzen. Um die Bildung von Ballonen und Markierungen durch die Perforation der Abdeckung des Baumes zu verhindern, sollte ein leichtes, poröses Tuch über die letzten Schichten der Wicklungen gelegt werden.

Das Färben von Nylon-Lycra®-Trikots wird durch die Tatsache, daß diese Faser für dieselben Farbstoffklassen eine Affinität zeigen, erleichtert. Listen von passenden Farbstoffen der verschiedensten Klassen sind erhältlich. Beste Resultate können mit anionischen Typen, wie beispielsweise sauren oder Metallkomplexfarbstoffen und einigen wenigen Direktfarbstoffen, erzielt werden. Viele Chromfarbstoffe geben eine einheitliche, gleichmäßige Färbung auf Lycra® und Nylon mit guten Echtheitseigenschaften, besonders in Schwarz. Ausgewählte Dispersionsfarbstoffe geben gute einheitliche Tönungen; wenn aber die Farbtiefe auf dem Stoff nicht auf 0,5% Farbstoffmenge begrenzt ist, dann erhält man eine schlechte Waschechtheit.

Ganz allgemein kann man sagen, daß anionische Farbstoffe auf Nylon rascher aufziehen. Um dem gerecht zu werden, wurden verschiedene Hilfstechiken entwickelt, wodurch gute Gleichmäßigkeit erzielt wird. „Triton“ X-67 und „Triton“ X-400 sind beliebte Farbbadzusätze, aber es geben auch andere befriedigende Ergebnisse. „Triton“ X-400 ist ein kationisches Reagens, das mit dem Farbstoff einen Komplex bildet und dadurch die Absorption durch das Nylon verlangsamt. Dieser Effekt und eine selektive Reaktion mit Lycra® gewähren eine gute Abstimmung der Tönung bei der Verwendung bestimmter saurer und Metallkomplex-Farbstoffe, die gutes Aufziehvermögen auf beiden Fasern zeigen.

„Triton“ X-67 ist ein Emulgier- und Dispergiermittel, hält das System homogen und fördert die Gleichmäßigkeit des Farbausfalles. Die Konzentration der Additive wird von der Farbstofftype und der Farbstoffkonzentration genauso wie von dem Farbsystem, das man anwendet, abhängen. Das Aufziehen der Farbe auf Lycra® wird im allgemeinen durch höhere pH-Werte und höhere Konzentrationen von „Triton“ X-400 begünstigt. Tabelle 4 gibt eine genaue Zusammenstellung der Verfahrensschritte.

Für verbesserte Naßlichtechtheit – beispielsweise, um den Ansprüchen von Badeanzügen zu begegnen – wird normalerweise eine Nachbehandlung gebraucht. Diese kann eine Gerbbehandlung unter Verwendung von Gerbsäure und Brechweinsteinbeize beinhalten. Gute Ergebnisse werden auch mit syn-

thetischen Gerbstoffen, wie beispielsweise Erional NW, erhalten.

Tabelle 4: Färben von Gewirken am Baum

Säurefarbstoffe für Lycra®/6-6 Nylon

- bei 40° C, Zugabe (g/l):
 - 0.3 Triton X-67, Polyäther/Alkohol-Emulgator*
 - 0.3–0.6 Triton X-400, kationisch quaternär*
 - Phosphorsäure um pH 4,0 zu erzielen
- 15 Minuten zirkulieren lassen, wenden
- Zugabe der Säurefarbstoffe, erhitzen auf 90° C während 1 Stunde, gelegentlich wenden
bei 90–95° C zumindestens 1 Stunde behandeln
- gut spülen
- * weniger für hellere Töne oder längere Flotten benötigt

In einigen Gebieten können atmosphärische Verunreinigungen, wie beispielsweise Stickstoffdioxid und andere Oxidantien, die freie Radikale bilden können, einen Verlust der Weißheit Lycra®-haltiger Stoffe, die gebleicht oder in Pastelltönen gefärbt wurden, verursachen. Wenn sich dies bei Stoffen oder Fertigartikeln bereits vor dem Verkauf zeigt, so wird die Ware beim Konsumenten wenig Anklang finden. Die Trikotkonstruktion wird allerdings von diesen Einflüssen am wenigsten beeinflusst. Wenn aber gewünscht, so stehen verschiedene Ausrüstungstechniken zur Verfügung, die die Verfärbbarkeit wesentlich herabsetzen.

So kann man beispielsweise ein filmbildendes Mittel auf den Stoff aufbringen; Beispiele dafür sind 1 bis 3% (bezogen auf das Gewicht des Stoffes) von Gantrez AN-139 (ein Methylvinyläther/Maleinsäureanhydrid-Polymeres) oder 1% von Acrysol ASE-60 (ein carboxyliertes Acrylpolymeres). Im Vergleich zum Klotzen wird der Stoff durch das Gantrezharz weniger steif, wenn es im Färbebad aufgebracht wird. Wenn die Steifheit zu groß ist, kann ein Weichmacher zugegeben werden, wie beispielsweise Avitex K.

Für Fertigartikel, die weiß bleiben sollen, genügt die Naturfarbe von Nylon und Lycra®, um aber beste Ergebnisse zu erzielen, ist es oft wichtig, zu bleichen und einen fluoreszierenden Aufheller aufzubringen. Wie schon früher gesagt, müssen chlorhaltige Bleichen, wie Chlorite und Hypochlorite, vermieden werden, um ein Gelbwerden von Lycra® zu vermeiden. Peressigsäure kann auch schon unter einem pH von 7 schädlich werden. Ein reduzierendes Bad, das Natriumhydrosulfit und Natriumphosphat enthält, wird empfohlen. Dieses verbessert den Weißgrad von Lycra® ebenso wie den von Nylon. Für Materialien, die stärker verschmutzt oder verfärbt sind, kann eine Bleiche aus Natriumhydrosulfit und Natriummetabisulfit empfohlen werden. Tabelle 5 gibt entsprechende Vorschriften dafür an.

Tabelle 5: Reduzierende Wäsche und Bleiche

Flotte: Material = 20:1 bis 40:1	
Waschflüssigkeit	Bleiche
(g/l) 1.8 Duponol EP*	7.2 Natriumhydrosulfit
1.8 Sodaasche	7.2 Natriummetabisulfit
4.2 Natriumhydrosulfit	

- Während 2 Bahnen bei 50° C laufen, füge diese zu
Erhitze rasch auf 75–80° C
Lasse 4–6 Bahnen laufen – 45–60 Minuten
- Spüle zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser

* langkettiges Alkoholsulfat von Diäthanolamin

Der fluoreszierende Aufheller sollte nach mehreren Gesichtspunkten gewählt werden. Er sollte sowohl Nylon als auch Lycra® färben. Weiters sollte er nicht nur ein neutrales Weiß liefern, sondern auch gute Resistenz gegen die Hauswäsche

besitzen und bei der Einwirkung von Licht nicht vergilben. Das Aufbringen des Aufhellers im Färbebad liefert eine bessere Echtheit als das Klotzen, obwohl beide Wege zum Ziel führen. Um eine ganz bestimmte Tönung von Weiß zu erhalten, können Mischungen von optischen Aufhellern und kleine Mengen von Dispersionsfarbstoffen gleichzeitig aufgebracht werden. Eine Vorschrift für gleichzeitiges Aufhellen und Tönen wird in Tabelle 6 beschrieben. Bei diesem Versuch wird auch Gantrezharz, das als Schutz wirkt, aufgebracht. Es ist sauer genug, um den entsprechenden pH für diesen Vorgang zu gewährleisten.

Tabelle 6: Optisches Aufhellen von Gewirken

Färben am Baum; Lycra®/6-6 Nylon	
● bei 50° C Zugabe von	3% Gantrez AN-139*
	1% Leucophor PAF
	.001% Interchem Violet CB
● Erhitzen auf 70° C in 15 Minuten, wenden Erhitzen auf 95° C in 15 Minuten, wenden auf 95° C 90 Minuten belassen	
● 2mal bei 50° C spülen 2mal kalt spülen	
* Copolymeres von Methylvinyläther und Maleinsäureanhydrid	

Somit bleibt nur noch das Trocknen. Wenn die Hitzefixierung anfänglich ausreichend war, so braucht das Trocknen nur die Spannungen und Belastungen auszugleichen, die durch die nasse Nachbehandlung entstanden sind. So wird eine gleichförmige Breite und Dimensionsstabilität gesichert. Die Trocknungstemperaturen sollen 120° C nicht überschreiten. Die Hitze soll dem Material auf einem Nadelspannrahmen mit Voreilung gleichmäßig zugeführt werden, um die entsprechende Breite und Maschenreihenzahl zu erzielen.

Elastische Trikots können entweder nach dem Raster- oder Rollendruck bedruckt werden. Da die Lycra®-Fasern im Stoff verborgen sind, können auch konventionelle Rezepturen und Verfahren angewendet werden, solange sie nicht die elastischen Eigenschaften schädigen. Nur ganz wenige Vorsichtsmaßnahmen müssen beachtet werden. Säurebildner, wie beispielsweise Ammoniumsulfat, können während einer Dampfbehandlung schädigende Mengen von Schwefelsäure freisetzen. Diese sollten durch mildere organische Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, ersetzt werden. Um eine gute Dimensionsstabilität zu erzielen, muß dem Bedrucken eine gute Hitzefixierung vorangehen, damit eine Deformation und andere Eigenschaftsverluste während des Dämpfens verhindert werden. Aus demselben Grund sollte auch die Dampfbehandlung die Grenze von 1 bis 1,14 atm (absolut) während 30 bis 60 Minuten nicht überschreiten. Den Druckpasten werden oft kleine Mengen von Kiefernöl zugesetzt, um eine bessere Dispersion der Farbstoffe und eine bessere Durchdringung des Stoffes zu gewährleisten. Pasten mit Kiefernölen sollten für Stoffe, die Lycra® enthalten, nicht verwendet werden. Dieses Öl, aber auch andere ungesättigte Öle können ein Gelbwerden und späteres Degradieren von Lycra® nach sich ziehen. Benetzungsmittel, wie zum Beispiel Alkanol WXN, können statt Kiefernöl eingesetzt werden.

Elastische Gewebe aus kernumspinnenen und kerngefachten Garnen

Der ausgezeichnete Erfolg, den Doppelgewirke und Kettenwirkstoffe in der Damen- und Herrenoberbekleidung erzielt haben, führte dazu, daß auch die Weber den elastischen Stoffen mehr Aufmerksamkeit schenken. Gestrickte Stoffe besitzen ja eine größere Vielseitigkeit hinsichtlich ihrer Verarbeitungsmöglichkeiten, ihre ein- oder zweidimensionale Elastizität gibt mehr Komfort sowie verbesserte Knitterresistenz. Gewebte Strukturen jedoch besitzen hohes Deckvermögen beimäßigem Gewicht, sehr gute Dimensionsstabilität, ermöglichen scharfe Büge und zeigen ihre bekannten distinktiven ästhetischen Eigenschaften.

Unter den verschiedenen Wegen, um gewebte Stoffe elastisch zu machen, bildet kernumspinnenes Lycra® mit einem Titer

von 20 bis 280 den die vielseitigste Möglichkeit. In den USA werden kernumspinnene Garne durch konventionelles Umspinnen eines gestreckten Lycra®-Kerns mit einem Mantel von Stapelfasern auf dem normalen Spinnrahmen hergestellt. Als Modifizierung enthält der Spinnrahmen eine Dehnungszone und eine Vorspannungsvorrichtung für den Elastomerefaden. Die Elastizität des Garns kann durch die Wahl des Titers von Lycra® durch Dehnung vor dem Umspinnen und durch eine korrekte Hitzefixierung des Garns bzw. des Stoffes beeinflusst werden. Die Mantelfasern bestimmen die endgültigen ästhetischen Eigenschaften und den Griff des Produktes. Jede Art von harten Fasern kann verwendet werden und jede Art der bekannten Spinnsysteme. Das Baumwoll- und das Kammgarnsystem sind am leistungsfähigsten.

Außer den kernumspinnenen Lycra®-Garnen sind kerngefachte Strukturen aus texturierten elastomeren Garnen mit 70 und 140 den eine neue Entwicklung für elastische Produkte. Sie werden aus texturierten und elastomeren Garnen zusammengefacht, wobei die elastomeren Garne die Kernposition einnehmen. Kernfachen kann man auf jeder Zwirnmaschine, die mit einer Vorrichtung versehen ist, die die elastomere Komponente vor dem Fachen (positive Anlieferung) dehnt. Auch muß das texturierte Garn in vollkommen gestrecktem Zustand an die Zwirnmaschine zur Zwirnzone gebracht werden. Wenn die Zwirnrichtung beim Fachen gleich ist der des texturierten Garnes, so erzielt man die beste Einheitlichkeit bezüglich Garnoberfläche und Bedeckung des Kerns.

Eine große Anzahl von Stoffen und Kleidungsstücken aus kernumspinnem Garn werden bereits sowohl in gestrickter als auch in gewebter Form kommerziell hergestellt. Diese Diskussion über Färben und Ausrüsten soll das Augenmerk jedoch hauptsächlich auf junge expandierende Marktgebiete von gewebten Stoffen für Hosen und Anzüge richten. Hierfür wird Lycra® von 70 bis 140 den mit Polyester und cellulosischen Mischungen kombiniert, die manchmal Wolle enthalten. Die meisten dieser Stoffe (200–400 g/m²) sind nur in der Schußrichtung elastisch, obwohl einige auch eine zweidimensionale Elastizität zeigen. Das Ausmaß an Elastizität, das erforderlich ist, wird durch den endgültigen Verwendungszweck des Kleidungsstückes bestimmt. Normalerweise bewegt es sich in einem Bereich von 15 bis 35%. Dieses Niveau der Elastizität ist jenes, das erreicht wird, wenn ein 5 cm breiter Stoffstreifen mit einem Gewicht von 1,8 g beschwert wird.

Im allgemeinen können konventionelle Ausrüstungsmethoden, wie sie für nichtelastische Stoffe mit gleicher Zusammensetzung und Konstruktion eingesetzt werden, auch hier angewandt werden. Tabelle 7 zeigt eine typische Ausrüstungsfolge für gewebte, stückgefärbte Artikel, hergestellt in der Kammgarnspinnerei. Diese trifft auch für Lycra®-haltige Stoffe aus Dacron®/Wolle, Dacron®/Orlon® sowie Dacron®/Reyon zu. Auch hier scheint die bereits bekannte Methode, die Stabilisierung des Stoffes durch Hitzefixierung so früh wie möglich durchzuführen, auf. Wie schon bei Strickwaren beschrieben, müssen auch hier unnötige Spannungen im Stoff vermeiden und Temperaturen und Behandlungsdauer genau kontrolliert werden, um die gewünschten elastischen Eigenschaften zu erhalten.

Tabelle 7: Verfahrensschritte für umspinnene, elastische, gewebte Kammgarn-Mischmaterialien

● Entschlichten*	● Färben mit Haspelkufe
● Waschen od. chem. Reinigen	● Trocknen
● Trocknen	● Scheren
● Hitzefixieren	● Sengen*
● Spannen, Seifen, Walken*	● Bügeln
● Waschen*	● Dekatieren

* wenn nötig

Tabelle 8 zeigt eine typische Behandlungsfolge für kontinuierliches Nachbehandeln von Material, hergestellt nach dem Baumwollspinnverfahren. Elastische Stoffe aus diesem System, die normalerweise in breitem Zustand ausgerüstet werden, enthalten Lycra®, gemischt mit Baumwolle, Dacron®/Baumwolle und Dacron®/Reyon.

Tabelle 8: Verfahrensschritte von umspinnenen, elastisch gewebten Mischmaterialien, nach dem Baumwollsystem hergestellt

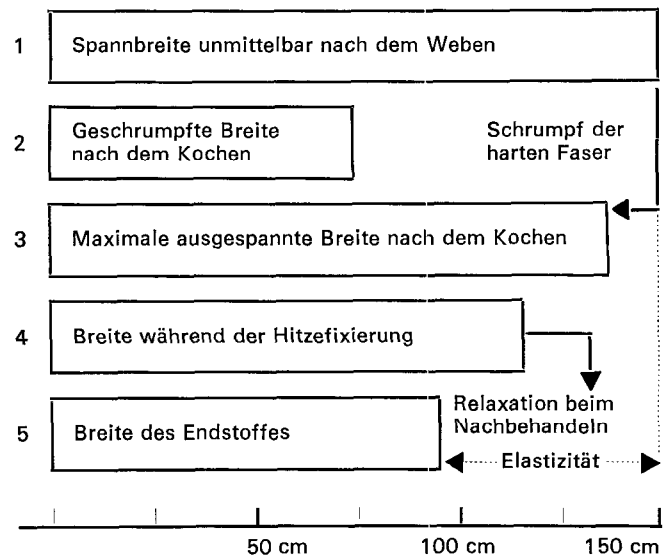
● Klotzentschlichten	● Trocknen
● Relaxieren in breitem Zustand	● Scheren
● Trocknen	● Sengen
● Hitzefixieren	● Harzappretur
● Waschen in der Haspelkufe	● Trocknen
● Färben	● Härten
	● Semi-dekatieren

Bei Geweben wie auch bei Gewirken ist die Hitzefixierung eine kritische Operation. Wenn das elastomere Garn, wie beispielsweise Lycra®, durch Hitzefixierung nicht entsprechend relaxiert werden kann, dann kann es auch nicht wirkungsvoll eingesetzt werden, um die Stoffbreite und die verfügbare Elastizität zu bestimmen. Ohne Hitzefixierbarkeit muß das Material so entworfen werden, daß es seine endgültige Breite durch Ausschrumpfen erhält. Obwohl dies durchführbar ist, wäre dieses System nicht leistungsfähig und böte keine Abwechslungsmöglichkeit.

Um dem Garn eine gewisse Freiheit zum Dehnen und zum Erholen zu geben, muß eine relativ offene Struktur gewebt werden, die sich während der Nachbehandlung zusammenziehen kann. In der Praxis soll die rückziehende Kraft der kernumspinnenen Komponente etwas höher liegen als das gewünschte Minimum. Dies bietet eine bessere Gleichmäßigkeit, wenn der Stoff zu endgültiger Breite ausgezogen und fixiert wird.

Tabelle 9 zeigt die Änderung der Breite während der Nachbehandlung eines Stoffes mit elastischem Schuß. Die zweite Zeile zeigt, wie weit der Stoff durch Lycra® verengt werden kann. Der größte Anteil dieses Breitenunterschiedes steht der Dehnung zur Verfügung. In diesem Fall wurde aber ein breiterer Stoff mit geringerer Elastizität gewünscht, so daß durch die Hitzefixierung die entsprechende Breite eingestellt wurde.

Tabelle 9: Änderung der Stoffbreite während der Nachbehandlung



Die mechanischen Eigenschaften des Stoffes in Zustand 1, 4 und 5 zeigt die Kraft-Dehnungskurve in Abbildung 7. Diese Kurven beschreiben die Deformation eines Polyester/Baumwoll-/Lycra®-Popelines mit einem Quadratmetergewicht von 170 g. Sie zeigen den dritten Belastungszyklus in der Schußrichtung unter einer Spannung von 360 g/cm Breite. Der Rohstoff mit 25% verfügbarer Elastizität wurde ungefähr doppelt so dehnbar, nachdem er durch eine Badbehandlung relaxiert wurde. Es wurde aber hitzefixiert, um ungefähr 35% Elastizität zu erhalten. Die Kurve des hitzefixierten Stoffes, die tiefer liegt, zeigt die Spannungsrelaxation von Lycra®. Dieses wurde

zu einem feineren Titer ausgezogen, wobei die gesamte Erholkraft herabgesetzt wurde. Gleichzeitig wurde die Polyesterkomponente hitzefixiert, wobei die Webkrauselung stabilisiert wurde. Demzufolge änderten sich die Dimensionen und die Elastizität des Endproduktes während des Färbens und Ausrüstens sehr wenig

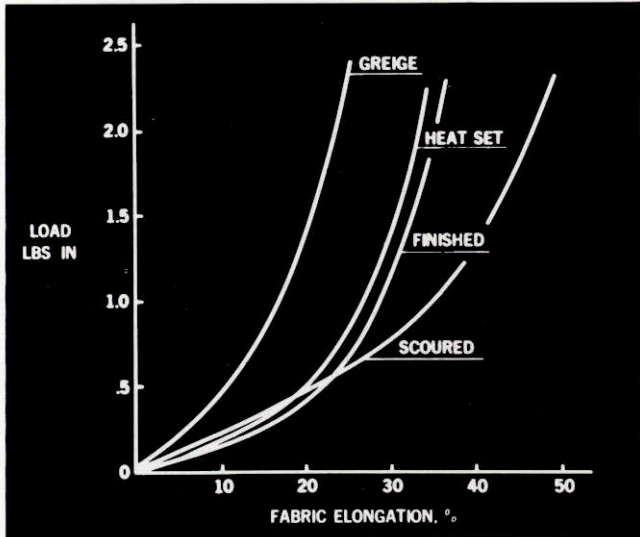


Abb. 7: Einfluß der Nachbehandlung auf die Kraft-Dehnung eines Popelinstoffes

Es ist auch interessant, den Einfluß der Elastizität auf die Entwicklung der Webkrauselung, während der Stoff durch die verschiedenen Ausrüstungsstufen geht, zu verfolgen. Im Webstuhl sind die Schußgarne gerade und die Kettgarne gebogen, Normalerweise, wenn der Rohstoff den Webstuhl verläßt und sich frei zusammenziehen kann, biegen die Kettgarne den Schuß bei den überkreuzungspunkten, wodurch eine Schußkrauselung entwickelt wird. Ein kernumspinnenes Schußgarn will sich jedoch auf Grund seines unter Spannung stehenden Kernes ebenfalls zusammenziehen. Daher ist das Ausmaß der Schußkrauselung, die entwickelt wird, wenn ein Stoff mit einem elastischen Schuß den Webstuhl verläßt, weitaus geringer als normal. Die Schußgarne widerstehen nicht nur besser dem seitlichen Druck, sondern sie reduzieren auch die Beweglichkeit der Kettgarne, indem sie diese gegeneinander pressen und dadurch die Reibung vergrößern.

Wenn der Stoff gewaschen wird, so zeigen Untersuchungen, daß sich der Schuß sogar weiter glättet und die Kettgarne sich noch mehr dehnen. Nur während der Hitzefixierung entwickelt sich die Webkrauselung in der Schußrichtung beachtlich. Dies kann als natürliches Ergebnis der Spannungsrelaxation angesehen werden, bei der der Lycra®-Kern fließt und die Biegesteifheit des Schußgarnes verringert. Das ist höchstwahrscheinlich die einzige textile Ausrüstungsoperation, die bekannt ist, bei der durch Anlegen einer Spannung in einer gegebenen Richtung (in diesem Falle in der Breite) eine wirkliche Zunahme der Krauselung in eben derselben Richtung erscheint. Abbildung 8 zeigt die Zunahme der Krauselung des Schußgarnes, die während der Nachbehandlung eintritt.

Die Entwicklung von Elastizität sowohl in Kern- als auch in Schußrichtung zur Herstellung eines zweidimensionalen elastischen Stoffes benötigt zwar dieselben Prinzipien, erfordert aber besondere Sorgfalt zum Ausgleichen der Kontraktion in Längs- und Breitrichtung. Das Schlichtemittel der Kette beeintragt die Relaxation in Längsrichtung und muß daher entfernt werden. Die Voreilung und Fixierung der Breite während der Hitzefixierung muß sorgfältigst gewählt werden. Kurze Vorversuche sind ganz besonders wichtig.

Nun einige Bemerkungen zum Färben von elastischen Geweben. Farbverfahren für Stoffe, beispielsweise Thermosolprozesse, sind sehr praktisch, vorausgesetzt, daß der Stoff zumindestens teilweise hitzefixiert ist und dieses Verfahren sehr sorgfältig kontrolliert wurde. Lycra® halt sehr gut die maximalen Temperaturen der Hitzefixierung von 220° C ungefähr doppelt so lange (3 Minuten) aus, wie es

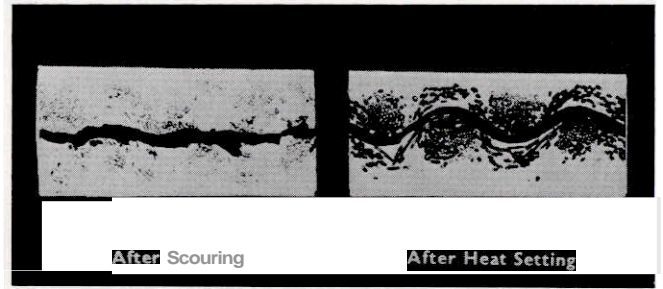


Abb.8: Einfluß der Hitzefixierung auf die Struktur von Lycra®-haltigen Stoffen (Querschnitt in Ketttrichtung)

für das Färben nötig ist. Um die Bedingungen für den Prozeß festzulegen, sollte man in einem Vorversuch 10 m des Materials bei zwei verschiedenen Temperaturen, beispielsweise bei 190° C und bei 200° C, 15 Sekunden lang hitzefixieren. Anschließend wird je ein Teil dieser Stücke durch die Thermosoleinheit hindurchgeführt. Das Elastizitätspotential wird nach jeder Stufe gemessen, und die Bedingungen für den Gesamtprozeß werden danach gewählt.

Passende Farbstoffe und Farbvorschriften wurden gemeinsam mit den Erzeugern für alle Fasermischungen, die in elastischen Geweben verwendet werden, ausgearbeitet. Das Färben mit Kupen-, Schwefel- und Reaktivfarbstoffen ist einfach und praktisch. Azofarbstoffe und Entwicklungsfarbstoffe werfen das Problem auf, daß die freiwerdende nitrose Säure ein Gelbwerden sowie ein Degradieren von Lycra® mit sich bringt. Diese Farben können zwar verwendet werden, jedoch nur, wenn die Temperatur unter 27° C liegt und die Zeit nicht übermäßig gehalten wird. Für Mischungen aus Dacron® und Lycra® werden bestimmte Dispersionsfarbstoffe verwendet.

Die Tendenz von Lycra®, in wässrigen dispersen Systemen starker anzufärben, erfordert eine spezielle Technik, um auch bei tiefen Farbtönen gute Echtheiten zu erzielen. Hier kann man mittels Carrier tiefe Färbungen auf Dacron® erreichen. Der Carrier sollte aber so gewählt werden, daß er auf die Fasereigenschaften von Lycra® keinen Einfluß besitzt. Zu den bevorzugten Typen gehören chlorierte Aromaten, nichtionische Verbindungen und o-Phenylphenole.

Wenn überschüssige Mengen von Dispersionsfarbstoffen auf der Lycra®-Faser in elastischen Stoffen verbleiben, so werden sie durch die Lösungsmittel der Chemischreinigung frei. Dies führt zu einem Ausbluten der Farbe, beispielsweise zum Anfarben des Futters oder der Bildung von gefärbten Ringen bei der Fieckenreinigung. Dieser Effekt wird aber durch die Wahl entsprechender Farbstoffe, durch ausreichendes Waschen einschließlich eines reduzierenden Bades, oder durch eine Trockenreinigung vor der Herstellung von Kleidungsstücken verhindert. Das Ausbluten des Lösungsmittels kann man jedoch durch Thermosolfärben oder durch die Verwendung kationisch färbbaren Dacrons® vermeiden.

Für einige Verwendungszwecke wird das kernumspinnene Garn selbst gefärbt. Das Garn kann in Abhängigkeit vom Titer des Kerns und der Garnnummer 2 bis 18% Lycra® enthalten. Eine Grundvoraussetzung für die gleichmäßige Färbung auf der Spule ist selbstverständlich eine gleichförmige Porosität. Wird das kernumspinnene Garn unter zu starker Spannung aufgewickelt, dann drückt es das Innere des Garnpaketes zusammen. Dadurch fällt das Färben ungleichmäßig aus; auch die Unterschiede im Erholvermögen und in der Elastizität im Paket werden in dem Garn durch die Wärme während des Färbens fixiert. Das Erholvermögen wird während einer teilweisen Spannungsrelaxation absinken.

Nach neueren Erfahrungen erzielt man eine gleichmäßige Färbung auf den Spulen bei nur ganz geringer Änderung der Garneigenschaften, wenn die Wickelspannung so niedrig wie 0.1 oder 0.5 g ist. Zusatzvorrichtungen und neue Verfahren werden entwickelt, um diese Möglichkeit zu optimieren. Als Alternative wird das Strangfärben empfohlen. Das selbstverständlich vor allem dort praktischer ist, wo hochleistungsfähige Strangwickelvorrichtungen vorhanden sind. Die Strange werden mit 2 bis 4 g Spannung gewickelt und verschungen. Sie sollen 225 g im Gesamtgewicht nicht überschreiten. Die Strange werden in der Nahe des Siedepunktes vorzugsweise

auf Spindeln bei geringstem Pumpendruck gefärbt. Sie sollen sorgfältig auf positiv angetriebene Spulen abgewickelt werden. Bei dieser Färbemethode sind Verluste im Erholvermögen und in der Elastizität auf 15 bis 35% beschränkt.

Die verschiedenen Nachbehandlungsstufen für elastische Gewebe werden auf konventionelle Weise mit nur ganz geringen Modifikationen durchgeführt. Harzbehandlungen, die dem Material Körper verleihen oder eine Knitterfestausrüstung bezwecken, haben keinen nachteiligen Einfluß auf Lycra®, vorausgesetzt, daß die Ware unter entsprechenden Bedingungen, wie beispielsweise bei 160 bis 165° C, 15 Minuten lang gehärtet wird. Metallsalzkatalysatoren sind dabei zu vermeiden, organische Amine können dagegen empfohlen werden. Das Sengen – zur Verringerung des Pillens – sollte bei höchster Stoffgeschwindigkeit, die für wirkungsvolle Ergebnisse ausreicht, ausgeführt werden. Sehr empfindliche Stoffe können auch naß gesengt werden. Trocknen im entspannten Zustand ist am günstigsten bei 120° C bei einer geringen Voreilung. Wenn zusätzliches Schrumpfen auftritt, so kann dieses durch eine Dampfbehandlung wieder ausgeglichen werden.

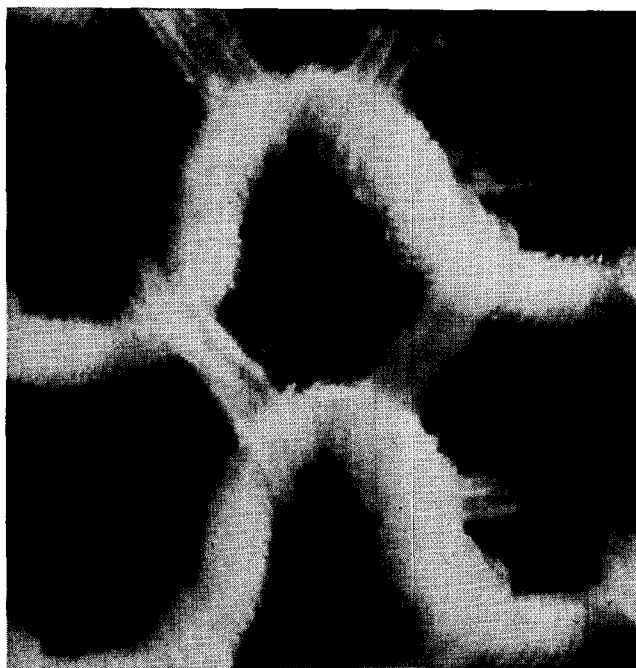
Nachbehandlung von elastischen Strümpfen

Da die Herstellung von Strumpfhosen in den letzten Jahren einen richtigen Aufschwung nahm, fand Lycra® hier ein neues Anwendungsgebiet. Der ursprüngliche Einsatz war das Gürtelband, um dieses Kleidungsstück festzuhalten. Diese Bänder, hauptsächlich aus Nylon, brauchen ungefähr 200% verfügbare Elastizität und müssen eine Erholkraft von ungefähr 350 g beim Tragen aushalten. Eine Entwicklung zielt darauf ab, das Gürtelband auf der Strickmaschine direkt an die Strumpfhose anzustricken und so ein einheitliches Kleidungsstück herzustellen. Dies ist mit weitaus geringeren Kosten verbunden, als ein separat gemachtes Band anzunähen. Es werden dabei abwechselnd Reihen von nacktem oder mit Nylon bedecktem Lycra® von 140 bis 420 den und Nylon gestrickt, die so die benötigte Elastizität und das benötigte Erholvermögen ergeben. Das Elastomere kann aber auch in den Hosenteil zur Stützung eingestrickt werden, was den figurbetonenden Kleidungsstücken ungefähr entspricht.

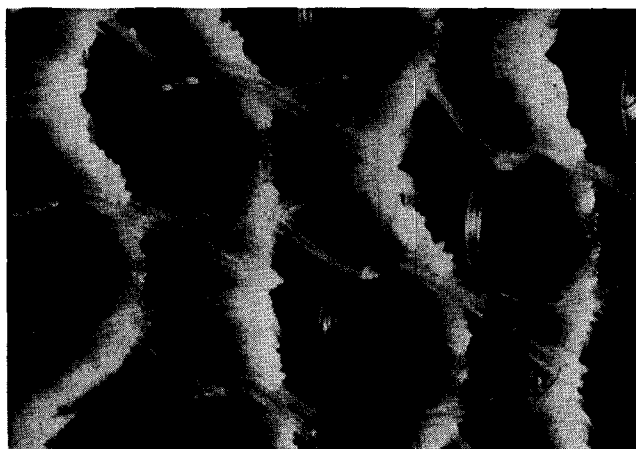
Abschließend kann Lycra® aber auch noch im Fußteil des Strumpfes eingesetzt werden. Hier ist es meistens doppelt umwickelt, um höchste Haltbarkeit zu gewährleisten, obwohl eine neuere Entwicklung wegen der niedrigeren Kosten auf eine einfache Umwicklung abzielt. Einige ganz ausgezeichnete Komforteffekte werden mit Lycra® im Strumpfteil erreicht; diese sind allerdings vom Ausmaß der Erholkraft von Lycra® abhängig. Die Stützung, die mit 40 bis 70 den-Lycra® erreicht wird, verringert Ermüdungserscheinungen beim Tragen ganz merklich. Bei manchen Personen kommt dies auf Grund einer besser kontrollierten Blutzirkulation zustande. Dies ist ein Teilschritt zu den Stützstrümpfen, die von Ärzten oft zur Behandlung von Venenentzündungen verschrieben werden. Kleidungsstücke, die eine gute Stütze bieten, werden aus Lycra® mit einem Titer von 140 und 210 den gemacht.

Eine interessante Entwicklung auf der anderen Seite der Titterskala ist das Verstricken von 20 den-Lycra® in Nylonstrümpfen. Dabei wird eine hervorragende Paßform sowie deren Erholvermögen auf Lebenszeit des Kleidungsstückes bei ausgezeichneter Zartheit erzielt. Eine weitere ganz neue Entwicklung für verbesserte Feinheit ist durchsichtiges oder „klares“ Lycra®, das kein Mattierungsmittel enthält.

Der Strumpfausrüster trifft in den verschiedenen Teilen der Strumpfhose auf eine Anzahl von Nylongarnen. Diese reichen von 15 bis 80 den und sind sowohl monofilament als auch multifilament, texturiert, als auch nicht texturiert. Abbildung 9 zeigt zwei Wege, wie man zu elastischen Strumpfbeinen gelangt. Das doppelt umwickelte Lycra® wird in eine erste Konstruktion gebracht, ist aber ein integraler Teil einer zweiten. Das Lycra® im Kern dieses unwickelten Garnes ist gedehnt, da die Deckgarne sehr stark aneinander gepreßt sind. Wie das Bild zeigt, schirmt das Deckgarn das Kerngarn teilweise ab, so daß eine normale, gleichmäßige Färbung für die Strumpfbeine ausreicht. Eine bessere Gleichmäßigkeit ist oft für das Färben des Hosenteiles und des Gürtelbandes erforderlich, um ein „Durchgrinsen“, besonders bei nacktem Lycra® zu verhindern.



a)



b)

Abb. 9: Bedecktes 70 den T-126 Lycra®, zu Strumpfwaren verstrickt (a) bzw. eingelegt (b)

Die von uns empfohlenen Verfahrensstufen, um optimale Strumpffinheit und Form zu erhalten, ist in Tabelle 10 angegeben. Obwohl die praktische Ausführung in den verschiedenen Ausrüstungsbetrieben sehr stark voneinander abweichen, brauchen einzig und allein nur drei neue Überlegungen für das Färben und Ausrüsten von Strumpfwaren, die Lycra® enthalten, berücksichtigt werden. Da jede davon schon früher in dieser Veröffentlichung besprochen wurde, wird hier eine kurze Diskussion genügen.

Tabelle 10: Nachbehandlungsschritte für Strumpfformen

- Vorformen auf Strumpfformen
- Waschen
- Färben
- Avivieren
- Nachformen oder Wannentrocknen
- Paaren und kontrollieren

Zuerst muß der Einfluß von Hitze, Spannung und Zeit auf die Elastomereigenschaften berücksichtigt werden. Umwickelte

Garne benötigen einen besonderen Kommentar. Lycra® wird bei starker Dehnung umwickelt, wobei die zusammengepreßten Garne der Abdeckung die Verstreckung auf 100 bis 200% halten. Diese Tatsache gewährt ein hohes Erholungsvermögen; man sagt daher, Lycra® „arbeitet in einem Randbereich der Kraft-Dehnungskurve“. Auch wenn Lycra® nicht umwickelt verwendet wird, so wird es doch so verarbeitet, daß ein bestimmtes Erholungsvermögen gegeben ist. Die thermischen Bedingungen dürfen in keinem Fall so hoch sein, daß sie eine tatsächliche Spannungsrelaxation in irgendeiner Weise hervorrufen. Glücklicherweise stellt dies nur selten ein Problem dar. Korrekte Bedingungen für das Aufziehen auf Strumpfformen bei 120° C während 30 Sekunden und das Trocknen bei 80 bis 85° C 3 Minuten lang, sind tief genug, um nur ganz geringe Änderungen im Erholungsvermögen und in der Elastizität zu bewirken. Besonders große Strumpfformen sind genauso wie extreme Bedingungen, beispielsweise 126° C während 45 bis 60 Sekunden, zu vermeiden.

Der zweite Punkt, das Färben zu einer befriedigenden Gleichmäßigkeit, ist bereits anspruchsvoller. Vorerst muß betont werden, daß die derzeitigen Modeströmungen die Aufgabe der Strumpffärber in den letzten Jahren wesentlich geändert haben. Statt einer Skala von Braun, Grau und Schwarz muß seine Palette fast jede Farbe des Regenbogens in allen Schattierungen mit großer Leuchtkraft beinhalten. Dies macht einen größeren Einsatz von sauren Farbstoffen nötig. Ein anderes Problem bei Strumpfhosen ist die sehr verschiedene Konstruktion bzw. das Aussehen der verschiedenen Teile: Gürtelband, Hose, Bein, Ferse und Zehe. Jeder davon benötigt eine verschiedene Garnnummer oder Nylontype, ganz abgesehen von Lycra®.

Diesem Problem begegnet man nur durch die Auswahl von Farbstoffmischungen, die normalerweise experimentell gewählt werden, um das harmonischste Aussehen der verschiedenen Teile zu gewährleisten. Eine Farbübereinstimmung von Lycra® und Nylon wird bei dunklen Tönungen mit sauren Farbstoffen durch Zusätze zum Färbbad, wie schon beschrieben, durch die Verwendung kationischer, quaternärer und emulsifizierend wirkender Reagenzien erzielt. Sehr oft verwendet man auch disperse Farbstoffe zusammen mit sauren Farbstoffen. Sie werden oft bei einem pH von 6 gemeinsam eingesetzt. Wenn Zusätze gebraucht werden müssen, dann werden die sauren Farbstoffe zuerst bei dem entsprechend niederen pH aufgebracht. Das System wird dann alkalisch gemacht, und Dispersionsfarbstoffe demselben Bad zugesetzt.

Wenn durchsichtiges Lycra® verwendet wird, dann ist bei sauren Farbstoffen eine Gleichmäßigkeit nicht erforderlich. Obwohl Lycra® hierbei weniger Farbe aufnimmt, ist das Ergebnis für das Auge nicht zu erkennen. Es kann aber auch mehr als Nylon von dispersen Farbstoffen aufnehmen. Dies kann bei einigen Schattierungen sichtbar werden und muß bei der Zusammenstellung der Farb Rezeptur beachtet werden.

Abschließend muß beim Ausrüsten von Strümpfen noch daran erinnert werden, daß Öle oder andere ungesättigte Verbindungen einen schädigenden Einfluß auf Lycra® besitzen können. Diese Materialien können die Eigenschaften von Lycra® in späteren Ausrüstungsstufen oder erst im Gebrauch schädigen. Einige Spul- und Stricköle, genauso wie verschiedene Strumpfpappreturen, sind ungesättigt und sollten vermieden werden. Laboruntersuchungen können normalerweise diese Mittel sehr rasch identifizieren. Wenn ein längeres Lagern von Rohstrümpfen notwendig ist, dann sollten sie vorher nach allgemeinen Regeln gründlich gewaschen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Färben und Ausrüsten von Lycra® im Grunde genauso vor sich gehen kann wie das der sie begleitenden harten Fasern. Konventionelle Apparaturen und Vorschriften werden mit gelegentlich nur ganz geringen Modifikationen verwendet. Die wesentlichste Notwendigkeit ist es, das Elastizitätspotential von Lycra® sowohl physikalisch als auch chemisch zu bewahren. Garne und Stoffe sollten unter der geringsten möglichen Spannung ausgerüstet werden. Die meisten der normalen Erhitzungszeiten und -temperaturen sind ausreichend, sollten aber keineswegs höher als notwendig sein. Die Ware soll in der Nachbehandlungsfolge so früh wie möglich hitzefixiert werden. Ganz allgemein ist heute die Färb- und Ausrüstungstechnologie für elastische Materialien, die Lycra® enthalten,

in ihren Grundbegriffen verständlich und auf Grund der praktischen Erfahrungen genau festgelegt.

Diskussion

Albrecht: Das Manuskript von Dr. Pamm ist noch wesentlich ausführlicher als der soeben gehaltene Vortrag, und ich freue mich, daß wir wenigstens auf diesem Weg in den Besitz von sehr vielen Anregungen, Hinweisen und Einzelheiten kommen. Sicher können Sie daraus zusätzlich zu dem eben Gehörten noch vieles lernen.

Harder: Die Elastomeren neigen ja, soweit es sich um Weißwaren handelt, relativ stark zum Vergrauen. Hat nun die Art der Ausrüstung oder Vorbehandlung einen gewissen Einfluß auf die Vergrauung, oder sind Vorbehandlungen, im speziellen thermische Vorbehandlungen, wie Sie sie jetzt gezeigt haben, ohne Bedeutung?

Pamm: Bei den meisten Weißwaren, die vergrauen, ist es vor allem die Nylonkomponente, die grau wird. Sie setzen aber bei Weißwaren immer optische Aufheller ein, vor allem für das Nylon.

Harder: Nylon und Polyester sind zweifellos daran beteiligt, aber wir glauben nicht, daß es nur vom Nylon oder vom Polyester abhängt. Die Polyurethanfaser selbst trägt auch dazu bei. Selbstverständlich sind optische Aufheller erforderlich, um ein gutes Weiß zu erzielen, aber dieses Weiß beim Waschen durch den Schmutz der Waschlauge beeinträchtigt, offenbar bedingt durch Aufnahme von Schmutz und Pigment durch das Fasermaterial, so daß der optische Aufheller gedämpft wird.

Pamm: Während des Färbens und Ausrüstens kann dagegen nichts getan werden. Man kann sich nur bemühen, ein gutes Weiß zu erzielen, denn das Vergrauen beruht auf Adsorption von Schmutz aus der Waschlauge. Alle Elastomere Fasern haben einen hohen Diffusionskoeffizienten, so daß sie adsorbieren. Um das Vergrauen jedoch zu verhindern, braucht man nur eine Harzausrüstung aufzubringen.

Albrecht: Darf ich dazu eine kleine Ergänzung machen? Dr. Pamm hat davon gesprochen, daß es sich hier um die physikalische Adsorption von irgendwelchen Schmutzpartikeln handelt, und das trifft auch mit Sicherheit zu. Die Potentiale von Polyurethan und von Polyamid sind sehr unterschiedlich. Dazu kommt jetzt noch die Hohlraumstruktur von Lycra®. Sie können also mit Gewißheit annehmen, daß irgendwelcher in der Waschlauge vorhandener Schmutz bevorzugt auf der Polyurethanfaser aufzieht. Die logische Folge für eine Abhilfe ist hier die Veränderung des Oberflächenpotentials bzw. der Hohlraumstruktur in irgendeiner Weise. Dies können Sie durch das Anbringen eines Oberflächenfilms erreichen. Sie können ja versuchsweise so weit gehen und zusätzlich in eine Waschlauge ein Polyurethan einbringen. Sie werden sehen, daß der Schmutz, wenn andere Materialien vorhanden sind, bevorzugt auf das Polyurethan aufzieht und diese anderen Materialien optisch besser aus der Waschlauge herauskommen als das Polyurethan. Wenn ich nun verschiedene Materialien im Gewirke oder im Gewebe vorliegend habe, dann muß ich mich sehr bemühen, um hier eine Uniformität in den Eigenschaften zu erzielen. Diese Problematik wird hier bleiben. Wir müssen hier aber noch unterscheiden zwischen der Vergrauung und der Vergilbung, die ja tatsächlich produktionsgebunden ist.

Harder: Nein, hier war eindeutig von der Vergrauung die Rede.

Pamm: Wir machen ja daher die Empfehlung: Versuchen Sie anfänglich, ein möglichst gutes Weiß zu erzielen, rüsten Sie ihr Mischgewebe mit Gantrezharz, das ein Copolymeres aus Methylvinyläther und Maleinsäureanhydrid ist, aus.

Harder: Wir sind allerdings der Meinung, daß diese Siegelung keine permanente Lösung ist, sondern daß die kommerzielle Ware nach einigen Wäschen diese Ausrüstung doch wieder verliert.

Pamm: Wenn die Gantrez ausrüstung ordentlich ausgeführt ist, wird die Ware mehrere Wäschen leicht aushalten. Allerdings bei 60° C.

Harder: Sind das Chlorwäschen?

Pamm: Bei den Testuntersuchungen werden keine Chlorwaschmittel eingesetzt.

Albrecht: Sie hatten am Anfang von drei Garntypen — dem nackten, dem umwickelten und dem umspinnenen Garn — gesprochen. Welches davon hat den bedeutendsten Marktanteil? Spielt das umspinnene Garn bereits eine große Rolle?

Pamm: In den USA führt das umwickelte Garn, das Kerngarn, aber nicht in Europa; hier liegt das umspinnene Garn an der Spitze. In Europa gibt es kaum elastische Gewebe, während wir in den USA vor einiger Zeit sehr viele elastische Gewebe erzeugten.

Albrecht: Man sagt, daß die Stretchwelle durch die Formfixierungswelle bzw. Frontfixierungswelle einen Rückschlag in Europa erlebt hat. Daß aber diese Stretchwelle aus Bequemlichkeits- und Komfortgründen doch irgendwann mit Nachdruck in der Oberbekleidung wiederkommen muß, ist eine Behauptung, die zeitweise in der Literatur aufscheint.

Die Anwendung der Farbmetrik zur Qualitätskontrolle von Chemiefasern

Dr. Franz Puchegger
Chemiefaser Lenzing AG., Lenzing

Alle für die Farbe maßgeblichen physikalischen Eigenschaften eines Körpers können durch seine spektrale Remissionskurve eindeutig beschrieben werden. Zur Darstellung des Farbeindrucks, den ein menschlicher Beobachter des Körpers wahrnimmt, genügt diese Angabe aber nicht. Sie muß vielmehr durch die Information über die beleuchtende Lichtquelle und durch das Farbsehen des Beobachters ergänzt werden. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Angaben ermöglicht es die Farbmetrik, jeden vom Menschen unter bestimmter Beleuchtung wahrgenommenen Farbeindruck durch nur drei Zahlenwerte anzugeben.

Die Farbmessung an Chemiefasern kann aus zwei Gründen zweckmäßig sein: Einmal ist ein Großteil der produzierten Fasern dafür bestimmt, später gefärbt zu werden, während ein anderer Teil bereits beim Spinnen gefärbt wird. In beiden Fällen müssen kleine Farbdifferenzen zwischen einem Standard und der jeweils gezogenen Probe sehr genau geprüft werden. Die empfindungsmetrische Bestimmung dieser kleinen Farbunterschiede ist verhältnismäßig einfach. Man verwendet hierzu ein sogenanntes Dreifiltergerät, mit dem man die aufwendige Messung der spektralen Remissionskurve vermeiden kann. Die Toleranzen für die Farbdifferenz zwischen Standard und Probe müssen jeweils betriebsintern empirisch festgelegt werden.

Zum Zweck der Produktionskontrolle sind Farbmessung, Farbdifferenzbildung und Toleranzfestlegung von großem Nutzen und der vielfach noch immer üblichen visuellen Abmusterung überlegen.

Die physikalisch eindeutige Kennzeichnung der Farbe eines Körpers erfolgt durch Messung der spektralen Remission. Dazu ist ein Spektralphotometer notwendig, das für Messungen im remittierten Licht ausgerüstet sein muß. Die zu prüfende Fläche wird nacheinander mit verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums beleuchtet und jeweils der remittierte Lichtanteil bestimmt. Dabei bezieht man sich auf einen Standard, der die Eigenschaft besitzt, für jede Wellenlänge dieselbe Remission aufzuweisen.

Zur Feststellung der Farbe, die ein menschlicher Beobachter an einem Körper wahrnimmt, genügt allerdings die Kenntnis der so gemessenen physikalischen Eigenschaften nicht. Sie muß vielmehr durch Angaben über die Eigenschaften des menschlichen Auges sowie über die der beleuchtenden Lichtquelle ergänzt werden. Diese zusätzliche Information liefert die Farbmetrik. Sie beruht auf empirischen Ergebnissen, die bei der Untersuchung vieler Menschen im Hinblick auf das Farbsehen gefunden wurden.

Demnach enthält die Netzhaut des normalsichtigen Auges drei Arten von lichtempfindlichen Reizzentren, deren jedes eine andere spektrale Empfindlichkeit aufweist. Der Farbeindruck entsteht durch Weitergabe von jeweils drei Reizen an das Gehirn. Es muß daher möglich sein, jede vom Menschen gesehene Farbe durch drei Zahlenwerte darzustellen, also durch einen Punkt im dreidimensionalen Raum, dem Farbraum. Diese drei Zahlen sind die bekannten Tristimuluswerte oder nach DIN die Farbwerte.

Abbildung 1 zeigt die spektralen Empfindlichkeiten der Reizzentren des menschlichen Auges. Ihre Schwerpunkte liegen im blauen, im gelbgrünen und im roten Teil des sichtbaren Spektrums. Dabei ist zu beachten, daß die für den Roteindruck maßgebliche Kurve ein Nebenmaximum im blauen Teil aufweist.

Bekanntlich empfindet man ein Objekt mit definierter Remissionskurve bei Beleuchtung mit Licht verschiedener spektraler Zusammensetzung als verschiedenfarbig. Zur Darstellung des Farbeindrucks benötigt man daher neben der Remissionskurve des betrachteten Objekts und den Empfindlichkeitskurven des Auges auch noch die spektrale Emissionskurve der beleuchteten Lichtquelle.

All the physical properties of a body that are decisive for its colour can be described clearly by its spectral reflectance curve. For the description of the colour impression that a human observer receives of a body, this figure is not sufficient. For this an information about the illuminating light source and the colour sense of the observer must be added. With the help of these additional figures it is possible to determine with only three figures every colour impression perceived by a human being under a certain illumination.

Colour measuring of man-made fibres can be useful for two reasons: for one thing the majority of fibres will be dyed in a late processing step, whereas a certain number are spun-dyed. In both cases slight differences in colour between standard and sample must be examined closely and accurately. The sensing determination of such minor differences in colour is relatively simple. A so-called three-filter device is used in order to avoid the costly measuring of the spectral reflectance. The tolerances for the colour difference between standard and sample must always be determined empirically on the respective plant.

For the purpose of quality control, colour measuring, colour differences and tolerances are very useful and still to be preferred to visual examination as it is still widely practised.

Für die Bedürfnisse der Farbmetrik hat man sich auf Normallichtarten geeinigt, von denen folgende in der Praxis von Bedeutung sind:

- die spektrale Energieverteilung des mittleren Tageslichtes C und
- die eines bestimmten Glühlampenlichtes A.

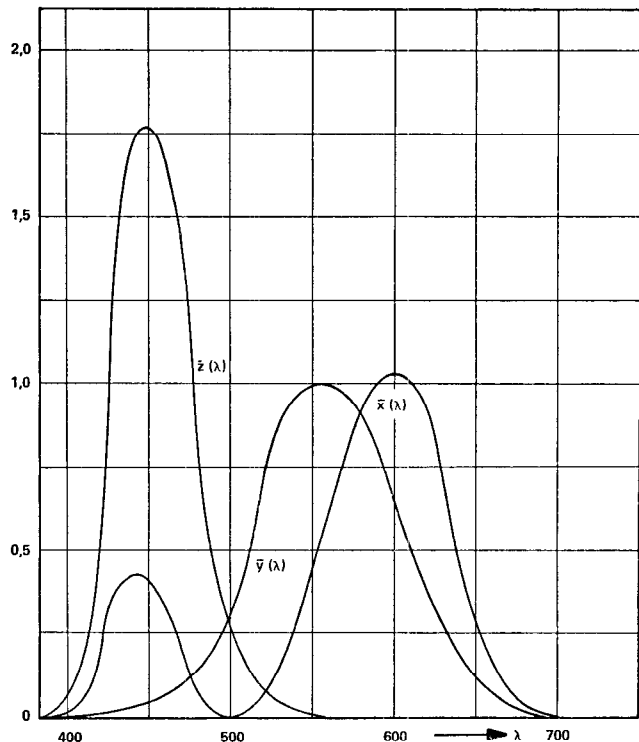


Abb. 1: Normspektralwertkurven

Abbildung 2 zeigt diese beiden relativen Energieverteilungskurven. In letzter Zeit gewinnt eine weitere Normlichtart an praktischer Bedeutung, die auch den UV-Anteil des Tageslichtes berücksichtigt. Sie wird als Lichtart D 65 bezeichnet und ist auf dem Bild noch nicht eingetragen.

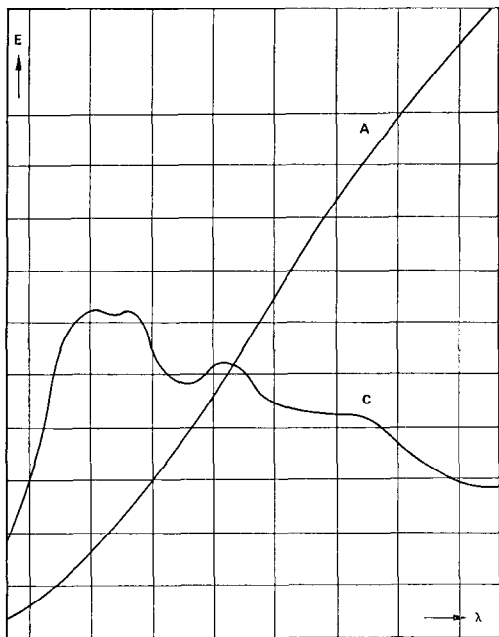


Abb. 2: Relative Strahlungsverteilung der Normlichtarten A und C

Die Empfindlichkeitskurven des Auges und die spektralen Emissionskurven der verschiedenen Normlichtarten liegen tabelliert vor. Die Farbwerte berechnet man aus den Produkten der spektralen Remission des Objekts mit der betreffenden Augenempfindlichkeit und der Emission der Lichtquelle für jede Lichtwellenlänge. Diese Produkte werden über den ganzen Spektralbereich integriert.

Für alle praktischen Zwecke genügt es, die Produkte für Wellenlängen in Abständen von 10 zu 10 nm zu bilden und die Integration durch eine Summierung zu ersetzen. Wenn diese Summation gleiche Farbwerte liefert, so werden die zugehörigen Objekte vom menschlichen Beobachter unter derselben Beleuchtung als gleichfarbig gesehen, unabhängig von ihren Remissionskurven. Es ist üblich, die Farbwerte mit den Großbuchstaben XYZ zu bezeichnen (Abb. 3).

$$\begin{aligned} \text{Normfarbwerte : } X &= \sum_{380}^{780} R_{\lambda} E_{\lambda} x_{\lambda}^* \\ Y &= \sum_{380}^{780} R_{\lambda} E_{\lambda} y_{\lambda}^* \\ Z &= \sum_{380}^{780} R_{\lambda} E_{\lambda} z_{\lambda}^* \end{aligned}$$

R_{λ} spektrale Remission des Objekts
 E_{λ} spektrale Emission der Lichtquelle
 x_{λ}^*
 y_{λ}^*
 z_{λ}^* } spektrale Empfindlichkeiten des Auges

Abb. 3: Berechnung der Farbwerte

Während also Objekte mit denselben spektralen Remissionskurven unter beliebiger Beleuchtung vom Betrachter unbedingt als gleichfarbig empfunden werden, können Objekte mit verschiedenen Remissionskurven nur bei Beleuchtung mit be-

stimmten Lichtarten unter Umständen gleich erscheinen. Solche Farben werden als bedingt gleich oder als „metamer“ bezeichnet.

Abbildung 4 zeigt als Beispiel zwei Proben von spinngefärbter Zellwollstapelfaser mit deutlicher Metamerie. Die hier dargestellten Remissionskurven sind nicht gleich. Trotzdem liegen für Tageslicht die Farbwerte nahe beieinander. Bei visueller Betrachtung im Tageslicht erscheinen die Proben gleich, im Glühlampenlicht unterscheiden sie sich.

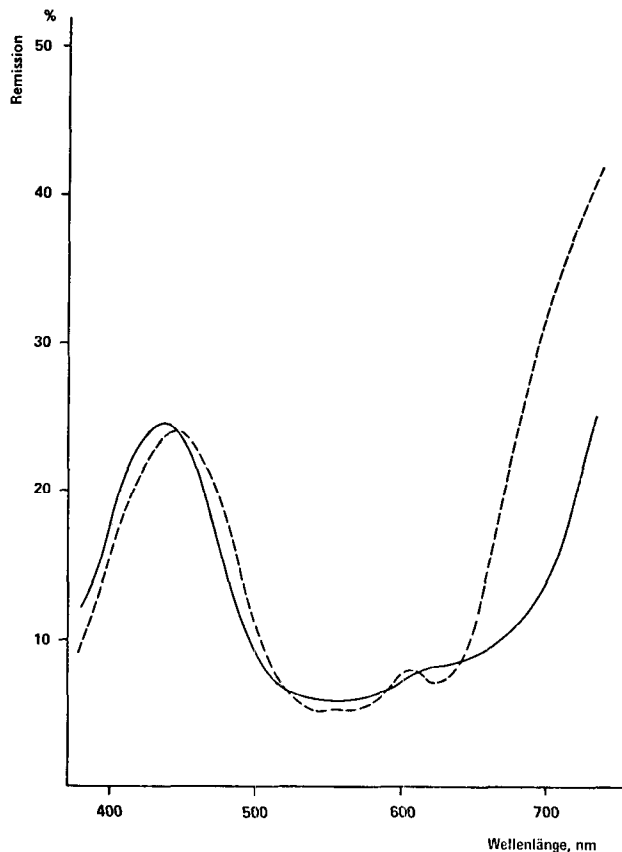


Abb. 4: Remissionskurven von zwei metameren Färbungen, deren Farbwerte für Tageslicht übereinstimmen

Nach einem von der Internationalen Beleuchtungskommission CIE vorgeschlagenen System werden die unanschaulichen Tristimuluswerte in neue Größen umgerechnet, die besser interpretiert werden können: Man bildet Quotienten aus jeweils einem der Farbwerte und der Summe von allen dreien. Die Quotienten werden sinngemäß mit den Kleinbuchstaben xyz und als Farbwertanteile bezeichnet. Aus rein mathematischen Gründen ist die Summe der Farbwertanteile gleich eins. Es genügt daher, nur zwei dieser Größen anzugeben. Durch die Quotientenbildung ist aber die Information über die remittierte Intensität, also die Helligkeit, verlorengegangen, die in jedem der Tristimuluswerte enthalten war. Man verwendet daher den ursprünglichen Farbwert Y als sogenannten „Helligkeitswert“ gemeinsam mit den Farbwertanteilen xy (Abb. 5).

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} & y &= \frac{Y}{X+Y+Z} & z &= \frac{Z}{X+Y+Z} \\ x+y+z &= 1 \end{aligned}$$

Normfarbwerte $X Y Z$ ↔ Normfarbwertanteile $x y$ Helligkeitswert Y
 $x y$ Farbart Y Helligkeit

Abb. 5: Berechnung der Farbwertanteile

In der durch x und y gegebenen Ebene lassen sich sämtliche Farben darstellen. Sie füllen in der Ebene eine Fläche aus, die als Farbdreieck oder als Farbtabelle bezeichnet wird. Senkrecht zu dieser Ebene wird an jedem Punkt der zugehörige Hellbezugswert Y aufgetragen.

Abbildung 6 zeigt das Farbdreieck. Die Spektralfarben liegen auf dem begrenzenden Kurvenzug. Er wird auf einer Seite durch die Purpurfarben geradlinig abgeschlossen, für die es keine entsprechenden Spektralfarben gibt. Vom Rand zu einem Zentralpunkt, dem Neutralpunkt, gezogene radiale Linien verbinden Orte gleichen Farbtons, wobei die Farbsättigung gegen den Rand hin zunimmt. Der Neutralpunkt stellt je nach Helligkeit weiße, graue oder schwarze Farben dar. Seine Lage hängt von der verwendeten Lichtart ab.

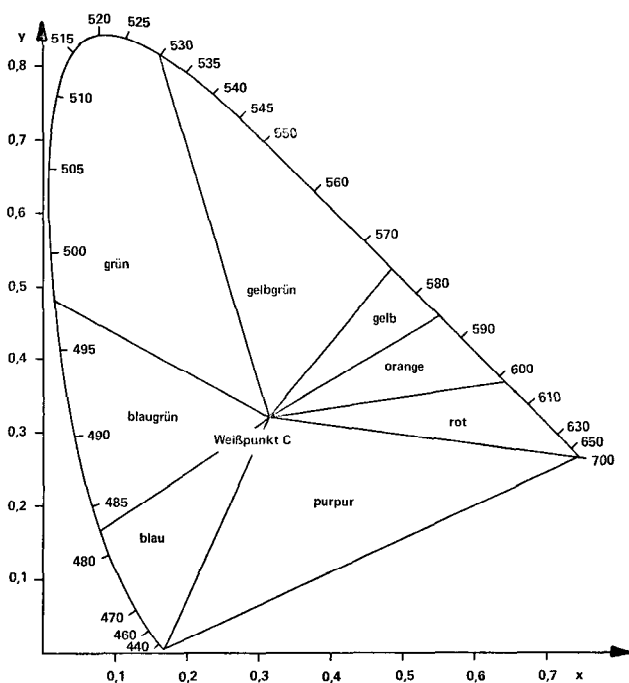


Abb. 6: CIE-Farbdreieck

Dieses CIE-Farbsystem hat einen wesentlichen Nachteil: Es ist nicht empfindungsmetrisch. Das heißt, daß gleichen, geometrischen Abständen in verschiedenen Bezirken des Farbdreiecks Farbunterschiede entsprechen, die von einem Beobachter nicht als gleich empfunden werden.

Dieser Effekt wurde bereits vor etwa 25 Jahren durch David MacAdam näher untersucht. Geht man bei gleichbleibendem Hellbezugswert von einem Punkt im CIE-Farbdreieck aus nach allen Richtungen so weit, bis man zu einer neuen, gerade noch unterscheidbaren Farbe gelangt, so liegen alle diese Punkte nicht auf einem Kreis. Ihre Lage wird näherungsweise am besten mit einer Ellipse um den Ausgangspunkt beschrieben, die als MacAdam-Ellipse bezeichnet wird.

Auch vom Beobachter empfundene Helligkeitsunterschiede entsprechen nicht den direkt gemessenen Unterschieden im Hellbezugswert Y . Berücksichtigt man die Helligkeitsunterschiede, so werden die MacAdam-Ellipsen zu Ellipsoiden im Farbraum ergänzt. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt und dem Umfang der Ellipse stellt den Schwellenwert für die Unterscheidbarkeit verschiedener Farben dar.

Abbildung 7 zeigt eine in der Literatur häufig gebrachte Darstellung: das CIE-Farbdreieck mit einzelnen MacAdam-Ellipsen für einige Farben als Ausgangspunkt. Die Schwellenwerte sind so klein, daß es unmöglich wäre, die Ellipsen in Originalgröße einzutragen. Sie sind hier zwar untereinander maßstabgerecht, im Verhältnis zum Farbdreieck aber zehnfach vergrößert gezeichnet. Das Bild soll nur demonstrieren, wie stark sich die Ellipsen sowohl hinsichtlich ihrer Größe als auch ihrer Orientierung voneinander unterscheiden.

Das Verhältnis zwischen kleinster und größter Halbachse aller Ellipsen ist etwa 1 zu 30. Man erkennt, daß das Auge für

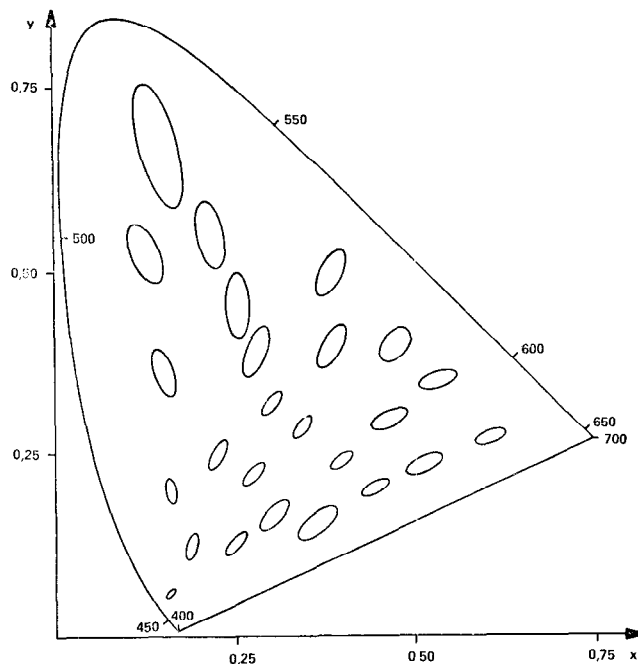


Abb. 7: CIE-Farbdreieck mit MacAdam-Ellipsen

Farben um den Neutralpunkt sowie für blaue und rote Farben verhältnismäßig unterscheidungsempfindlich ist, während gelbgrüne Farbtöne am wenigsten voneinander unterschieden werden können. In manchen Bezirken spricht das Auge mehr auf Farbtonunterschiede, in anderen mehr auf Sättigungsunterschiede an.

Wenn es gelänge, durch eine geeignete Transformation des Farbraumes alle die verschieden geformten Ellipsoide in Kugeln mit gleichem Radius umzuformen, so hätte man den idealen empfindungsmetrischen Farbraum. Der geometrische Ab-

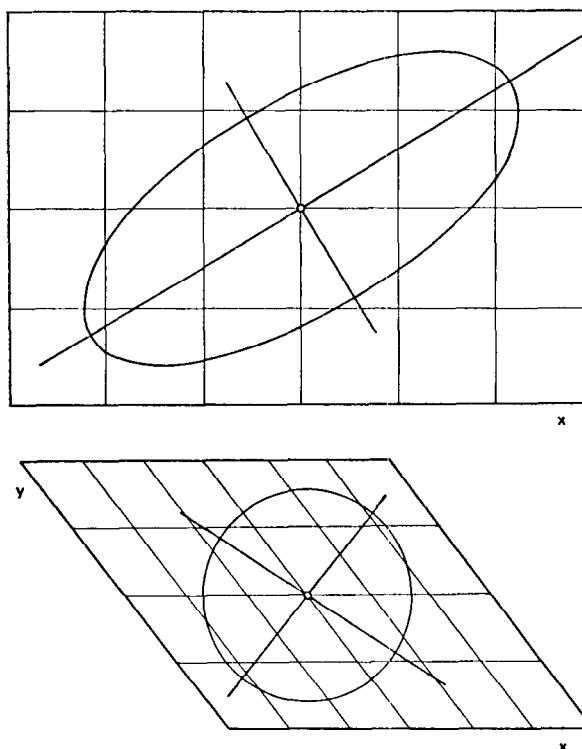


Abb. 8: Transformation der MacAdam-Ellipse in einen Kreis. Aus dem rechtwinkligen Koordinationssystem wird ein schiefwinkliges

stand zwischen zwei Punkten würde dann ein direktes Maß für den vom Beobachter festgestellten Farbunterschied sein und könnte von Schwellenwert zu Schwellenwert fortschreitend als eine Anzahl von Empfindungsschwellen angegeben werden.

Leider ist eine exakte und einheitliche Transformation des ganzen Farbdreiecks in eine empfindungsgemäß gleichabständige Form grundsätzlich nicht möglich. Man kann aber näherungsweise einen kleinen Teilbezirk so transformieren, daß aus der Ellipse ein Kreis wird. Dabei entsteht aus dem rechtwinkligen ein schiefwinkeliges Koordinatensystem, das aus dem betreffenden Ausschnitt des Farbdreiecks durch Verzerren hervorgeht (Abb. 8).

Diese Beschränkung auf einen Teilbezirk des Farbdreiecks ist belanglos, da in der Praxis größere Farbdifferenzen als etwa zehn Schwellenwerte nicht interessant sind.

Unter Verwendung der experimentellen Ergebnisse von MacAdam haben Simon und Goodwin eine Methode zur empfindungsgemäßen Bestimmung von Farbdifferenzen ausgearbeitet. Sie fand als erste derartige Methode auch in die Praxis, vor allem der Textilindustrie, Eingang und wird noch immer häufig verwendet. Da sie wegen der graphischen Vorgangsweise sehr anschaulich ist, soll sie hier näher beschrieben werden.

Gemäß dem in Abbildung 9 gezeigten Schema wird das CIE-Farbdreieck in 90 Bezirke geteilt, für deren jeden eine bestimmte MacAdam-Ellipse angenommen wird. Auf Grund der gemessenen Farbkoordinaten wird der zugehörige Bezirk aufgesucht. Für jeden davon gibt es dann eine eigene Tafel, die ein schiefwinkeliges Koordinatensystem beinhaltet und geeignet ist, die Ellipse in einen Kreis zu transformieren. Die Teilung der Koordinatenachsen ist dabei so gewählt, daß der Durchmesser des Schwellenwertkreises für alle einzelnen Tafeln gleich ist.

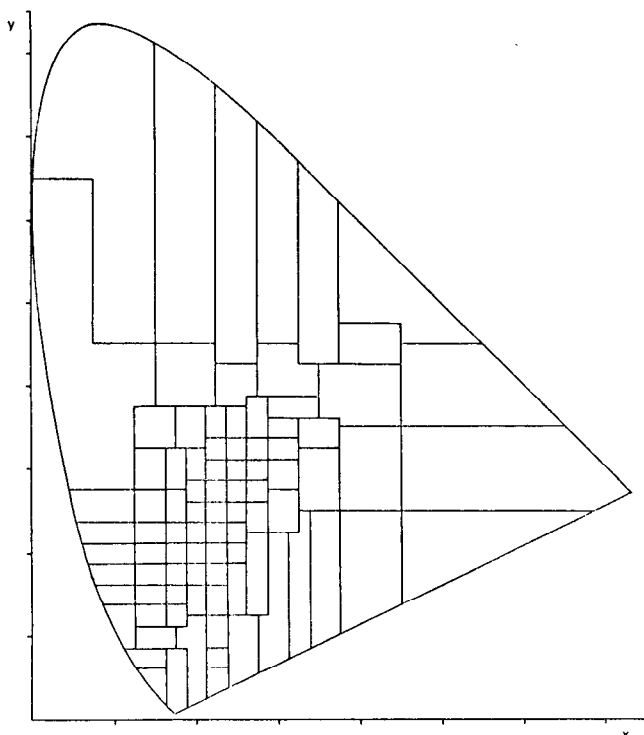


Abb. 9: CIE-Farbdreieck, geteilt in Bereiche mit gleichen MacAdam-Ellipsen nach Simon-Goodwin

Im oberen Teil der Abbildung 10 ist ein Ausschnitt aus einer derartigen Tafel zu sehen. Man kann nun die gemessenen Normfarbwertanteile xy der einzelnen Proben eintragen und die empfindungsgemäße Differenz zwischen zwei Meßpunkten bezüglich der Farbart ΔC direkt mit einem Lineal abmessen. Sie gilt allerdings nur für eine bestimmte Helligkeit.

Der tatsächlich vorliegende Hellbezugswert Y muß in einem weiteren Arbeitsgang Berücksichtigung finden. Dafür dient eine zweite Serie von Tafeln, die nach steigendem Hellbezugswert

wert Y bezeichnet sind. Wieder wird die geeignete davon gewählt und darin die Hellbezugswerte der Proben sowie die vorher bestimmten Farbartdifferenzen ΔC eingetragen. Diese Tafel ist im unteren Teil des Bildes dargestellt. Nun kann unter Verwendung desselben Lineals die reine Helligkeitsdifferenz ΔL , ausgedrückt in Schwellenwerten, ebenso wie die nach dem Hellbezugswert korrigierte Farbartdifferenz ΔF und schließlich die Gesamtfarbdifferenz ΔE abgemessen werden. Dies ist am Beispiel der Differenz zwischen den Meßpunkten 0 und 1 durch die dicken Linien angedeutet.

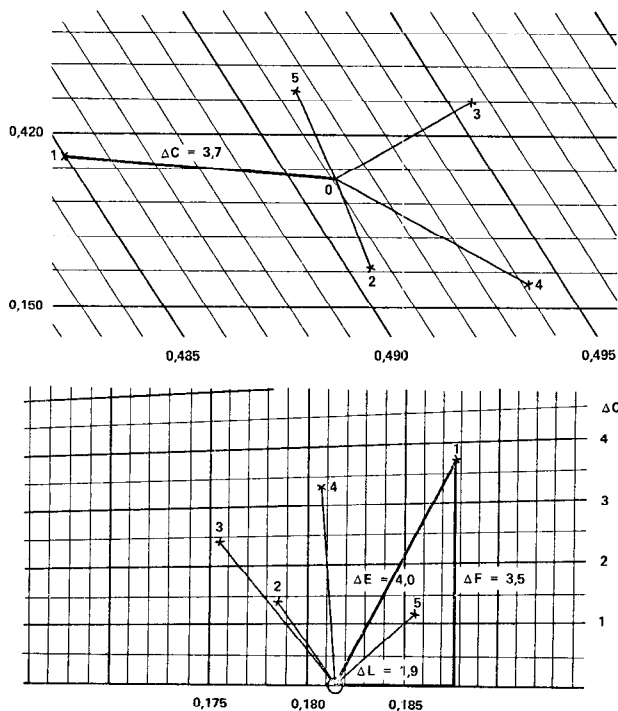


Abb. 10: Farbdifferenzbildung nach Simon-Goodwin, Ausschnitt aus Tafel 5040

Es ist vielfach üblich, die so ermittelten Schwellenwerte als MacAdam-Einheiten zu bezeichnen. Dabei ist zu beachten, daß die Gesamtfarbdifferenz ein Maß für den empfindungsgemäßen Abstand zwischen zwei Punkten im Farbraum darstellt und immer positiv ist.

Ein Nachteil der Simon-Goodwin-Methode zeigt sich an den Nahtstellen zwischen den einzelnen Tafeln. Wird abwechselnd mit aneinanderstoßenden Tafeln gearbeitet, kann man verschieden große Farbdifferenzen erhalten. Außerdem erweist sich bei fortwährender Anwendung die zuerst als Vorteil empfundene graphische Auswertung als zeitraubend. Erfahrungsgemäß kommt es auch beim Eintragen in das schiefwinkelige Koordinatensystem immer wieder zu Irrtümern.

Da man aber eine einmal eingeführte und gut brauchbare Methode nicht verlassen wollte, wurde versucht, die graphische Arbeit durch eine Rechnung zu ersetzen. Das war leicht möglich, als vor einigen Jahren kleine, programmierbare elektronische Tischrechenmaschinen auf den Markt kamen. In unserem Betrieb, aber auch bei anderen Benutzern der Simon-Goodwin-Methode sind Rechenprogramme entwickelt worden, die den graphischen Vorgang ersetzen und innerhalb der erzielbaren Genauigkeit dieselben Ergebnisse rechnerisch wesentlich rascher liefern. Anstelle der Auswahl von Simon-Goodwin-Tafeln müssen dabei Konstante nachgeschlagen und gemeinsam mit den Farbwerten der Maschine eingegeben werden.

Eine andere Berechnungsmethode für empfindungsgemäße Farbdifferenzen, die ebenfalls auf den experimentellen Daten von MacAdam beruht und vielfach verwendet wird, ist die Friele-MacAdam-Chickering-Formel (Abb. 11).

Hierin wird berücksichtigt, daß die Parameter der MacAdam-Ellipsen stetig ineinander übergehen, wodurch sich die Sprungstellen infolge der Simon-Goodwin-Tafeln vermeiden

$$\Delta E = (\Delta C)^2 + (\Delta L)^2 \quad 1/2$$

$$\Delta C = K_1 \Delta C_1$$

$$\Delta L = K_2 \Delta L_2$$

$$\Delta C_1 = \left(\frac{\Delta C_{rg}}{a} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{yb}}{b} \right)^2 \quad 1/2$$

$$\Delta L_1 = \frac{P \Delta P + Q \Delta Q}{(P^2 + Q^2)^{1/2}}$$

$$\Delta C_{rg} = \frac{Q \Delta P - P \Delta Q}{(P^2 + Q^2)^{1/2}}$$

$$\Delta L_2 = \frac{0,279 \Delta L_1}{a}$$

$$\Delta C_{yb} = \frac{S \Delta L_1}{(P^2 + Q^2)^{1/2}} - \Delta S$$

$$K_1 = 0,55669 + 0,049434Y - 0,82575 \cdot 10^{-3}Y^2 + 0,79172 \cdot 10^{-5}Y^3 - 0,30087 \cdot 10^{-7}Y^4$$

$$K_2 = 0,17548 + 0,027556Y - 0,57262 \cdot 10^{-3}Y^2 + 0,63893 \cdot 10^{-5}Y^3 - 0,26731 \cdot 10^{-7}Y^4$$

$$a^2 = 17,3 \cdot 10^{-6} (P^2 + Q^2)$$

$$b^2 = 3,098 \cdot 10^{-4} (S^2 + 0,2015Y^2)$$

$$1 \cdot \frac{2,73P^2Q^2}{P^4 + Q^4}$$

$$P = 0,724X + 0,382Y - 0,098Z$$

$$Q = -0,48X + 1,37Y + 0,1276Z$$

$$S = 0,686Z$$

Abb. 11: McAdam - Friele - Chickering - Formel zur Berechnung von annähernd empfindungsgemäßen Farbdifferenzen

lassen. Wie man sieht, ist der mit der Anwendung dieser Formel verbundene Rechenaufwand allerdings verhältnismäßig groß und setzt zumindest das Vorhandensein eines Kleinrechners voraus.

Es gibt eine Vielzahl weiterer, mehr oder weniger komplizierter Farbdifferenzformeln, die meist auch auf anderen experimentellen Daten als auf denen von MacAdam beruhen. Die damit erhaltenen empfindungsgemäßen Einheiten werden verschieden als CIE-, DIN- oder als NBS-Einheiten bezeichnet. Die meisten dieser Formeln und Einheiten sind für die Praxis – zumindest in der Textilindustrie – ziemlich bedeutungslos. Das gilt leider auch für Formeln, die ohne jede Rücksicht auf den Anwender bereits vor Jahren in Normen oder Empfehlungen niedergelegt wurden.

In der letzten Zeit haben einige Autoren, die über hinreichend leistungsfähige Datenverarbeitungsanlagen verfügen, diese zur Farbdifferenzberechnung nach einer Anzahl verschiedener Formeln programmiert. Die unter Verwendung derselben Meßergebnisse nach diesen Formeln berechneten Differenzen wurden miteinander verglichen. Darüber hinaus hat man die gemessenen Proben meist auch einigen wenigen Beobachtern zur visuellen Beurteilung vorgelegt. Ziel der Arbeit war wohl festzustellen, welche der Formeln am besten mit dem visuellen Eindruck übereinstimmt.

Wie zu erwarten, decken sich weder die nach verschiedenen Methoden berechneten Differenzen noch das Ergebnis von Messung und Rechnung mit der Beobachtung. Auch die Befunde verschiedener Beobachter unterscheiden sich. Der Wert solcher Arbeiten geht auch kaum über das Aufzeigen der an sich bekannten Tatsache hinaus: Die nach bestehenden Methoden ermittelten Farbdifferenzen sind nur näherungsweise empfindungsmetrisch. Wollte man wirklich die ideale Farbdifferenzformel finden, wäre es nämlich dringend notwendig, vorerst die Voraussetzung in Form von ausreichendem experimentellem Material zu schaffen. Sowohl die MacAdam-Ellipsen als auch alle anderen Angaben über Schwellenwerte wurden offensichtlich auf Grund von viel zu wenigen Beobachtungen an zu wenigen Versuchspersonen erstellt. Man müßte durch Heranziehen einer genügenden Anzahl von

Beobachtungen und durch Anwenden statistischer Methoden versuchen, einen durchschnittlichen Beobachter zu beschreiben. Daraufhin erst wäre es möglich, in Übereinstimmung mit diesem empirischen durchschnittlichen Beobachter so etwas wie einen Normalbeobachter für Farbdifferenzen zu definieren. Es wäre festzustellen, wie weit ein willkürlich herausgegriffener individueller Beobachter von dieser Definition abweichen kann. Erst auf Grund solcher Ergebnisse wäre eine Überprüfung bestehender Farbdifferenzbestimmungsmethoden oder die Aufstellung einer weiteren neuen Formel sinnvoll.

Würden zur Farbmessung an denselben Proben noch Photometer ungleicher Konstruktion verwendet, zeigt sich bereits bei den Farbwerten die mangelnde Übereinstimmung. Ein Vergleich von Farbwerten und Farbdifferenzen, die von verschiedenen Stellen ohne nähere Angaben geliefert wurden, ist daher nicht möglich.

Jeder Austausch von Ergebnissen setzt eingehende Absprachen über Geräte und Methoden und vielleicht sogar den Austausch von Vergleichsproben voraus. Das ist allerdings praktisch kaum durchführbar, und somit besteht ein bedeutendes Hindernis gegen die Anwendung der Farbmessung auf breiter Basis.

Trotz dieser Problematik gibt es aber doch schon seit einiger Zeit Möglichkeiten, die Farbmessung sinnvoll anzuwenden. Dazu gehört jede Produktionskontrolle an farbigen Produkten. An Chemiefasern kann in diesem Zusammenhang die Farbmessung aus zwei Gründen interessant sein:

- Einmal ist ein Großteil aller produzierten Fasern dafür bestimmt, später beim Kunden gefärbt zu werden. Alle Chemiefaserhersteller verfügen daher über Methoden und Versuchsfärbereinrichtungen, um die Anfärbbarkeit an kleinen Faserproben zu testen. Diese Proben werden in regelmäßigen Abständen der jeweiligen Faserproduktion entnommen. Die Beurteilung der Testausfärbungen erfolgt vielfach noch immer durch visuelle Abmusterung subjektiv. Hier bringt die Farbmessung wesentliche Vorteile.
- Zweitens wird ein erheblicher Teil der produzierten Chemiefasern bereits beim Spinnen gefärbt. Das geschieht durch Beimengen von Farbpigmentmischungen zur Spinnlösung bzw. zur -schmelze. Das so hergestellte Fasermaterial ist in der Masse gefärbt. Die Farbe der Fasern hängt im wesentlichen von der Pigmentkonzentration ab, die durch Einwägen oder Dosieren exakt beherrscht werden kann. Es muß bei einer Anschlußproduktion die Farbe der älteren Produktion genau erreicht oder während der laufenden Produktion die gleichbleibende Farbe gewährleistet werden. Die Ansprüche an die Genauigkeit sind zum Teil sehr hoch. Hier bietet die Farbmessung gegenüber der visuellen Beurteilung besondere Vorteile.

In beiden Fällen ist das Meßproblem gleichartig: Es soll die Farbe einer aus der laufenden Produktion stammenden Probe mit der eines Standards verglichen werden. Dieser Standard ist zum Beispiel ein Rückhaltemuster aus einer früheren Erzeugung.

Es ist also die Farbdifferenz zwischen Probe und Standard zu bestimmen. Die Farbe im absoluten Sinn, etwa in Form von Normfarbwerten, ist weniger interessant. Diese Differenz wird im allgemeinen sehr klein sein. Es ist jedoch notwendig, gerade diese kleinen Unterschiede mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen. Alle zu vergleichenden Meßobjekte sind zwangsläufig mit den gleichen Farbstoffen gefärbt. Weiters ist die Aufmachung von Standard und Proben stets die gleiche. Man vergleicht also zum Beispiel immer nur Stapelfasern derselben Type miteinander, die zuvor einem Anfärbest unterworfen wurden, oder spinngefärbte Multifilamentgarne. Die spektralen Remissionskurven der Objekte sind daher nahezu identisch. Darum gibt es hier keine Probleme infolge von Metamerie.

Aus allen diesen Gründen kann auf den Einsatz eines aufwendigen Spektralgeräts für die Produktionskontrolle verzichtet werden. Man setzt zweckmäßig ein einfacheres, sogenanntes Dreifiltergerät ein.

Mit solchen Geräten werden an jeder Probe in Nachahmung des Sehvorgangs unter Verwendung besonderer Filter nacheinander nur drei Remissionsmessungen ausgeführt. Diese Filter werden so berechnet, daß die Kombination aus der spektralen

Energieverteilung der Lichtquelle, der spektralen Durchlässigkeit des betreffenden Filters und der spektralen Empfindlichkeit der verwendeten Photozelle gerade einer Augenempfindlichkeitskurve unter Berücksichtigung des gewünschten Normlichts entspricht. Aus den drei Remissionswerten können die Normfarbwerte bzw. die Farbwertanteile für das betreffende Normlicht näherungsweise durch einfache Rechnung bestimmt werden.

Wie früher erwähnt, besitzt die für das X maßgebliche Empfindlichkeitskurve des Auges ein Nebenmaximum im blauen Teil des Spektrums. Da ein derartiges Filter nur schwer zu realisieren ist, berücksichtigt man häufig beim Filter für das X nur den langwelligen Anteil. Zur Berechnung von X nimmt man dann den mit dem Filter Z gemessenen Wert im blauen Teil des Spektrums mit dazu.

Wegen der großen Durchlaßbreite der Filter sind Filtergeräte reinen Spektralgeräten energetisch überlegen. Sie erreichen dieselbe Meßreproduzierbarkeit bei wesentlich geringerem technischem Aufwand. Ein weiterer Vorteil der Filtergeräte besteht darin, daß sie einfach zu handhaben sind und auch durch angeleitetes Schichtpersonal bedient werden können. Sie sind auch einer Automation leicht zugänglich. In der Absolutgenauigkeit und Langzeitkonstanz der Meßwerte sind sie den Spektralgeräten zum Teil allerdings unterlegen. Für den Fall der internen Qualitätskontrolle an Chemiefasern genügt aber die hohe Reproduzierbarkeit, mit der gute Dreifiltergeräte Differenzen von Farbkoordinaten liefern können.

Diese Differenzen werden mit einer der erwähnten Methoden in empfindungsmetrische Einheiten umgesetzt. Dafür benötigt man zwar auch absolute Farbwerte, nämlich entweder zur Wahl der geeigneten Simon-Goodwin-Tafel oder zum Bestimmen von Rechenkonstanten. Für diesen Zweck reicht die geringe Absolutgenauigkeit des Dreifiltergeräts völlig aus.

Die Wahl des Geräts sowie der Farbdifferenzformel für die Qualitätskontrolle kann nach rein praktischen Erwägungen erfolgen. Hier muß neben der geforderten Meßreproduzierbarkeit nur Berücksichtigung finden, ob man mit möglichst geringem technischem Aufwand arbeiten möchte oder ob die Kontrolle möglichst wenig Zeit benötigen soll.

Bei Verwendung eines gewöhnlichen Dreifiltergeräts mit anschließender manueller Auswertung, beispielsweise nach Simon-Goodwin, wird man für jede Einzelprüfung einen Zeitbedarf von ca. 15 Minuten haben. Bei Anwendung eines automatischen Filtergeräts, das „on line“ mit einem Kleinrechner zur Bestimmung der empfindungsgemäßen Farbdifferenz gekoppelt ist, erhält man das Ergebnis innerhalb von Sekunden. Der Kostenaufwand beträgt dann allerdings bei gleichen Forderungen an die Genauigkeit etwa das Fünf- bis Zehnfache.

Für die Farbmessung an Chemiefasern geeignete Photometer weisen in der Regel eine Photometerkugel auf. Die Probe wird zur Messung an eine Öffnung der Kugel gelegt. Sie stellt also einen Teil der Kugelwand dar. Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Messung wäre daher eine starre und definierte Oberfläche der Probe. Eine solche ist mit Chemiefasern allerdings schwierig zu erreichen, da oft schon einzelne Fasern, die ins Innere der Kugel ragen, das Meßergebnis beeinflussen.

Trotz Ausstattung des Geräts mit der Photometerkugel findet man andererseits in der Regel eine Abhängigkeit der Remissionswerte von der Orientierung der Probe zum Gerät. Das ist besonders ausgeprägt an solchen Proben, die parallel angeordnete Fasern enthalten. Man findet diesen Effekt aber auch in einem nicht zu vernachlässigenden Ausmaß an Stapelfasern in Wirrlage. Da der Durchmesser der betrachteten Probenoberfläche von der Größenordnung der Faserlänge ist, wird immer irgendeine Richtung statistisch bevorzugt sein. Es wäre schwierig und zeitraubend, für die Messung an jeder Probe durch Drehen einen Extremwert der Remission aufzusuchen. Besser ist die Verwendung einer einfachen Vorrichtung, die die Messung in zwei exakt um 90 Grad gegeneinander verdrehten Positionen erlaubt. Die Probe wird in beliebiger Lage darin fixiert, und das aus den beiden Messungen gebildete Mittel ist dann eine Größe, die sich bei Wiederholung des Vorgangs gut reproduzieren läßt. Damit soll hinsichtlich einer Absolutmessung nichts über die Richtigkeit dieser Methode gesagt sein.

Die Hauptschwierigkeit bei jeder Farbmessung an Chemiefasern liegt in der Probennahme und -vorbereitung. Allerdings sind bei der konventionellen visuellen Abmusterung die Probleme ähnlich. In beiden Fällen steht für die Beurteilung nur eine verhältnismäßig kleine, aus dem Fasermaterial gebildete Oberfläche zur Verfügung. Bei der Farbmessung wird sie durch die Meßöffnung des Geräts begrenzt, bei der visuellen Abmusterung durch die Forderung, gleichzeitig Standard und Proben dem Betrachter vorzulegen.

Wegen der geringen Eindringtiefe der Lichtstrahlen ist das bezüglich Farbe tatsächlich beurteilte Faservolumen sehr klein, oft weniger als 1 ccm. Man muß daher die Frage klären, ob diese Menge für ein größeres Volumen wirklich repräsentativ ist. Die Farbmessung bietet hier den Vorteil der Möglichkeit von mehrfachen Messungen an Parallelproben und Mittelwertbildung.

Auf Abbildung 12 ist an Hand der Simon-Goodwin-Tafel die Streuung dargestellt, die in einem badgefärbten Stapelfaservolumen von ca. 300 g vorliegt. Die Gesamtmenge wurde für die Messung in 20 gleichgroße Teile aufgeteilt, und dann wurde jede Teilmenge für sich gemessen. Die Unterschiede zwischen den Teilmengen sind so groß, daß eine Einzelmessung allein nicht ausreichen würde. Um die Farbdifferenz zwischen dem Gesamtvolumen und einem Standard exakt zu erfassen, ist es hier notwendig, die Messung an etwa 10 Parallelproben zu wiederholen und für die Differenzbildung dann mit dem Mittel zu rechnen.

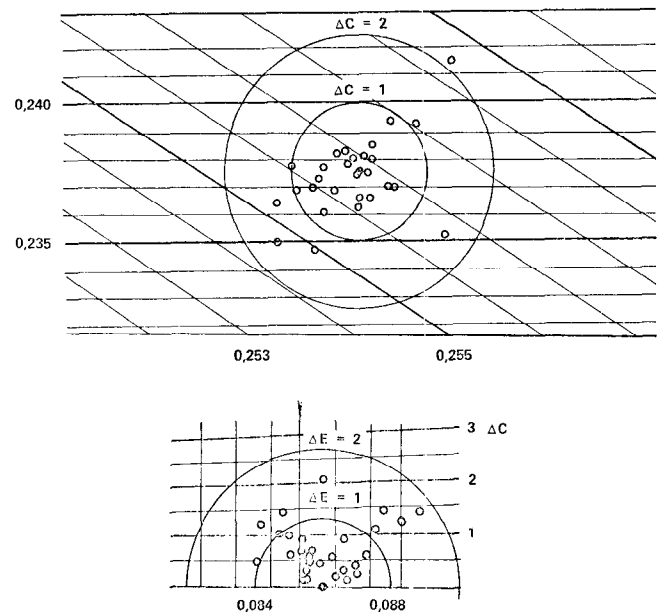


Abb. 12: Zellwolle-Stapelfaser, badgefärbt, 300 g, zur Messung in 20 gleiche Volumen geteilt (Ausschnitt aus SG-Tafel 2522)

An Stapelfasern ist es daher üblich – wie auch für die visuelle Abmusterung –, die Proben zu kardieren. Das bietet den großen Vorteil, daß geringfügige örtliche Schwankungen der zu messenden Eigenschaft durch den damit verbundenen Mischvorgang ausgeglichen werden. Eine direkte Messung am Vlies ist aber mit großen Fehlern verbunden, da es ja keine hinreichend definierte Oberfläche aufweist. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu erhalten, ist es zweckmäßig, die kardierten Stapelfasern gegen eine Glasplatte zu pressen und durch das Glas die dahinterliegende Probe zu messen. Das ist nur unter gewissen Voraussetzungen möglich, die in unserem Fall, nämlich bei reinen Differenzmessungen, erfüllt sind: Der Standard weist sehr ähnliche Remissionseigenschaften wie die Probe auf und befindet sich ebenfalls hinter einer Glasplatte. Das Meßgerät muß außerdem über eine häufig als „Glantz-falle“ bezeichnete Vorrichtung verfügen, um das am Glas reflektierte Licht auszuschalten.

Das Ergebnis hängt in einem für genaue Messungen nicht zu vernachlässigenden Ausmaß vor allem von dem Druck ab, unter dem das Material gegen die Glasfläche gepreßt wird.

Je bauchiger eine Faser ist, desto größer ist dieser Einfluß. Abbildung 13 zeigt für einige Fasertypen nur schematisch den Zusammenhang zwischen der Abweichung vom Remissionswert und dem Anpreßdruck. Mit steigendem Druck nähern sich alle Kurven asymptotisch einem von der Fasertypen abhängigen Grenzwert. Man muß also einen ausreichend hohen Druck wählen, um sicher in den flachen Teil der Kurve zu kommen.

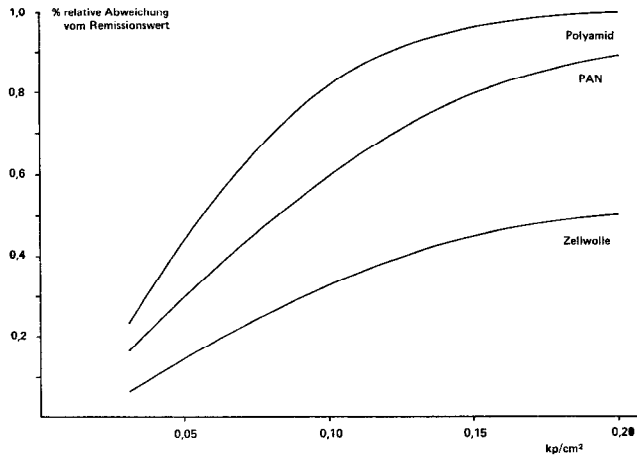


Abb. 13: Stapelfasern zur Farbmessung mit steigendem Druck gegen Glasplatte gepreßt

Noch bessere Reproduzierbarkeit kann man erhalten, wenn man eine Methode anwendet, die von F. Führinger für unseren Betrieb ausgearbeitet wurde: Aus einem Stapelfaser-vlies wird unter sehr hohem Druck ein tablettenähnliches, hoch verdichtetes Gebilde hergestellt. Die dabei angewendete Technik entspricht etwa der, die man zur Herstellung von KBr-Preßlingen für UR-Untersuchungen benützt. Auch hier ist es wesentlich, daß als Probe wie als Standard gleichartige Objekte dienen.

Abbildung 14 zeigt an einer kardierten Menge spinngefärbter Zellwolle an Hand der Simon-Goodwin-Tafel wieder die

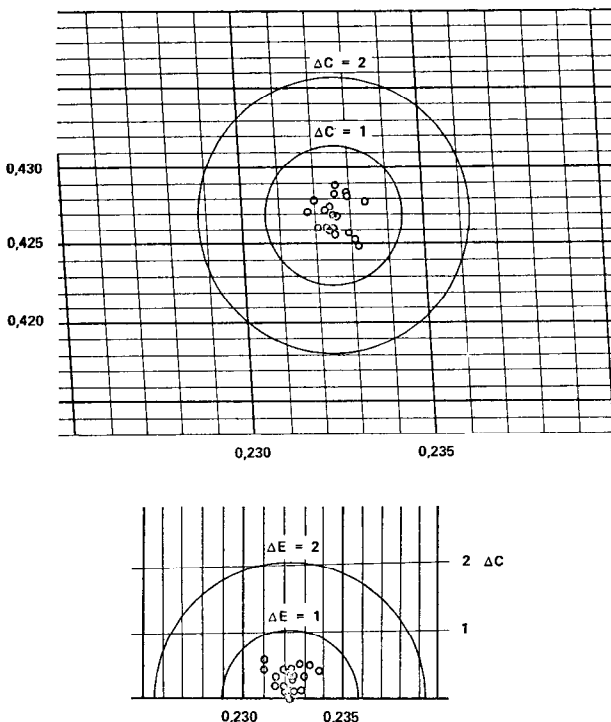


Abb. 14: Zellwolle-Stapelfaser, spinngefärbt, 200 g, kardierte, zur Messung in 20 gleiche Volumen geteilt (Ausschnitt aus SG-Tafel 2545)

Streuung der Meßwerte. Hier erhält man aus wenigen Einzelmessungen ein sehr gut repräsentatives Mittel.

Spinngefärbte Multifilamentgarne werden zwecks Messung auf eine flache Karte aus steifem Material gewickelt. Es gibt dafür bereits gut geeignete Wickelmaschinen zu kaufen. Besonders bei gekräuseltem Endlosmaterial hängt das Meßergebnis von der Wickelspannung ab. Sie muß daher möglichst konstant gehalten werden. Es ist auch darauf zu achten, daß eine hinreichende Anzahl der übereinandergewickelten Lagen zur Messung gelangt. Im Zweifelsfall muß durch Vorversuche geklärt werden, ab welcher Anzahl keine Änderung des Meßwerts durch neu hinzukommende Lagen eintritt.

Aus einer Spule mit spinngefärbtem Polyamidmultifilament wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen, geteilt und mehrfach gemessen. Die gemittelten Ergebnisse wurden im Vergleich zum Standard in die Simon-Goodwin-Tafel eingetragen. Die Streuung der Meßpunkte bedeutet in diesem Fall eine echte Schwankung der produzierten Farbe (Abb. 15).

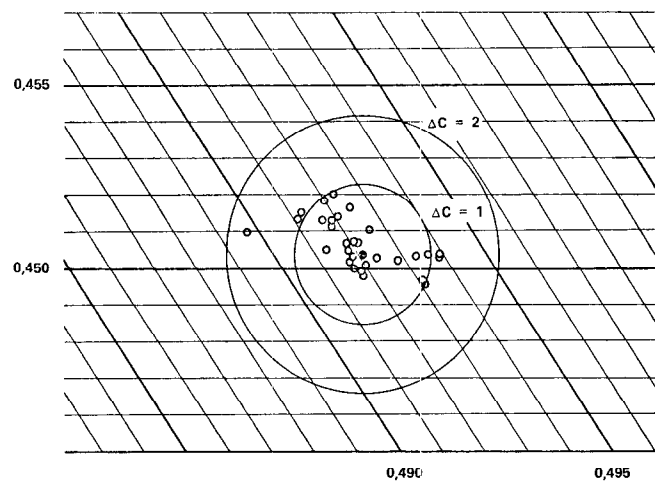


Abb. 15: Polyamid-Multifilament, spinngefärbt, in Abständen von 200 m entnommenen Proben (Ausschnitt aus SG-Tafel 5040)

Zur Veranschaulichung solcher Ergebnisse ist es zweckmäßig, die nach einer empfindungsgemäßen Methode bestimmten Farbdifferenzen zwischen dem Standard und der jeweiligen Probe gegen die Zeit oder – wie in Abbildung 16 an zwei Beispielen dargestellt – gegen die produzierte Garnlänge aufzutragen. Damit ist es auch möglich, Anfahrvorgänge bzw. den Verlauf von Betriebsstörungen messend zu verfolgen.

Vor allem in der älteren Literatur wird manchmal der Eindruck erweckt, daß es möglich sein müßte, Farbtoleranzen unmittelbar aus den Unterscheidungsschwellen für Farbdifferenzen abzuleiten. Man müßte demnach Grenzwerte in einem empfindungsmetrischen System (z. B. in MacAdam-Einheiten) angeben können, bis zu denen eine Farbe vom Standard abweichen darf. Solche Toleranzgrenzen sollten für alle Farben gleich und womöglich durch Vereinbarungen bzw. Normen festgelegt sein. Im allgemeinen werden kleine Unterschiede noch toleriert, obwohl sie bereits erkennbar sind. Es würde demnach im

Farbdreieck Toleranzellipsen geben, die nichts anderes wären als um einen konstanten Faktor vergrößerte Schwellenwertellipsen.

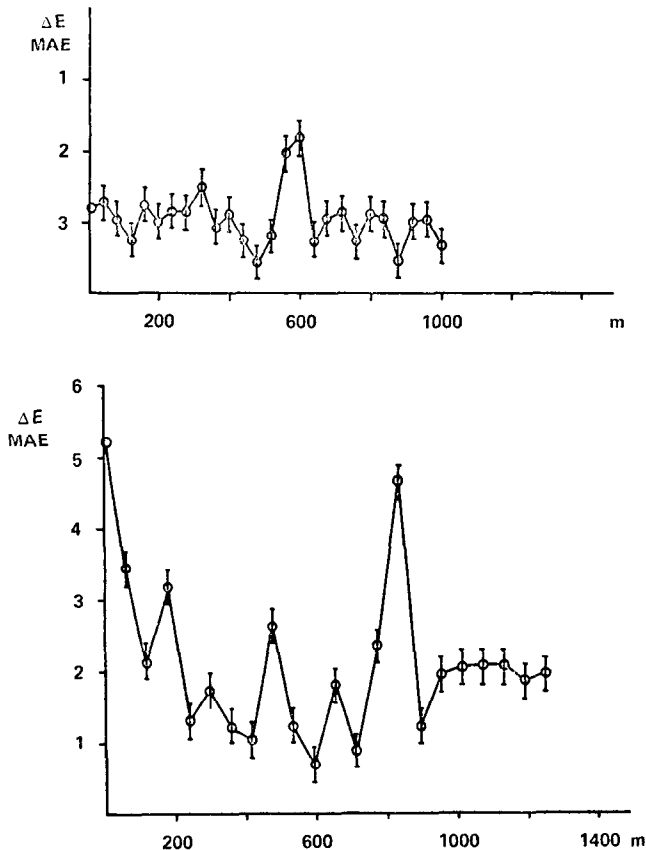


Abb. 16: PP-Endlosgarn, spinngefärbt

Es fällt einem Beobachter viel leichter, eine Ja- oder Nein-Entscheidung zu treffen, als quantitative Schätzungen abzugeben. Es wurde daher auch versucht, auf dem Umweg über Toleranzen zu einer Beurteilung der Brauchbarkeit verschiedener Farbdifferenzformeln zu kommen: Eine Reihe von Mustern wird von zuständigen Fachleuten visuell auf Tolerierbarkeit geprüft. Gleichzeitig erfolgen Farbmessung und Differenzbildung nach verschiedenen Methoden. An Mustern mit einer als noch tolerierbar erkannten Farbabweichung vom Standard müßten dann Meßergebnisse erhalten werden, die innerhalb eines bestimmten Farbdifferenzbereichs um diesen Standard zu liegen kommen. Die Übereinstimmung der visuellen Kontrolle mit dem Meßergebnis ist für verschiedene Farben unter diesen Umständen oft sehr schlecht, was dann wahrscheinlich zu Unrecht der verwendeten Farbdifferenzformel zur Last gelegt wird.

Hier scheint vielmehr eine Verwechslung zweier grundlegend verschiedener Begriffe vorzuliegen:

- Einmal der Fähigkeit des Menschen, Farbunterschiede zu erkennen,
- andererseits seiner Willkür, einen erkannten Unterschied zu tolerieren oder nicht.

Es wäre natürlich denkbar, daß Schwellenwertellipsen und Toleranzellipsen identisch sind. Bei längerer Erfahrung mit Differenzmessungen kommt man aber zu der Überzeugung, daß für verschiedene Farbbezirke und vor allem für verschiedene Objekte grundsätzlich auch verschiedene Toleranzen festgelegt werden müssen, die man aber in Schwellenwerteinheiten (z. B. in MacAdam-Einheiten) ausdrücken kann.

Vor allem scheint auch die Art der Abweichung der Probenfarbe von der des Standards für die Tolerierbarkeit von Bedeutung zu sein. Vielleicht ist eine Farbdifferenz, die auf Farbstärkeunterschieden beruht (also auf verschiedener Konzentration desselben Farbstoffes), eher tolerierbar als ein emp-

findungsgemäß gleichgroßer Unterschied im Farbton. Man könnte ferner annehmen, daß bei gleicher Farbdifferenz zum Standard eine subjektiv als häßlich beurteilte Nuance abgelehnt, eine als schön empfundene aber toleriert würde. Solche Vermutungen sind zur Zeit kaum zu beweisen.

In der Praxis ist es daher notwendig, bei der Einführung der Farbmessung zur Qualitätskontrolle streng empirisch vorzugehen. Sobald man über eine in ihrer Reproduzierbarkeit befriedigende Methode der Probennahme, Probenaufbereitung und Farbmessung verfügt und sich für eine Farbdifferenzformel entschieden hat, sollten an der Produktion viele Messungen in dichter Folge ausgeführt werden. Dadurch lernt man die Produktion in ihrer Uegalität, Streuung und langperiodischen Schwankung kennen. Daneben muß die visuelle Abmusterung in hergebrachter Form noch längerlaufen. Für betriebsinterne Zwecke wird man so auf Grund der Erfahrung zu brauchbaren Toleranzen kommen.

Gegenüber der bisher üblichen visuellen Beurteilung ergeben sich dann folgende Vorteile:

- Ein einmal angeschafftes Meßgerät und eine einmal eingeführte Differenzformel wird an einer Probe immer wieder dieselben Resultate liefern. Das Ergebnis ist somit jederzeit nachprüfbar.
- Gute neuere Geräte sind bezüglich Reproduzierbarkeit der visuellen Abmusterung überlegen.
- Die Messung kann im Schichtbetrieb durch angeleitetes Personal durchgeführt werden. Sie ist unabhängig von der Beleuchtung und der gerade diensthabenden Person.
- Vor allem aber liefert die Farbmessung Resultate, die einer weiteren Behandlung durch Datenverarbeitung zugänglich sind.

Leider ist es noch nicht möglich, die in einem Betrieb erarbeiteten internen Toleranzen zu übertragen oder beispielsweise in eine Liefervereinbarung zwischen Erzeuger und Kunden einzubauen. Wie früher ausgeführt wurde, stimmen Farbdifferenzen, die mit verschiedenen Meßgeräten und nach verschiedenen Farbdifferenzformeln ermittelt wurden, nicht überein. Es existiert auch noch keine befriedigende und allgemein anerkannte Norm über die Durchführung solcher Bestimmungen. Ein Abnehmer, der versucht, eine Lieferung auf seine Weise selbst zu prüfen, wird in der Regel zu etwas anderen Ergebnissen kommen als der Lieferant.

In Einzelfällen wäre es denkbar, daß zwischen Partnern nicht nur Toleranzen für bestimmte Farben, sondern auch die anzuwendenden Geräte und Methoden vereinbart werden. In der Regel wird eine solche Vorgangsweise aber an den organisatorischen Schwierigkeiten scheitern.

Zum Zweck der betriebsinternen Kontrolle sind Farbmessung, Farbdifferenzbildung und Toleranzfestlegung stets von großem Nutzen und werden bereits von einigen Chemiefaserherstellern mit Erfolg durchgeführt. Sie bilden ein wertvolles Hilfsmittel für die Bemühungen, die Qualität der Produkte laufend zu verbessern.

Literatur:

- D. B. Judd, G. Wyszecki: „Color in Business“; Science and Industry, J. Wiley & Sons, New York
- W. Schultze: „Umfassender Vergleich von sieben Farbabstandsformeln“; Die Farbe, Heft 18, S. 105-124 (1969)
- W. Schultze, L. Gall: „Experimentelle Überprüfung mehrerer Farbabstandsformeln bezüglich der Helligkeits- und Sättigungsdifferenzen bei gesättigten Farben“; Die Farbe, Heft 18, S. 131-148 (1969)
- M. Richter, H. Weise: „Zum Vergleich verschiedener Farbabstandsformeln“; Die Farbe, Heft 18, S. 149-163 (1969)
- K. MacLaren: „The Precision of Textile Colour Matchers In Relation to Colour Difference Measurements“; Die Farbe, Heft 18, S. 171-190 (1969)
- K. Thurner, V. Walther: „Untersuchungen zur Korrelation von Farbabstandsbewertungen auf visuellem Wege und über Farbdifferenzformeln“; Die Farbe, Heft 18, S. 191-206 (1969)
- K. Thurner: „Problematik der Farbtoleranz“; Melliland Textilberichte, Heft 2, S. 203-208 (1969)
- D. Stroka: „Color Difference Formulas and Visual Acceptability“; Applied Optics 10 (6), 1308-1313 (June 1971)

Diskussion

Köb: Dies war ein kurzer Streifzug durch das Problem der Farbmatrik. Darf ich Sie nun um Diskussionen zur Anwendung bitten?

Peters: Sie haben zwei Möglichkeiten zur praktischen Anwendung der Farbmatrik besonders hervorgehoben: einerseits die Überprüfung der Anfärbbarkeit von Fasermaterial und andererseits die Überprüfung der Typkonformität von spinngefärbtem Material. Zu der ersten Möglichkeit die Frage: Ist es bei Verwendung eines Dreifilterphotometers nicht hinreichend, beispielsweise mit einem Y-Filter zu messen, um zu entsprechenden Ergebnissen zu kommen, die eine Produktionskontrolle ermöglichen? Zu Punkt zwei hätte ich eine Frage. Sie wiesen zwar darauf hin, daß Unterschiede im Farbton rein emotionell anders bewertet werden als Helligkeitsunterschiede, daß aber dabei noch ästhetische Momente mitspielen, als wenn die Farbstoffunterschiede bloß in MacAdam-Einheiten erfaßt werden, und daß dadurch Schwierigkeiten entstehen können. Wieviele MacAdam-Einheiten nach Simon-Goodwin sind Ihrer Erfahrung nach tolerabel? Kann man diese Frage überhaupt in einem einzigen Satz beantworten?

Puchegger: Ihre erste Frage ist relativ leicht zu beantworten. Wenn man immer wieder denselben Testfarbstoff verwendet – ich glaube, darauf haben Sie sich bezogen –, dann genügt es unter Umständen, nur mit einem Filter zu messen; man spart dabei vielleicht Arbeit. Es ist aber vielfach üblich, nicht nur einen, sondern einen zweiten und dritten Testfarbstoff einzusetzen, und da würde ich es dann doch vorziehen, in allen Fällen die normale Messung durchzuführen.

Ihre zweite Frage ist sehr, sehr schwierig zu beantworten. Vor allem ist die spätere Verwendung des Produktes ausschlaggebend. Es ist sehr wesentlich, ob es sich um eine Stapelfaser handelt, die anschließend während eines Garnspinnprozesses einer intensiven Mischung unterworfen wird, oder ob es sich um ein Endlosfasergarn handelt, das unmittelbar zu einem Teppich verarbeitet wird. Wenn ich aber ganz unverbindlich irgendeinen Richtwert nennen darf, so würde ich vorschlagen, zwischen 1½ und 3 MacAdam-Einheiten sind tolerabel.

Köb: Zu der Frage: ob man mit verschiedenen optischen Filtern arbeiten muß, möchte ich erwähnen, daß wir bei spinngefärbten Fasern die Erfahrung machten, daß aus einem Farbstoffgemisch in den Filtern der Spinnanlage oft ein Farbstoff mehr zurückgehalten wird als ein anderer, so daß es schon vorteilhaft erscheint, alle Komponenten hier zu vermessen, weil man dann schon am Filtersand erkennen kann, ob eine Komponente bevorzugt herausgefiltert wurde oder nicht.

Die Vorstellung, daß man immer alles bei einer normalen Produktionskontrolle – wie sie bei der Chemiefaser- oder Vliesherstellung gegeben ist – in MacAdam-Einheiten bestimmen oder nach dem MacAdam-System auswerten müßte, ist normalerweise nicht notwendig. Man kann sich hier einigen und kann die Ablage in direkten Normfarbwerten messen, man muß nicht immer geometrisch umzeichnen. Anders wäre es allerdings, wenn man nach normalem färberischem Prinzip in allen beliebigen Farben arbeitet und diese mit einem Standard vergleicht. Für eine normale Betriebskontrolle muß man nicht immer in MacAdam-Einheiten umrechnen. Man kann für einen Fasertyp, der durch Monate hindurch produziert wird, die Angaben gleich in Δx und Δy und Hellig-

keit machen und in diesen Einheiten festlegen, was man tolerieren und was man beanstanden will.

Peters: Als ich fragte, ob man mit einem Filter messen kann, bezog ich mich ganz deutlich auf die Anfärbbarkeit. Denn bei der Überprüfung der Typkonformität bei spinngefärbten Fasern wurde ich auch davor warnen, sich auf die Messung mit einem Filter zu verlassen.

Puchegger: Diese Aussage möchte ich wirklich 100%ig bestätigen.

Thurner: Als Ergänzung zu Ihrem Vortrag möchte ich erwähnen, daß der Fachnormenausschuß „Farbe“ in Deutschland beschlossen hat, die Adams-Nickerson-Stultz-Formel als Vornorm herauszubringen.

Sie bemerkten in Ihrem Vortrag, daß der Aufwand für ein automatisiertes Dreifiltergerät um das Drei- bis Fünffache größer wäre als für ein normales. Dies gilt für die Vergangenheit. Heute müssen Sie den Faktor 2 einsetzen – dies wäre hier richtiger.

Daß ein Spektralphotometer komplizierter als ein Dreifiltergerät zu bedienen sei, trifft für die modernen Geräte in keiner Weise zu. Durch einen Tastendruck können Sie doch ein modernes Farbmeßgerät mit automatischer Eichung usw. zum Laufen bringen. Bei diesen neuen automatischen Dreifiltergeräten erübrigt sich auch die Frage, die Herr Peters gestellt hat. Ob Sie damit mit einem Filter messen, mit dem Y-Filter, oder mit drei Filtern auf einmal, das spielt hier keine Rolle; es handelt sich hier nur um Sekunden. Bei diesen Geräten können Sie den Farb- abstand sofort ablesen.

Puchegger: Über diese Vornorm freue ich mich, allerdings ist die Formel ja in keiner Weise neu, und ich will nur hoffen, daß Sie auch wirklich alle Benutzer befriedigt, denn das war bisher das Problem. Ansätze waren da, aber bis jetzt wurde noch keine Farbdifferenzformel normiert, die in jeder Weise entsprach.

Ihre zweite Bemerkung scheint sich auf den Arbeitsaufwand zu beziehen. Ich habe dagegen von dem finanziellen Aufwand gesprochen bei sonst gleicher Genauigkeit und Qualität des Meßgerätes.

Zu Ihrer dritten Bemerkung bezüglich des Spektralphotometers möchte ich sagen, daß ich in unserem Betrieb u. a. auch für die Wartung und Reparaturen dieser Geräte zuständig bin. Wir haben beide Arten von Geräten. Der Aufwand bezüglich eines Spektralgerätes, das sehr gut und neu ist, ist allerdings mindestens zehnmal höher als für ein Dreifiltergerät.

Thurner: Ich will keine Propaganda für Meßgerätehersteller machen, denn ich verkaufe keine, aber wenn Sie sich die modernen Geräte ansehen, verstehen Sie die Leichtigkeit der Handhabung. Sie müssen vier Zahlen eintippen, und Ihre Messung ist abgeschlossen.

Puchegger: Ich sprach nicht von der Kompliziertheit der Handhabung, sondern davon, daß ein komplizierter aufgebautes Gerät, wie ein Spektralgerät, eben störungsanfälliger ist, besonders in einem Chemiefaserbetrieb.

Köb: Ich möchte mich für diese interessante Einführung herzlich bedanken und bin überzeugt, daß sie manchem eine wertvolle Anregung gegeben hat, doch auch diese Frage näher zu untersuchen und sich damit näher zu befassen.

Kantenablauf bei Chemiefasergeweben

Dr. Eberhard Kratzsch

Enka Glanzstoff GmbH., Wuppertal

Wenngleich das Färben nach dem Thermosolverfahren schon seit Jahren praktiziert wird und sich umfangreiche Weiterentwicklungen, sowohl maschinell als auch verfahrenstechnisch, vollzogen, so gaben doch immer wieder auftauchende Probleme in der Praxis Anlaß, diesem Thema erneut Aufmerksamkeit zu widmen. Diese Tatsache liegt nicht zuletzt in der Vielfalt der in der Thermosolfärberei zu berücksichtigenden Faktoren begründet.

Eines der wichtigsten Kriterien in der Thermosolfärberei ist auch heute noch die Erzielung eines gleichmäßigen Farbbildes. Ein von Zeit zu Zeit immer wieder auftretender Fehler ist die auch unter dem Begriff „Kantenablauf“ bekannte Erscheinung von mehr oder weniger intensiven Farbton- bzw. Farbtiefendifferenzen über die Gewebebreite hinweg. Dieser Fehler kann je nach Intensität und den von Konfektionär und Verbraucher angelegten Maßstäben zu umfangreichen Beanstandungen führen. Die Fehlerquellen sind zumeist im Prozeßablauf des Verfahrens selbst zu suchen.

Desgleichen werden immer wieder Meinungen laut, daß eventuell auch technologische Differenzen im zu färbenden Gewebe eine ungleichmäßige Anfärbung bewirken können.

Im Referat wird der Versuch unternommen, auf Grund von Beobachtungen und Untersuchungen dieses enorm komplexe Problem in den einzelnen Phasen des Herstellungs- und Veredlungsprozesses zu beleuchten.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir uns nicht zu sehr auf das Thema „Vermeidung von Kantenabläufen“ konzentrieren, sondern vielmehr Ihre Aufmerksamkeit auf das Thema „Kantenablauf beim Thermosolprozeß“ lenken. Es erscheint uns selbstverständlich, daß es unmöglich ist, in einem begrenzten Referat alles, was zum Thema Ablauf zu sagen wäre, zu erwähnen, kritisch zu beleuchten und alles für seine Abhilfe Erforderliche aufzuzeigen. Es war also nichts anderes möglich, als sich auf ein Gebiet zu beschränken, bei dem uns Kantenabläufe hin und wieder begegneten. Wir wollten den Versuch machen, diesen Dingen nachzugehen und Fragen zu beantworten, die uns als Chemiefaserhersteller in diesem Zusammenhang immer wieder gestellt werden.

Doch vorab zwei grundsätzliche Bemerkungen:

1. Warum Thermosolprozeß?

Den Thermosolprozeß haben wir deshalb gewählt, weil er eine kontinuierliche Arbeitsweise darstellt, die ab einer bestimmten Warenmenge ganz klare wirtschaftliche Vorteile für den Betreffenden beinhaltet, weil dieses Verfahren seit vielen Jahren in der Veredlungsindustrie angewandt wird und weil es neben den wirtschaftlichen Vorteilen eine ganze Reihe von technischen Vorteilen aufzeigt. Hier sei dazu die Möglichkeit angeführt, große Metragen in absolut gleichbleibender Farbegalität herstellen zu können. Es ist dem Auditorium zur Genüge bekannt, daß der Thermosolprozeß sowohl für Polyester-Baumwolle als auch für Polyester-Zellwollgewebe angewendet wird. Darüberhinaus sind immer wieder Versuche und kleine Produktionen gestartet worden, Polyester/Wolle und 100% Polyesterfasergewebe mittels Thermosolprozeß zu färben. Auch die Frage nach dem Thermosolieren von Rundstrickware aus texturiertem Polyester wird immer wieder gestellt. So weit zur Frage, warum wir gerade den Thermosolprozeß ausgewählt haben.

2. Was ist eigentlich Ablauf?

Unter Ablauf verstehen wir die Farbdifferenz über die Gewebebreite hinweg, zum Beispiel im Gewebe zwischen rechter oder linker Seite und der Mitte des Flächengebildes, wobei es gleichgültig ist, ob die Differenz zwischen rechter und linker Seite oder zwischen beiden Seiten und der Mitte besteht. Hierbei kann es sich sowohl um Differenzen der Farbtiefe als auch des Farbtones handeln.

Although dyeing according to the thermosol process has been practised for years and comprehensive further developments have taken place both machine-wise and in process technology, the problems arising in practice have caused this topic to be given renewed attention. This fact is also due to a variety of factors to be considered in thermosol dyeing.

One of the most important criteria in thermosol dyeing is still the achievement of a uniform dye-appearance. A fault that is recurring from time to time is a feature known as "selvedge staining" of more or less intense appearance of differences in colour-shade and colour-depth across the web. This fault can produce grave complaints depending on the intensity and the standards set by the textile firm and the consumer. The sources of faults are usually to be looked for in the sequence of the process itself.

More and more it is being said that technological variations, too, could cause a non-uniform dyeing of the material.

This paper attempts to illustrate this extremely complex problem in the individual stages of the production- and modification-process from a number of observations and tests.

Warum stellt nun dieser sogenannte Ablauf ein derartiges Problem dar, und warum soll dies insbesondere beim Thermosolprozeß gelten? Die Antwort hierzu ist wiederum in drei Punkten zu geben:

1. Obwohl auch bei anderen Färbverfahren und Artikeln, die nicht für die Thermosolfärbung geeignet sind, Farbläufe durchaus auftreten können (z. B. Jiggerfärbung durch Abkühlung der Kanten), erscheint der Thermosolprozeß auf Grund der Vielzahl der möglichen Einflußfaktoren und der Anzahl der Verfahrensstufen gegenüber diesem Fehler anfälliger zu sein.
2. Der Thermosolprozeß ist ein Verfahren für große Metragen, und bevor der Ablauffekt an der fertigen Ware festgestellt wird, können bereits größere Metragen mit diesem Fehler versehen sein. Da aber ein Thermosolprozeß nur dann wirtschaftlich ist, wenn mit ihm eben größere Metragen hergestellt werden, müssen im Betrieb ständig und in kurzen Intervallen Kontrollen durchgeführt werden, um diese in der Zwischenzeit mit dem eventuellen Fehler anfallenden Metragen so klein wie möglich zu halten.

Wie stellt man diesen Fehler fest? Nun, Sie alle wissen als Praktiker, daß es hierzu nur ein Mittel gibt, nämlich die sogenannte Vernähprobe, bei der die beiden Gewebekanten gegen die Mitte des Gewebes vernäht werden. Auf der Schautafel sind die Farbdifferenzen an der gesamten Warenfläche oft auch vom geschulten Färberauge nicht mit Sicherheit zu erkennen. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Ihnen zwei Beispiele für eine derartige Vernähtechnik. Es sind natürlich noch weitere Varianten und noch kritischere Vernähungen (z. B. noch häufigere Unterteilung der Gewebebreite) praktikabel.

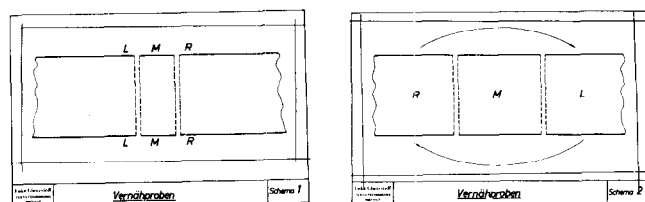


Abb. 1 und Abb. 2: Vernähproben

3. Hat man diese Sicherung in Form einer Produktionskontrolle nicht eingeschaltet, oder ist sie aus irgendwelchen Gründen nicht wirksam gewesen, so taucht der Fehler in der Konfektion auf bzw. wird erst am fertigkonfektionierten Kleidungsstück sichtbar. Abbildung 3 zeigt Ihnen, wie eine Gewebbahn beim Konfektionär aufgeteilt werden kann und wie die verschiedenen Punkte der Gewebbreite im fertigen Kleidungsstück aneinanderstoßen werden. Wir greifen hier auf eine Veröffentlichung unserer Herrn Ernst und Dehler aus dem Jahre 1970 zurück, bei der dies für Polyester/Zellwoll-Hosenstoffe schon einmal aufgezeichnet worden war.

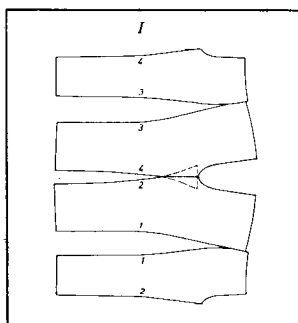


Abb. 3

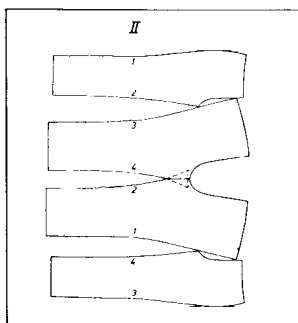


Abb. 4

Die Abbildungen 4, 5 und 6 zeigen weitere Möglichkeiten, wie man Hosenschnitte aus einer Gewebbahn heraus schneiden kann. Die Linien gleicher Zahlen werden in der Konfektion zusammengenäht. Sie sehen, daß bei der Möglichkeit I die Kanten mit den Zahlen 3 und 3, 1 und 1 zusammenstoßen. Sie stellen jeweils die beiden Außennähte der Hose dar. Die Kanten 4 und 4 ergeben dagegen die Nähte an der Innenseite, also die weniger sichtbare Schrittnaht.

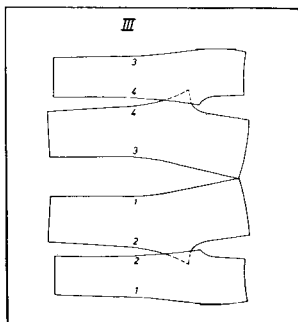


Abb. 5

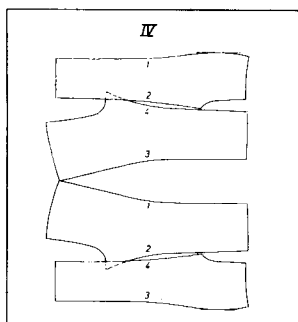


Abb. 6

Die Aufteilung I hätte den Vorteil, daß ein eventueller Ablauf sich hier am geringsten bemerkbar machen würde. Im Falle der Aufteilung III ist dies schon wesentlich kritischer, da die Außennähte von den Kanten 1 und 1 und 3 und 3 gebildet werden und somit eine Farbdifferenz zwischen Mitte und Kante eines Gewebes deutlicher hervortreten kann als im vorgenannten Fall. Das gleiche gilt für die Beispiele II und IV.

Wir möchten hieraus zwei wichtige **Schlusfolgerungen** ziehen.

1. Es ist nicht uninteressant, daß es zum Beispiel für eine Hosenware für den Konfektionär Schnittmöglichkeiten gibt, die es ihm erlauben, eine durch irgendwelche Einflüsse entstandene Ablaufware durch geeignete Schnittkombinationen mit möglichst geringem Schaden herzustellen. Sicherlich ist es richtig, daß auch der Konfektionär sich auf gewisse Schemata im Herstellungsprozeß seiner Kleidungsstücke eingearbeitet und rationell festgelegt hat. Sicherlich ist es auch so, daß beim Wechsel seiner Herstellungstechnik, das heißt seiner Schablonentechnik, wegen eines solchen Fehlers Umstellungen notwendig sind.

Wir möchten daher an dieser Stelle an die Damen und Herren der Konfektion den Apell richten, ob man es nicht

ermöglichen kann, bei der Auswahl des jeweils für den Konfektionsbetrieb optimalen Zuschneideschemas auch einen Gedanken darauf zu verwenden, daß dieses Schema im Falle gewisser färberischer Schwierigkeiten das Risiko so klein wie möglich gestaltet. Ein großabnehmender Konfektionär wird sicherlich von seinem Lieferanten gewisse Preiszugeständnisse erwarten. Er muß aber auch auf der anderen Seite wissen, daß der Veredler für den Färbeprozess dieser Flächengebilde möglichst ein optimal kostensparendes Verfahren benutzen muß. Dies ist nun einmal bei größeren Aufträgen der Thermosolprozeß. Hier würden also beide Teile, der Textilveredler wie der Konfektionär, sich bei der Verwendung des für einen solchen Prozeß gefahrlosesten Zuschneideschemas viel Ärger und Risiko auf beiden Seiten ersparen können.

2. Wenn man sich mit dem Problem des Ablaufes befassen will, so muß man sich, und dies ist der zweite Punkt der Schlußfolgerung, ein bestimmtes Wertungsschema über das Ausmaß des Ablaufes schaffen, damit man in den verschiedenen Verfahrensstufen beurteilen kann, ob die eine oder die andere Verfahrensvariation zu einer Verbesserung oder zu einer Verschlechterung des sogenannten Ablaufes führt und auch eine Aussage über die eventuell fehlerhafte Maschinenseite möglich ist. Da es hierzu keine klaren Maßzahlen oder DIN-Normen gibt und geben kann, haben wir uns, und das sei betont, behelfsmäßig eine gewisse interne Norm geschaffen.

Wir sind dabei von der Praxis ausgegangen, die ungünstigsten Zuschneidebedingungen des Konfektionärs im Hinblick auf den Ablauf als Basis zu nehmen. Wir denken hier zum Beispiel an die Abbildung 3, wo die Kante gegen die Mitte zu liegen kommt und lassen von jedem Versuchsgewebe den betreffenden sogenannten **Ablauf test** machen.

Zur Bewertung der Intensität des Ablaufes an diesen Streifen haben wir eine Benotungsskala von 1-5 eingeführt:

- 1 = Völlige Übereinstimmung
 - 2 = Differenz vom geschulten Auge zu erkennen
 - 3 = Differenz vom ungeschulten Auge zu erkennen
 - 4 = Beanstandungen mit Sicherheit
 - 5 = Vollkommen unbrauchbar
- Sowie Zwischenstufen

Die Note 1 repräsentiert völlige Übereinstimmung der beiden Teile - keinerlei coloristische Schwierigkeiten.

Bei der Note 2 sieht das geschulte Auge des Coloristen bereits einen geringen Ablauf, aber selbst dieser Colorist würde diese Hose noch kaufen.

Bei der Note 3 sieht auch das ungeübte Auge eine geringe Farbton- bzw. Tiefendifferenz, und es kann zu Beanstandungen kommen.

Bei der Note 4 kommt es bereits mit Sicherheit zu Beanstandungen.

Bei der Note 5 kann man fast schon von differential dyeing sprechen. Wir haben diese Note selten gefunden.

Zur feineren Abstufung wurden auch noch die Zwischenstufen bewertet, ähnlich der Echtheitskala, zum Beispiel 3 bis 4 und dergleichen.

Sie werden mir vorhalten, was diese sicherlich sehr praxisnah gedachten Zahlen und Noten 1 bis 5 auszusagen vermögen. Welchen reklamierenden Kunden kann man mit derartigen Begriffen überzeugen?

Bei dieser speziellen Frage muß ich den Zweiflern recht geben und kapitulieren. Die Überzeugungskraft solcher subjektiver Zahlen sind sehr vom objektiven Willen Ihres Gesprächspartners oder aber von der jeweiligen Marktlage abhängig. Vielleicht aber wird es möglich sein, mit fortschreitender Einführung und Entwicklung der objektiven Farbmesung solche Differenzen in Zahlen zu fassen und derartige Gespräche mit objektiven Zahlen über Farbdifferenzen führen zu können.

Wir sind uns dessen völlig bewußt, daß heute sicherlich noch nicht der Zeitpunkt ist, dieses Problem meßtechnisch als gelöst zu bezeichnen. Wir sind aber davon überzeugt, daß dies eine echte Aufgabe sein und, wenn auch vielleicht in langwieriger Arbeit, lösbar sein sollte. Beide Teile, der Rekl-

mierende und auch der Partner, werden sicherlich von der Objektivierung solcher Gespräche ihre Vorteile ziehen. Um allen Mißverständnissen vorzubeugen, sei aber auch noch einmal gesagt, daß das Färben von Flächengebilden heute immer noch eine Kunst ist, daß die Technik im Färberei- und Veredlungsgewerbe nun einmal ihre Grenzen hat und daß man gewisse Toleranzen zulassen muß. Dies ist nicht ein Unachtsam- oder Unaufmerksamsein des Färbers, sondern dies ist von seinen technischen und maschinellen Möglichkeiten her nun einmal gegeben. Daß diese Objektivierungsnotwendigkeit nicht eine hingeworfene Floskel ist, sondern ernste Wirklichkeit, sei Ihnen an einem kleinen Erlebnis des Vortragenden geschildert.

Mir wurde eines Tages ein Anorak auf den Tisch geschleudert, wie etwa ein Torero das rote Tuch seinem Stiere zeigt, bei dem sich bei der Mittelnaht des Rückens ein eklatanter indiskutabler Ablauf gebildet haben sollte. Der Himmel meinte es gnädig mit mir und ließ mich auf den Gedanken kommen, die Naht etwas näher zu untersuchen. Dabei konnte ich feststellen, daß es sich um eine eingenähte Falte der laufenden Gewebbahn handelte. Die Punkte, die an der Naht zusammengeknüpft waren, befanden sich in der laufenden Gewebbahn etwa 5 bis 6 cm auseinander. Die Bescheidenheit unseres Hauses ließ mich bei der Erwiderung nicht wie einen angestochenen Stier brüllen.

Wenn Sie wollen, können Sie aus dieser kleinen Episode zwei Dinge herauslesen: Das eine, daß die jeweilige Marktlage bei solchen Gesprächen eine oft nicht unbedeutende Rolle spielt, das zweite ist eine Tatsache, auf die ich ausdrücklich hinweisen möchte, nämlich die, daß man, wenn man eine Weile entwicklungs- oder reklamationstechnisch mit dem Ablauf zu tun gehabt hat, auch dort einen Ablauf sieht, wo gar keiner vorhanden ist. Hier werden uns nur Maßzahlen helfen. Das menschliche Auge ist eben menschlich und ermüdet, wenn es lange Zeit immer die gleichen Differenzen sieht bzw. teilweise sehen soll. Hier überlagert sich objektives und subjektives Sehen und Denken.

Welcher Art können nun die Ursachen für einen solchen Ablauf sein, von dem wir annehmen wollen, daß er nun wirklich vorhanden ist? Ein Fehlerschema, wie wir es glauben in allen unseren Versuchen festgestellt zu haben, würde folgendermaßen aussehen:

- 1. Rohgewebe Dichten- und Dickenunterschiede, Saugfähigkeit
- 2. Vorbehandlung Temperatur- und Konzentrationsgefälle, Intensität der Flottenumwälzung, Spannungs- und Abquetschdifferenzen
- 3. Trocknen Ungleiche Trocknung und Abkühlung
- 4. Foulard Abquetscheffekt ungleichmäßig, ungeeigneter Foulard, Entmischungen, einseitige Nachsatzverteilung
- 5. Farbstoffe und Hilfsmittel Nichtübereinstimmung in der Migration, Teilchengröße; ungeeignete Klotzhilfsmittel; Diffusionscharakteristika nicht optimal
- 6. IR-Schacht und Hotflue Temperatur- und Belüftungsdifferenz; einseitige Kühlung
- 7. Fixieraggregat Temperatur- und Belüftungsdifferenzen

- Da kann einmal die Fehlerquelle technologischer Art sein, das heißt, im Zustand des Gewebes.
- Es kann aber zum anderen die Vorbehandlung und im Zusammenhang damit stehend, eine ungleichmäßige Saugfähigkeit des Gewebes über die gesamte Warenbreite verantwortlich sein. Die gleichmäßige Konditionierung vor dem Foulardprozeß ist ebenfalls von Wichtigkeit.
- Drittens kann der Thermosolprozeß selbst, der Foulard, der Infrarotschacht, die Hotflue und der Spannrahmen die Ursache für den Ablauf sein.
- Viertens können die Zusammensetzungen der Farbflotte, das heißt die Farbstoff- und die Klotzhilfsmittelauswahl einen Einfluß ausüben.

Doch wir wollen der Reihe nach gehen.

Welchen Einfluß hat der Zustand des Gewebes?

Es ist durchaus vorstellbar, daß Unterschiede in der Gewebedichte und somit der Gewebedicke sowie Spannungsdifferenzen

den die Gleichmäßigkeit des Saug- und Netzvermögens beeinträchtigen können. Ebenso können Differenzen im Gewebe auch zum Beispiel beim Trocknen der geklotzten Ware in der entscheidenden Phase zu unterschiedlich schnellem Antrocknen führen. Die Einflüsse der Rohwarenbeschaffenheit werden vor allem dann immer wieder in Betracht gezogen, wenn in der Ausrüstung der Fehler nicht auf Anhieb gefunden werden kann.

Wir haben einmal versucht, eventuell in Frage kommende Fehler in ein Diolen®/Zellwollgewebe 70/30% einzuarbeiten, und zwar nach folgendem Schema:

A) Schlichterei

- 1. normale Verarbeitung
- 2. unterschiedliche Zugbeanspruchung am Kettbaum
- 3. unterschiedlicher Abquetscheffekt
- 4. unterschiedliche Temperaturverteilung über die Breite der Fadenschar beim Trocknen

B) Weberei

- 5. mehr oder weniger starke Umlenkung der Kette durch den Streichbaum
- 6. Verstellung des Faches
- 7. Kettbaumlagerung an einer Seite gelockert

Die Auswertung der gemeinsam thermosolgefärbten Versuchsgewebe auf einer nach vorheriger Feststellung mit guten Ergebnissen arbeitenden Anlage erbrachte die Werte in Tabelle 1.

Tabelle 1: Einfluß unterschiedlicher Bedingungen in Schlichterei und Weberei auf Farbgleichmäßigkeit über die Gewebebreite

Bedingungen	Kante	
	links	rechts
1	1-2	1-2
2	1-2	2-3
3	1-2	2-3
4	1-2	1-2
5	1-2	2-3
6	2-3	3
7	2	2

Die Auswertung dieses Versuches zeigt, daß in der Tat Faktoren bei der Gewebherstellung Einflüsse ausüben können. Wir hatten jedoch auf Grund der extrem unterschiedlichen Beanspruchung eine noch etwas stärkere Auswirkung erwartet. Durch eine sachgemäße und intensive Vorbehandlung, die vor allem eine gleichmäßige Entspannung der Gewebe beinhalten soll, werden offensichtlich die in der normalen Produktion oft unvermeidbaren Differenzen weitgehend eliminiert bzw. abgemildert.

Es erscheint selbstverständlich, wenn wir festhalten, daß die Vorbehandlung, darunter verstehen wir das Sengen, das Entschlichten, das Waschen, das Mercerisieren und dergleichen, einen Einfluß auf eine spätere Thermosolierung ausübt. Es ist unmöglich, hier Patentrezepte zu geben und zu sagen, bei dieser Sengweise oder bei jenem Entschlichtungshilfsmittel oder bei jenem Warenlauf auf der Mercerisiermaschine wird es keinen Ablauf geben. Vielmehr ist es notwendig, daß man den Einfluß der Vorbehandlung vor dem Thermosolieren, zum Beispiel durch die Überprüfung der Netzfähigkeit über die gesamte Warenbreite, kontrolliert, denn letzten Endes hat der gesamte Vorbehandlungsprozeß einen wesentlichen Einfluß auf diese Netzfähigkeit und damit auf die Flottenaufnahme und somit auf die Farbtiefe oder den Farbton des Gewebes.

Nun werden Sie sehr berechtigt sagen, daß sich die Vorbehandlung ja in mehrere Teilschritte untergliedert und daß man selbst bei Verdacht auf eine Ablaufursache in einem dieser Prozesse ja nicht wisse, welchen Prozeß man speziell unter die Lupe nehmen müsse.

Hier hat sich immer wieder die Methode bewährt, nach jedem Veredlungsteilschritt zwei Abschnitte über die gesamte

Gewebebreite zu entnehmen (Abb. 7). Den einen Abschnitt dreht man um 90° und den anderen um 180° und näht ihn wieder an das Gewebe an. Hierbei ist es wichtig, daß durch entsprechende Markierungen der ursprüngliche Lauf des Gewebes fixiert wird. Auf diese Art und Weise kann man sehr genau feststellen, von welcher Behandlung an der sogenannte Ablauf gewebezogen ist, das heißt, ab wann – unabhängig von der Maschine – das Gewebe den Ablauf beinhaltet. Mit anderen Worten bedeutet das, daß auch das um 90° gedrehte Gewebe einen Ablauf aufweist, der aber in der ursprünglichen Warenrichtung verläuft, also nicht von der Kante zur Mitte, sondern innerhalb des Kontrollabschnittes vom Anfang bis zum Ende in dieser neuen Geweberichtung.

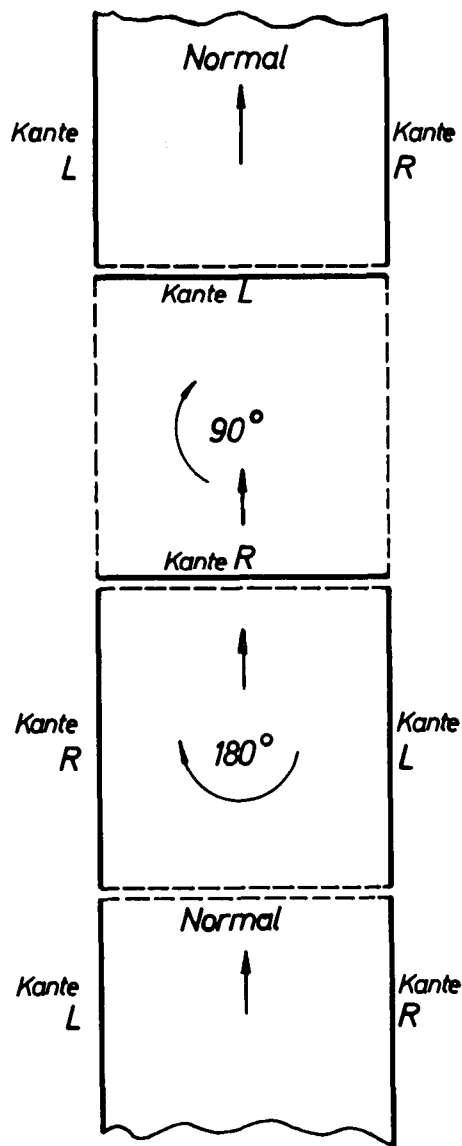


Abb. 7: Gewebetest

Damit wird klar, daß an diesem Gewebeteil erstmalig nicht der Prozeß, sondern das Gewebe den Ablauf beinhaltet. Bei der Beurteilung der 90°-Vernähung sollte man sich jedoch nicht durch die Nahtbildung an der Gewebekante täuschen lassen.

Durch ein systematisches Vorgehen nach dieser Methode über die Prozeßstufen hinweg läßt sich nicht nur die Maschine, sondern auch die Maschinenseite einkreisen.

Wir haben die Fehlermöglichkeit in der Vorbehandlung nicht etwa der Vollständigkeit halber erwähnt, sondern müssen darauf hinweisen, daß wir bei unseren Versuchsreihen in einem Fall ganz klar die Ursache für den Ablauf in der Vorbehandlung nachweisen konnten. Hierbei erwies sich die eingesetzte Waschmaschine mit ihrer Flottenumwälzung als un-

geeignet und über die gesamte Warenbreite nicht intensiv genug. Es muß ausdrücklich gesagt werden, nicht etwa nicht gleichmäßig genug, sondern nicht intensiv genug, das heißt, die Seitenteile, die spültechnisch günstiger lagen, wurden anders behandelt als die Mittelteile des Gewebeabschnitts.

Abbildung 8 zeigt der besseren Erläuterung wegen die einzelnen Verfahrensstufen des eigentlichen Thermosolprozesses. Ich glaube, daß es nicht notwendig ist, einem Fachpublikum zu erklären, daß ein unterschiedlicher Abquetscheffekt des Foulders von rechts nach links oder daß eine ungleichmäßige Wirkungsweise des Infrarotschichtes oder eine ungleichmäßige Belüftung der Hotflue oder daß die seitenungleiche Temperatureinstellung eines Spannrahmens für Farbdifferenzen verantwortlich gemacht werden kann. Alle vier Fälle haben wir mehr als einmal für den Ablauf verantwortlich machen müssen, und wir haben manchen Spannrahmen in der Praxis gefunden, der über Breite und Länge nicht die Temperaturen aufwies, die er dem Verfahren und den Meßinstrumenten nach hätte haben sollen.

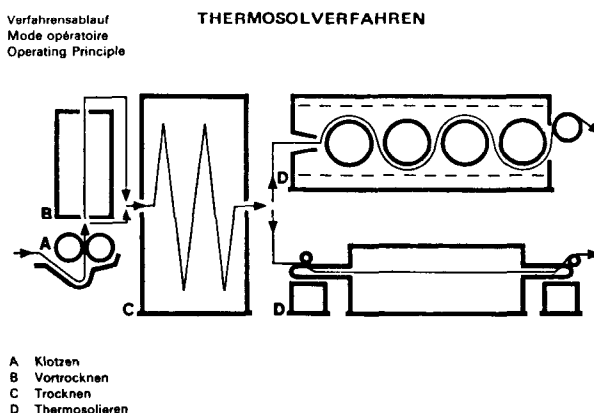


Abb. 8

Ich glaube aber nicht, daß es die Aufgabe der Chemiefaserhersteller ist, einen Meßstrupp auszurüsten, der die einzelnen Spannrahmen, insbesondere Thermosolierspannrahmen, durchzumessen hat. Es wäre allerdings ein hervorragender Service von seiten der Hersteller solcher Maschinen, wenn sie von Zeit zu Zeit ihre Spannrahmen bei ihren Kunden vermessen und eventuell korrigieren würden.

Daß während des Produzierens von Thermosolgeweben oder beim Thermofixieren von Flächengebilden allmählich im Laufe von Monaten die Gleichmäßigkeit von Seite zu Seite und von Kammer zu Kammer abnimmt, ist doch selbstverständlich. Dies geschieht bei jeder Maschine. Letztlich fahren Sie auch Ihren PKW hin und wieder zur Inspektion und lassen überprüfen, ob das oder jenes noch stimmt, oder sehen bei der Tankstelle nach Ihren Reifen, ob diese hinten und vorn noch den richtigen Druck besitzen. Diese Sorgfalt sollten Sie und die Hersteller der Spannrahmen oder anderer Fixieraggregate aber auch für ein so wichtiges Instrument walten lassen. Denn letztlich ist diese Maschine eine der zentralsten eines Textilveredlungsbetriebes, der sich auf das Arbeiten mit Chemiefasern eingestellt hat. Wir haben Temperaturdifferenzen von weit mehr als 20° C von Seite zu Seite in einer Sektion eines Spannrahmens gefunden, daß damit ein optimaler Thermosolierereffekt in Frage gestellt wird, wird niemanden überraschen. Wir sind gerne bereit, diejenigen Firmen beratend zu unterstützen, die mit solchen Service-Leistungen beginnen wollen.

Vielleicht werden Sie gegenüber der Feststellung etwas skeptischer sein, daß die Zusammensetzung der Farbflotte, das heißt, wie ich vorhin ausführte, die Farbstoffkombination und die eingesetzten Hilfsmittel, insbesondere im Zusammenhang mit Vorgängen beim Trocknen der geklotzten Ware, von erheblicher Bedeutung sei. Auch hier muß ich auf die Arbeiten unserer Mitarbeiter Ernst und Dehler verweisen, die in umfangreichen Versuchen festgestellt haben, daß gerade die Führung des Trockenprozesses und somit die Verteilung der Farbstoffteilchen der Einzelfarbstoffe einer Kombination mitentscheidend für den Warenausfall sind. Die Tatsache, daß hierüber zahlreiche Publikationen vorliegen, beweist, daß

diesem Umstand eine entsprechende Bedeutung zugemessen wird. Anhand der Abbildung 9 sei das kurz demonstriert.

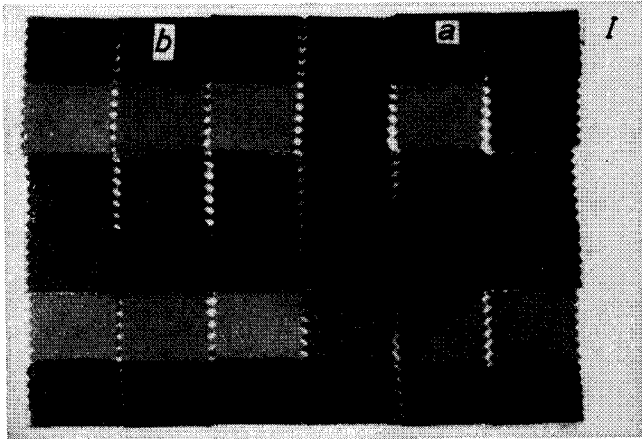


Abb. 9

In einer sogenannten Sandwich-Methode soll in übertriebenem Maße dargestellt werden, wie sich die unterschiedliche Migration der Einzelfarbstoffe in Abhängigkeit von den Klotzhilfsmitteln auswirken kann. Ein Gewebestreifen wurde auf einem Foulard mit der betreffenden Farbstoffkombination geklotzt. Anschließend wurden diese Streifen geteilt und in Sandwich-Form aufeinandergelegt genäht, so daß bei der anschließenden Trocknung außen die Gewebeteile oben und unten antrocknen, während der Sandwich im Inneren noch feucht bleibt.

Die Abbildung 10 zeigt zwei Farbstoffkombinationen a) und b) nach dem jeweiligen Vortrocknen. Dies würde also ungefähr einer Infrarot-Behandlung gleichen. In jedem Fall tritt eine deutliche Wanderung bei den beiden äußeren Gewebeteilen an die jeweils trockenere Gewebeoberfläche ein. Im Gegensatz dazu bleibt das Gewebe im Inneren des Sandwich relativ gleichmäßig.

Die Abbildung 11 zeigt die gleiche Anordnung nach dem Fertigtrocknen. Die Farbtöne der Proben haben sich geändert, die Differenzen sind geblieben.

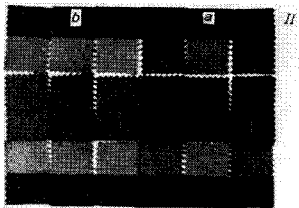


Abb. 10

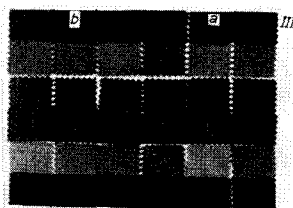


Abb. 11

Abbildung 12 zeigt das gleiche nach dem Thermosolieren, das heißt, eine enorme Farbdifferenz zwischen Innenseite und Außenseite ist übrig geblieben.

Beim Herauslösen der Polyesterskelette (Abb. 13) wird demonstriert, wie diese Unterschiede in die endgültige Nuance mitübernommen werden, das heißt, daß die beim Vortrocknen entstandenen Differenzen nach der Thermosolierung noch sichtbar sind. Weiterhin zeigt es, daß die Farbstoffkombination unterschiedlich auf die jeweils eingesetzten Klotzhilfsmittel reagieren.

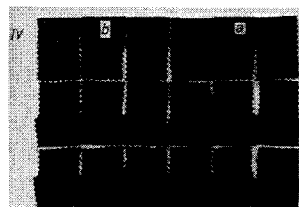


Abb. 12

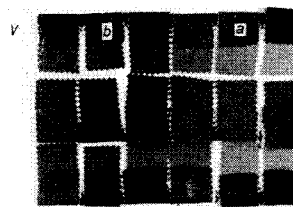


Abb. 13

Während im Falle der letzten Abbildung, das heißt also der Polyesterskelette die Kombination a) recht unterschiedlich auf die eingesetzten Hilfsmittel reagierte, scheint die Kombination b) auf diese hier verwendeten Klotzhilfsmittel relativ gering anzusprechen. Andererseits ist aber die Kombination a) in ihrem Migrierverhalten thermisch unabhängiger als die Kombination b). Von ebensolcher Wichtigkeit ist selbstverständlich die Auswahl der Farbstoffe nach ihrem Diffusionsverhalten.

Zusammenfassend ist hierzu zu sagen, daß man sich, bevor man eine Thermosolrezeptur ausstellt, die von den jeweiligen Farbenfabriken erstellten Unterlagen sehr genau durchsehen soll und nach Möglichkeit auch ein ausführliches Gespräch mit den dort vorhandenen Experten führen sollte, damit derartige Fehler tunlichst vermieden werden. Wir sind überzeugt davon, daß gerade diese Probleme von den einschlägigen Farbenfabriken gründlich untersucht worden sind und daß die vielen Unterlagen, die über Thermosoliercharakteristika, Fixierkurven usw. erstellt wurden, hier einen deutlichen Anhaltspunkt geben, was man jeweils optimal kombinieren kann.

Warum referiert nun gerade ein Chemiefaserhersteller über einen Prozeß, bei dem eigentlich eher der Maschinenhersteller, der Farbstoffhersteller oder der Veredler am Zuge wäre? Die Beantwortung ist sehr einfach.

Im Zuge unserer Arbeiten über Fehlermöglichkeiten beim Thermosolierprozeß für Chemiefasermischungen haben wir uns u. a. auch die Frage vorgelegt, inwieweit die Chemiefaser als solche für einen Ablauf verantwortlich sein könnte. Sicherlich wären wir als Chemiefaserhersteller unglauwbüdig, wenn wir behaupteten, daß bei uns keine Abweichungen innerhalb der Farbaffinität, innerhalb der Dehnung, der Reißfestigkeit, Lösungsviskosität usw. im Zuge der Herstellung von Tausenden von Tonnen Synthesefasern möglich seien. Natürlich sind auch in unseren Betrieben Menschen tätig, und folglich können Fehler anfallen. Auch in unseren Betrieben hat die Automation zugenommen, und wie Sie alle aus eigener Erfahrung wissen, nimmt damit auch die Fehlermöglichkeit nicht immer ab.

Was kann eigentlich von seiten des Chemiefaserherstellers für einen Ablauf verantwortlich sein? Welche Variation kann überhaupt ein Chemiefaserhersteller bringen?

Da ist an erster Stelle einmal die Affinität zu nennen. Sicherlich kann die Affinität einer gewissen Schwankung unterworfen sein. Ich glaube, das brauche ich nicht näher zu erläutern. Wir haben jedoch den Versuch unternommen, einmal bewußt hervorgerufene oder vorhandene Affinitätsdifferenzen im Zuge eines Thermosolprozesses zu vergleichmäßigen.

Abbildung 14 zeigt Ihnen eine sogenannte Deep-Type und eine Normaltype, die sowohl nach der Auszieh- wie auch nach der Thermosolmethode behandelt wurden. Deutlich ist demonstriert, daß der Thermosolprozeß eine enorme Affinitätsdifferenz auszugleichen vermag. Dies entspricht auch der logischen Überlegung, denn letzten Endes wird der Raumeinheit, solange der Flottenaufnahmeeffekt und der Abquetscheffekt gleichmäßig sind, die gleiche Farbstoffmenge angeboten. Da der eigentliche Thermosolier- und damit Diffusionsprozeß der

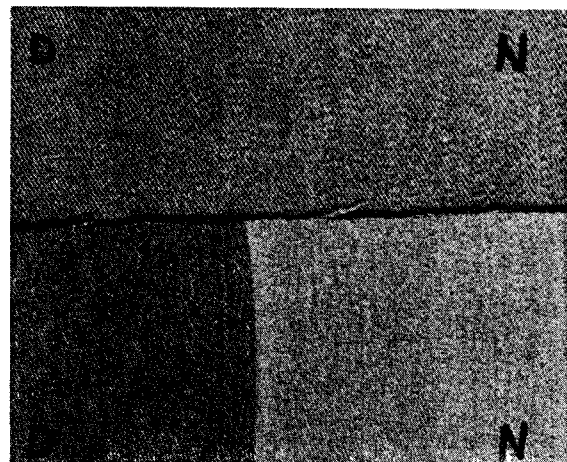


Abb. 14

Farbstoffe in die Faser hinein im trockenen Zustand stattfindet, ist eine Migration von Farbstoffteilchen von weniger affinen zum affinen Material hin unmöglich. Im Gegensatz dazu machen wir uns die Migrationsmöglichkeit im nassen Zustand beim kontinuierlichen Färben von differential dyeing-Teppichen zunutze.

Damit wird klar gesagt, daß Affinitätsdifferenzen, die möglicherweise in der Faser vorhanden waren, im Zuge eines Thermosolierprozesses ohne Wirkung auf das Uni-Bild bleiben. Es ist in der Vergangenheit mehrfach bewiesen worden, daß auch sogenannte Unverstreckte, das sind Fasertrümmen, mit wesentlich höherer Affinität als die normale Faser während des Thermosolierprozesses zu keinerlei Störung des Uni-Farbtönen führen. In diesem Färbeprozess werden Affinitätsdifferenzen eben bis zum 10fachen ausgeglichen. Dies ist eine der ganz starken Seiten dieses Färbeprozesses überhaupt. Sind jedoch Mischungsdifferenzen vorhanden, so können aus den unterschiedlichen Anteilen an saugfähigeren Zellulosefasern abgegrenzte Differenzen resultieren.

Weiters kann die Überlegung aufkommen, daß von seiten der Chemiefaserhersteller – durch welche Maßnahmen auch immer – gewisse Schrumpfunter-schiede auftauchen können (Abb. 15). Hierzu muß zunächst einmal von der Logik her folgendes gesagt werden: Die Faser, die mit einem vielleicht etwas anderen Schrumpfeffekt aus der Spinn-düse über die späteren Verstreckungselemente käme, weiß ja in diesem Zustand noch nicht, ob sie später auf der rechten oder auf der linken Seite eines Gewebes zu liegen kommt. Selbst wenn gewisse Schwankungen des Schrumpfes eintreten sollten, werden die Fasern während des mechanischen Spinnprozesses ja so durcheinandergemischt, daß keine Differenzen mehr vorhanden sein können.

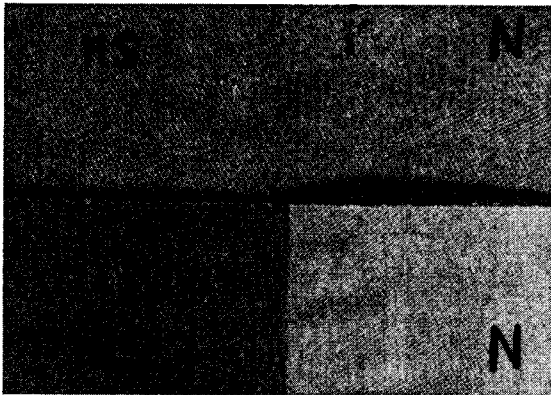


Abb. 15

Wir haben aber auch dies untersucht und Gewebe hergestellt, in denen jeweils eine höher und eine geringer schrumpfende Type enthalten war. Das Ergebnis zeigte eindeutig, daß im Hinblick auf Farbtiefe und Farbton keine Veränderungen im Rahmen des Thermosolierprozesses aufgetreten waren. Wir betonen ausdrücklich, daß keine Differenzen des Farbtones und der Farbtiefe eingetreten sind. Dies deshalb, weil selbstverständlich auch durch den Thermosolierereffekt gewisse Spannungsdifferenzen nicht ausgeglichen werden können.

Es handelte sich in den vorliegenden Versuchen aber um eine bewußt in ihrem Schrumpfverhalten völlig abweichende handelsübliche Type. Wenn in einem Gewebe einmal derartige Differenzen nebeneinander im Schrumpf auftauchen sollten, so kann es sich nur um eine Typenverwechslung handeln, denn dann sind es ja einzelne Garne mit unterschiedlichem Schrumpf, die da auftauchen. Schrumpfdifferenzen zwischen 4% auf der einen und 20% Heißluftschumpf auf der anderen Seite sind keine Produktionsdifferenzen, sondern diese sind nur möglich – ich hoffe, das wird man uns glauben –, wenn man die Produktionsmaschinen bewußt darauf einstellt. Versehen sind hier nicht möglich!

Was kann noch an technologischen Faserdifferenzen bei der Produktion im Chemiefaserwerk passieren?

Hier sei einmal das Stichwort **Avivage** genannt. Für viele der Weiterverarbeiter von Chemiefasern ein Zauberwort, wenn

es darum geht, etwas zu erklären, für was man glaubt, eine Ursache außerhalb des eigenen Betriebes finden zu müssen. Die Avivage ist an allem schuld, könnte man fast einen modernen technischen Filmtitel nennen. Häufig wird sie aber für Dinge verantwortlich gemacht, die man ihr wirklich nicht mehr in die Schuhe schieben kann. Sehen wir aber nun auch diesem Argument in die Augen und versuchen zu klären, was geschieht, wenn vom Chemiefaserhersteller einmal unterschiedliche Mengen von Avivagen aufgebracht worden sein sollen. Hierzu haben wir ein Gewebe erstellt, bei dem die an den Kanten des Gewebes vorhandenen Kettfäden mit Fasern versehen sind, die einen bewußt höheren Avivageauftrag besitzen.

Abbildung 16 zeigt Ihnen einen derartigen Gewebeschnitt nach optimaler Vorbehandlung und Thermosolierung. Hier sehen Sie keinerlei Ablaftendenzen. Dies ist auch wiederum völlig logisch, denn bei einer guten und damit optimalen Vorbehandlung werden die Avivagen ausgewaschen. Von seiten der Chemiefaserindustrie sind alle Avivagen so aufgebaut, daß sie bei der ersten Berührung mit Wasser möglichst optimal dispergieren und emulgieren. Wir haben prinzipiell überall entsprechende oberflächenaktive Mittel eingebaut, da wir ja wissen, daß in den uns nachgeschalteten Betrieben diese Avivagen entfernt werden müssen. Ganz ohne diese Avivagen können aber weder wir noch die uns direkt nachfolgenden Betriebe leben, da zur Verarbeitung auf den Leit- und Gleitorganen Avivagen vorhanden sein müssen. Sollte allerdings durch eine unsachgemäße Vorbehandlung der Avivageanteil noch nicht ausreichend entfernt worden sein, so kann natürlich bei dem ersten thermischen Prozeß der Restbestand der Avivage auf der Faser festbrennen und so zu einer unterschiedlichen Flottenaufnahme des Gewebes am Foulard führen. Dies stellt aber keine unterschiedliche Affinität der Chemiefaser dar. Es handelt sich in einem solchen Fall vielmehr darum, daß an den Stellen, an denen nach dem Thermosolieren ein anderer Farbton vorhanden ist, beim Klotzen eine größere Flottenmenge aufgenommen wurde, das heißt, daß die Saugfähigkeit über die Gewebebreite unterschiedlich gewählt wurde. Dies ist aber nun einmal ein Fehler, für den man den Chemiefaserhersteller wirklich nicht verantwortlich machen sollte.

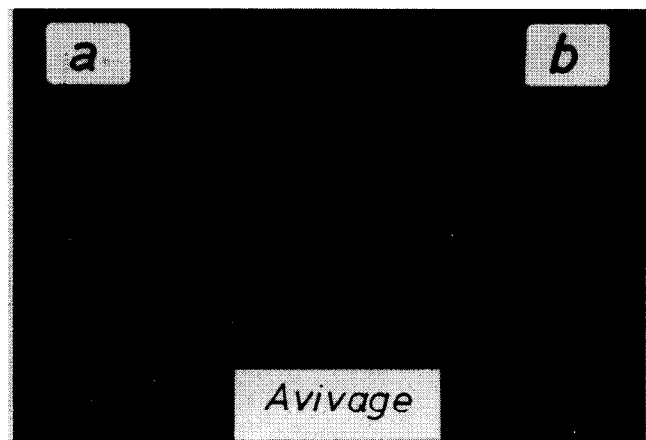


Abb. 16

Wie steht es nun mit Fehlern, die in den uns nachgeschalteten Stufen, zum Beispiel in der Spinnerei, passieren können?

Hier kann es zu Nummernschwankungen, zu Drehungsschwankungen, zu Mischungsschwankungen kommen. Mit Sicherheit werden sich diese Fehler aber nicht als Ablauf, sondern höchstens als Streifen in der Kette oder Banden im Schuß auswirken. Dies hat dann aber wiederum nichts mit der Affinität, sondern vielmehr mit der Optik zu tun, denn Drehungsdifferenzen und Nummern-differenzen ändern die Optik eines jeden Flächengebildes.

Als nächstes kann die Frage auftauchen, welchen Einfluß eine unterschiedliche Schlichtung oder eine Spannungsdifferenz beim Spulen haben kann.

Dies haben wir untersucht und dabei festgestellt, daß die Spannungsdifferenzen beim Spulen Streifen oder Banden ergeben und daß Schlichtedifferenzen bei optimalen Vorbehandlungen eliminiert werden sollten. Falls dies nicht der Fall ist, resultieren Streifen, die wir nicht als typischen Ablauf ansehen können.

Nicht unerwähnt soll aber bleiben, daß man einen ersten Ansatz für den sogenannten Ablauf bei sehr unsachgemäßer Arbeit in der Weberei erzielen kann. Dies nämlich dann, wenn durch zu starke Spannung über den Breithalter eine unterschiedliche Verdichtung des Gewebes an den Kanten und in der Mitte des Flächengebildes stattfindet. Hierdurch kann im späteren Verlauf der Veredlung ein scheinbarer Ablauf hervorgerufen werden, der aber wiederum nichts mit Affinität oder ähnlichen Dingen zu tun hat, sondern vielmehr entweder auf einer reinen Oberflächenoptik beruht, das heißt, weil die Fadenstellungen an den Kanten und in der Mitte unterschiedlich sind, oder aber daß beim Abquetschen auf dem Foulard die Kante und die Mitte ungleiche Flottenaufnahmen besitzen. Diese Art des Ablaufes ist äußerst selten, soll aber der Vollständigkeit halber erwähnt sein. Sie ist prüfungstechnisch am schnellsten zu erkennen, da ja die Differenzen in der Fadenstellung durch Zahlen klar erfassbar sind.

Wenn wir das Geschilderte noch einmal zusammenfassen, so muß folgendes festgestellt werden:

1. Der Chemiefaserhersteller ist für den Ablauf weder von seiten der Affinität noch vom unterschiedlichen Schrumpf oder von der Avivage her verantwortlich.
2. Der Spinner kann wohl Streifen und Banden, aber — nach unserer bisherigen Kenntnis — kaum einen Ablauf verursachen. Der Weber könnte im Falle unsachgemäßen Arbeitens als erster eine gewisse Voraussetzung dafür schaffen, was später als Ablauf gewertet werden könnte.
3. Während des Veredlungsprozesses können verschiedene Stufen und Einflüsse für die Entstehung des Ablaufs verantwortlich sein. Voraussetzung für Gegenmaßnahmen ist eine optimale Vorbehandlung, die sich ihrerseits in einem gleichmäßigen Saugvermögen über die gesamte Warenbreite repräsentiert.
Weiters sollte insbesondere der Abquetscheffekt am Foulard in laufenden Rhythmen Prüfungen unterzogen werden. Auch die Wirkung des Vortrockenschachtes und die Trocknung selbst müssen gleichmäßig sein, und das Thermofixieraggregat soll stets auf seine Temperaturgleichmäßigkeit in gewissen Zeitabständen überprüft werden. Dies deshalb, da hier immer wieder eine der größten Fehlerursachen festgestellt werden muß.
4. Und schließlich ist es erforderlich, daß die jeweils eingesetzten Farbstoff- und Hilfsmittelkombinationen optimal ausgewählt werden.
5. An den Konfektionär soll an dieser Stelle der dringende Appell gerichtet werden, Zuschneideschemata zu wählen, die das sogenannte Ablaufrisiko vermindern helfen.

Diese letzte Bitte stelle ich insbesondere deshalb, weil es in einem solchen Referat einfach ist, festzuhalten, an welchen Stellen ein Ablauf verursacht werden kann und was wirklich nicht für den Ablauf verantwortlich ist. Es ist aber ungeheuer schwierig, einen bereits aufgetretenen Ablauf richtig zu analysieren und vor allem schnellstens abzustellen, da selten eine Ursache allein verantwortlich ist. Hier könnte der Konfektionär, zum Beispiel im Falle einer Hosenware, dazu beitragen, daß es nicht gleich zu Produktionsstillständen oder ähnlichem kommen muß.

Die Tatsache, daß große Ablaufreklamationen relativ selten sind, zeigt, daß alle Beteiligten sich sehr viel mit diesem Problem beschäftigt haben und daraus gelernt haben. Das Problem ist und bleibt komplex und verdient vertrauensvolle Zusammenarbeit aller Beteiligten.

Wir würden uns freuen, wenn die eine oder andere Beobachtung, Anregung oder Bitte von uns Ihnen einen Hinweis für die eigenen Arbeiten bieten könnte.

Diskussion

Köb: Zu dieser aus langer Erfahrung gesammelten Übersicht zum Problem „Ablauf bei Thermosolfärbung“ gibt es sicher noch eine Menge von Details, die nun in der Diskussion angesprochen werden können.

Rhoner: Sie haben die farbmeßtechnische Bearbeitung des Problems als sehr problematisch hingestellt. Sind die Schwierigkeiten meßtechnischer Natur, oder ist es eher die Korrelation zwischen Meßtechnik und visueller Beurteilung?

Kratzsch: Bisher war es unserer Meinung nach die mangelnde Korrelation zwischen dem, was das subjektive Auge sah, und dem, was an Meßwerten zur Verfügung stand. Ich habe es mit Absicht provozierend gesagt, weil ich von Ihnen, Herr Rhoner, große Anstrengungen erwartete.

Rhoner: Ich bin der Meinung, daß gerade dieses Problem ideale Voraussetzungen bietet, um es meßtechnisch zu verfolgen, und es wäre sehr schön, wenn wir diese Ergebnisse auch objektivieren könnten.

Turner: Es ist für mich beruhigend, daß sich auch andere Leute einmal mit Problemen auseinandersetzen, die sie im Grunde gar nichts angehen — Sie sind hier in guter Gesellschaft. Zu dem Thema, das Herr Rhoner angeschnitten hat, möchte ich sagen, daß gerade dieses Problem wirklich nach Farbmessung schreit.

Ich kann auch sagen, daß wir in unseren Labors vielleicht schon Tausende solcher Messungen durchgeführt haben. Wenn Sie den Aufwand für die Nähproben ansehen und die Fehler, die bei den Nähproben gemacht werden, dann sind die Schwierigkeiten, die bei der Farbmessung auftreten, meiner Ansicht nach wirklich als gering einzuschätzen.

Kratzsch: Ihre letzte Meinung teile ich völlig. Zum Ersten möchte ich allerdings bemerken: Mit der Farbmessung beschäftige ich mich nicht, weil ich mich nicht mit etwas befassen möchte, von dem ich nichts verstehe. Für Ihre Bemerkung zum Ablauf als solchen bin ich Ihnen ausgesprochen dankbar, daß das in die Annalen der „Lenzinger Berichte“ hineinkommt. Denn leider gibt es Kollegen, die der Meinung sind, daß wir, die Chemiefaserhersteller, auch etwas mit dem Ablauf zu tun hätten. Ich bin Ihnen daher für diesen Beitrag ausgesprochen dankbar.

Maechler: Sie haben von der Wichtigkeit der Überprüfung der Temperatur auf dem Fixieraggregat gesprochen. Können Sie nähere Angaben machen, wie Sie vorgehen, wenn Sie einen Fixierrahmen vermessen?

Kratzsch: Meßtechnische Einzelheiten kann ich Ihnen nicht angeben, denn das ist nicht mein Sachgebiet, und ich möchte nicht von etwas sprechen, von dem ich nichts verstehe. Wir haben zu diesem Zweck einen kleinen Meßtrupp unserer physikalischen Abteilung zusammengestellt, der diese Spannrahmen vermessen hat. Wir sind gerne bereit, Ihnen alle Unterlagen über die Durchmessung der einzelnen Felder zur Verfügung zu stellen. Wir haben im Rahmen eines Streitgesprächs mit einer Maschinenfabrik abschließend eine recht gute Übereinstimmung erzielt. Ich glaube schon, daß es durchaus möglich ist, dieses Problem meßtechnisch genau zu verfolgen, und wir schicken Ihnen gerne die Unterlagen über diese Messungen zu.

Köb: Das Problem des Sichtbarwerdens von Absätzen und daß die Winkel, unter denen zwei Zuschnitte, die nicht fadengerade verlaufen, zusammenstoßen, wesentlich sind, hat ja Herr Dr. Kratzsch schon angeschnitten.

Wir haben auch an Faservliesen eine kleine Überraschung erlebt. Zwar wurden dabei (meßtechnisch mit dem Elrepho gemessen) keine Unterschiede verzeichnet, aber bei der Betrachtung bemerkten wir doch Differenzen. Es stellte sich dann heraus, daß bei den Faservliesen nicht nur der Winkel, unter dem man sie aufstellt, sondern auch der Winkel der Betrachtung von der Laufrichtung, in der sie hergestellt waren, ganz entscheidend abhing. Man kann bei geeigneter Anordnung somit direkt ein Würfelmuster erzielen. Wenn dies nun aber schon bei einem Vlies auftritt, so muß das erst recht bei einem Stoff, der beispielsweise in einer Körperbindung gewebt ist, ein Muster ergeben. Wenn man beim Auflegen nicht dieselbe Arbeitsrichtung und nicht den gleichen Winkel einhält, dann ist von einem gleichen Farbton bei der Betrachtung überhaupt nichts mehr zu sehen.

Es kommen schon Fälle vor, bei denen das Instrument ganz richtig mißt, daß kein Ablauf vorhanden ist, und bei Betrachtung mit dem Auge erscheinen aneinandergenähte Stoffbahnen, die nicht fadengerade bzw. in gleicher Laufrichtung, wie sie produziert wurden, verarbeitet oder aufgelegt werden, als Differenz, hell oder dunkel; diese Differenz springt deutlich ins Auge.

Wir wollen hoffen, daß sich die Aussagen von Dr. Kratzsch dahingehend bewahrheiten, daß der Zweig, bei dem diese Erscheinungen auftreten, sich auch des Problems annimmt und es einer Lösung zuführt.

Einfluß der Natur des Substrates bei der Thermomigration

Dr. J. Carbonell, Dipl.-Ing. T. Robinson, Dr. R. Hasler, M. Winkler
und Dipl.-Ing. M. Urosevic

SANDOZ AG., Basel

Unter dem Begriff Thermomigration wird die Desorption von Farbstoffen aus Textilfasern in Anwesenheit von Tensiden und unter Einwirkung von thermischer Energie verstanden. Dieses Phänomen folgt im Falle einer Polyäthylenterephthalatfaser einem Verteilungsgesetz, wobei die Löslichkeit der Farbstoffe im Tensid und in der Faser die maßgebenden Parameter darstellen. Für die Erfassung dieses Phänomens werden hauptsächlich zwei Ausdrücke verwendet: Verteilungsrelation und Thermomigrationswärme.

Unter Konstanzhaltung der Variablen Tensidart und Temperatur läßt sich die Wechselwirkung zwischen Farbstofftyp und Faserart erfassen. Unter Variation der Tensidkonzentration läßt sich abklären, ob eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser vorhanden ist, die eine strenge Anwendung des Verteilungsgesetzes erlaubt. Da für ionische Farbstoffe auf ionischen Fasern eine derartige Wechselwirkung gegeben ist, wurde eine abgewandelte Gleichung des Verteilungsgesetzes verwendet, um die Resultate der Versuche an die Praxisverhältnisse anzupassen.

Unter Konstanzhaltung des Farbstofftyps wurden die erhaltenen Verteilungsrelationen als Funktion des Substrats untersucht.

Andererseits lassen sich diese Resultate, nach Fasern gruppiert, als Funktion des Farbstofftyps analysieren.

Da eine strenge Korrelation zwischen Verteilungsrelationen und bestimmten Echtheiten, wie z. B. Reib- und Lösungsmittlechtheiten, besteht, läßt sich aus diesen Resultaten ableiten, daß eine Verschlechterung der Echtheiten durch Desorption der Farbstoffe aus Textilfasern von der Wechselwirkung zwischen den beiden Parametern abhängt.

Selbstverständlich hängt die absolute Beeinflussung der Echtheiten auch von der Natur des Tensids sowie von den angewendeten thermischen Behandlungen ab.

Under the expression thermomigration, we understand the desorption of dyestuffs from textile fibres in the presence of tensides and by the action of thermal energy. In the case of a polyethylene terephthalate fibre, this follows a law of distribution for which the solubility of the dyestuffs in the tenside and in the fibre are the decisive parameters. Explanation of this phenomenon is based mainly on two concepts: distribution relation and heat of migration.

By keeping the variables, type of tenside and temperature, constant, the interaction between dyestuff type and fibre type can be understood. By varying the concentration of the tenside, it is possible to establish whether an interaction between dyestuff and fibre exists, which permits strict application of the law of distribution. As such an interaction does exist for ionic dyestuffs on ionic fibres, a modified equation of the law of distribution was used, in order to adjust the experimental results to industrial conditions.

Keeping the dyestuff type constant, the resulting distribution relations were investigated as a function of the substrate.

On the other hand, these results, grouped according to fibre type, can be analysed as a function of the dyestuff type.

As there is a strict correlation between distribution relations and certain fastness properties, e. g. fastness to rubbing and to solvents, it can be deduced from these results that a deterioration in the fastness properties as a result of dyestuff desorption from textile fibres depends on the interaction between the two parameters.

It is, of course, self-evident that the absolute influence on the fastness properties also depends on the nature of the tenside and the heat treatment applied.

1. EINLEITUNG

Unter dem Begriff Thermomigration wird die Desorption von Farbstoffen aus Textilfasern in Anwesenheit von Tensiden und unter Einwirkung von thermischer Energie verstanden (Abb. 1).

In einer vorliegenden Arbeit¹ versuchten wir, den Mechanismus der Desorption der Dispersionsfarbstoffe aus den Polyesterfasern in Anwesenheit von nichtionogenen Tensiden unter Berücksichtigung der Parameter Zeit und Temperatur abzuklären. Es wurde gefunden, daß die desorbierte Dispersionsfarbstoffmenge nach einer thermischen Behandlung von Färbungen auf PES-Fasern, die nichtionogene Tenside enthalten, nach Erreichung eines Gleichgewichts konstante Verteilungsrelationen liefern, und zwar zwischen dem Farbstoff im nichtionogenen Produkt und dem Farbstoff in der Faser. Diese Verteilungsrelationen definieren somit die Wechselwirkung Farbstoff / Tensid / Substratart / Temperatur.

Insofern solche Verteilungsrelationen eine Funktion der Löslichkeit des Farbstoffs im nichtionogenen Produkt und der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser darstellen, sind sie von der Farbstoffkonzentration in der Faser vor der thermischen Behandlung sowie von der Konzentration an nichtionogenem Tensid unabhängig.

Vorausgesetzt, daß drei der oben erwähnten Parameter konstant bleiben, ist es möglich, den Einfluß des vierten Parameters auf die Desorption zu studieren. In einer ähnlichen Weise läßt sich die Wechselwirkung zwischen zwei Parametern in bezug auf die Desorption bzw. Thermomigration feststellen, falls die anderen beiden Parameter konstant bleiben. Wird ferner die Zeit als fünfter Parameter berücksichtigt, dann ist es möglich, die Kinetik der Desorption zu definieren. Das

Einbeziehen des Faktors Zeit hat andererseits den Vorteil, gegebene Vorgänge unter praxisnäheren Bedingungen zu betrachten, wie es zum Beispiel für die Bestimmung von Echtheiten

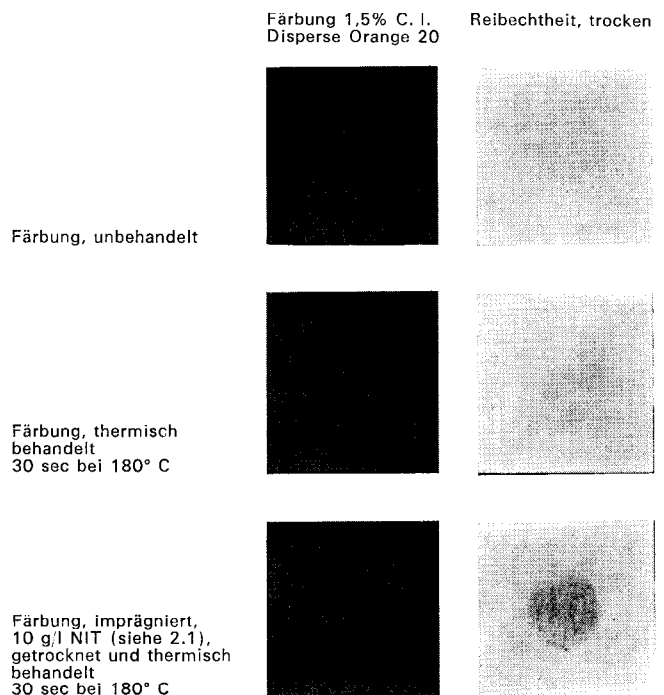


Abb. 1: Homopolyester, Stapelfasern

üblich ist. Bei der Redaktion der entsprechenden Normen werden diese verschiedenen Vorgänge unter gegebenen Zeiten durchgeführt. Um nur einige Beispiele davon zu erwähnen, seien hier die Bestimmungen der Naßechtheiten im allgemeinen bzw. einer Sublimierbarkeit in Erinnerung gerufen.

Aus ähnlichen Überlegungen ist es auch möglich, die Thermomigration bei konstanter Zeit der thermischen Behandlung zu studieren. In dem von uns bei einer früheren Gelegenheit beschriebenen Schnelltest¹ kann die Zeit der thermischen Behandlung festgelegt werden, und zwar unabhängig von der Tatsache, ob sich ein Gleichgewicht eingestellt hat oder nicht. Für die weiter unten erwähnten Versuche wurde grundsätzlich dieser einfache Schnelltest benützt.

Betrachten wir die Kinetik der Desorption von Dispersionsfarbstoffen näher, und zwar unter Berücksichtigung der Arbeiten von Walliser², so läßt sich feststellen, daß die Kinetik einer solchen Desorption praktisch von der Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in der Faser abhängt, vorausgesetzt, daß die Löslichkeit des Farbstoffs in dem die Desorption beeinflussenden Medium groß genug ist. Dies erlaubte es Walliser, die Diffusion der Dispersionsfarbstoffe unter Verwendung von Desorptionsvorgängen zu studieren. In der oben erwähnten Publikation¹ wurde bereits bemerkt, daß eine approximative Bestimmung der Löslichkeit der Farbstoffe in nichtionogenen Tensiden bei 160° C Werte von 700 g Farbstoff pro kg nichtionogenem Tensid zeigen. Da die Löslichkeitsgrenze des Farbstoffs in der Faser weit unterhalb dieses Wertes liegen dürfte, ist anzunehmen, daß die Kinetik der Desorption von Dispersionsfarbstoffen während einer thermischen Behandlung von Färbungen auf PES-Fasern, die nichtionogene Tenside enthalten, weitgehend von der Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in der Faser abhängt.

Damit sollte das Studium der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser für eine gleichbleibende Tensidart und bei gleichbleibender Temperatur in bezug auf die thermomigrierten Farbstoffmengen Auskunft bezüglich Beweglichkeit des Farbstoffs in der Faser geben. Andererseits erlaubt ein solches Studium eine Prognose hinsichtlich der voraussehbaren Auswirkungen der Thermomigration je nach Faserart bzw. für eine gleiche Faser je nach verwendeter Farbstoffklasse.

Eine solche Arbeit kann selbstverständlich beliebig ausgedehnt werden, und zwar unter Berücksichtigung sämtlicher Kombinationen von Fasertyp und Farbstoffklasse. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns bewußt auf einige typische Beispiele beschränkt, weil wir hauptsächlich zeigen wollten, daß der von uns vorgeschlagene Schnelltest nicht nur eine Aussage bezüglich Thermomigrationsverhalten erlaubt, sondern auch Auskunft über die Bindungsmöglichkeiten zwischen Farbstoff und Faser geben kann.

Die oben erwähnten Verteilungsrelationen sind unabhängig von der Tensidkonzentration, wenn die beiden verantwortlichen Parameter die Löslichkeit des Farbstoffs im Tensid bzw. in der Faser sind. Besteht zwischen Farbstoff und Faser eine Bindung irgendwelcher Art, das heißt, wenn die Affinität nicht bloß durch einen Lösungsvorgang definierbar ist, dann bleiben die Verteilungsrelationen nicht mehr von der Tensidkonzentration unabhängig, sondern müssen mit ansteigender Tensidmenge abnehmen. Anders gesagt: Existiert in Anwesenheit von Dye-Sites eine stabile Bindung zwischen Farbstoff und Faser, so kann der Farbstoff vollständig von der Faser fixiert werden; in diesem Fall findet keine Desorption statt. Bleibt eine verhältnismäßig kleine und definierte Menge Farbstoff unfixiert, so desorbiert diese relativ leicht ins Tensid und kann auch mit zunehmenden Tensidkonzentrationen nicht proportional größer werden. In diesem zweiten Fall werden die Verteilungsrelationen bei steigender Tensidkonzentration abnehmen.

2. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.1 Auswahl der Tenside

Da der Zweck dieser Arbeit das Studium der Wechselwirkung zwischen Farbstoffklasse und Faser ist, kommen nur Tenside in Frage, die keine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Tensid nach sich ziehen. Die Verwendung von kationaktiven bzw. von anionaktiven Tensiden würde eine solche Wechselwirkung gegenüber ionischen Farbstoffen nicht ausschließen, so daß sie keine vergleichbaren Resultate liefern könnten. Deshalb fiel die Auswahl der Tenside auf Produkte mit nicht-

ionogenem Charakter. Solche Produkte wurden bereits berücksichtigt¹. Anhand verschiedener Kriterien haben wir damals als Modellemulgator mit nichtionogenem Charakter einen linearen Alkylpolyglykoläther mit ca. 10 bis 12 Mol Äthylenglykol ausgewählt. Im folgenden werden wir diesen Modellemulgator als NIT bezeichnen.

2.2 Auswahl der Farbstoffe

Laut Problemstellung werden wir in unseren Arbeiten drei Hauptklassen von Farbstoffen verwenden: Dispersions-, basische und Säurefarbstoffe. Vorversuche bewiesen, daß eine ganze Reihe von Farbstoffen in nichtionogenen Produkten chemisch nicht stabil sind. Die von uns ausgewählten Farbstoffe zeigten in NIT bei den Versuchstemperaturen und während der verwendeten Zeiten eine gute Stabilität (Tab. 1).

Farbstoff	Prozentueller Anteil des zerstörten Farbstoffs nach einer thermischen Behandlung während 1 min bei 180° C in NIT
C. I. Disperse Orange 20	10%
C. I. Basic Orange 38	15%
C. I. Basic Blue 3	25%
C. I. Acid Orange 43	20%
C. I. Acid Blue 280	20%

2.3 Auswahl der Substrate

Zu Vergleichszwecken wurden hier mehrere Substrate ausgewählt, die entweder chemisch oder in bezug auf ihre innere Struktur Differenzen zeigen. Die von uns ausgewählten Fasern sind folgende:

- Homopolyester, Stapelfaser
- Homopolyester, Endlofaser
- aromatischer Polyester, Stapelfaser
- Copolyester, Stapelfaser (Typ basisch anfärbbar)
- Polyamid 6.6, Stapelfaser
- Polyamid 6.6, Endlofaser
- Polyamid 6.6, Endlofaser (Typ Differential Dyeing bzw. basisch anfärbbar)
- Polyacrylnitril, Stapelfaser
- Wolle

Somit gehören alle ausgewählten Substrate zu den synthetischen Fasern, abgesehen von der Wolle, die direkte Vergleiche mit Polyamid erlaubt.

2.4 Beschreibung der Versuche

Unsere Versuche wurden folgendermaßen geplant:

a) Färbungen

Die Färbbedingungen stimmen mit dem für das entsprechende Substrat und der entsprechenden Farbstoffklasse in den Musterkarten beschriebenen Verfahren überein (Tab. 2).

Nach den Färbungen wird die Probe zur vollständigen Entfernung des oberflächlich haftenden Farbstoffes gewaschen bzw. reduktiv gereinigt.

Das gefärbte Material wurde mit den angegebenen Mengen NIT foulardiert und bei 100° C getrocknet. Die imprägnierten Färbungen wurden während 30 Sekunden bei 180° C mit trockener Luft behandelt. Diese Bedingungen stellen unseres Erachtens die für praktische Verhältnisse strengsten Fixierungsbedingungen zur Verleihung der Dimensionsstabilität dar. Ähnliche Bedingungen werden auch im Falle von Mischungen von Wolle bzw. von PAC-Fasern mit PES und PA angewendet.

b) Bestimmungs- bzw. Auswertungsmethode

1) In NIT desorbierte Farbstoffmenge ($C_T/30$ sec, bei 180° C)

Für jede Farbstoffklasse wurde das am besten geeignete Lösungsmittel zum Lösen des Farbstoffes ermittelt.

Tabelle 2

Substrat	Farbstoffklasse	Färbebedingungen	SANDOZ-Musterkarte	Lösungsmittel
Homopolyester	Dispersion	HT - 130° C	Nr. 1492	Dimethylformamid
Aromat.-Polyester	Dispersion	HT - 130° C	Nr. 1492	Dimethylformamid
Copolyester	Dispersion	HT - 120° C	Nr. 0159 und 0160, 2. Teil	Dimethylformamid
Copolyester	basisch	HT - 120° C	Nr. 0159 und 0160, 2. Teil	Dimethylformamid
Polyamid 6,6	Dispersion	Kochtemperatur	Nr. 1492	Dimethylformamid
	Säure	Kochtemperatur	Nr. 1466	Dimethylformamid
Polyamid 6,6 mod.	Dispersion	HT - 120° C	Nr. 0119	Dimethylformamid
	basisch	HT - 120° C	Nr. 0102/0119	Dimethylformamid
Polyacrylnitril	Dispersion	Kochtemperatur	Nr. 1492	Aceton
	basisch	Kochtemperatur	Nr. 1470	Aceton
Wolle	Säure	Kochtemperatur	Nr. 1517	Dimethylformamid

Dabei war zu beachten, daß der in der Faser fixierte Farbstoff nicht herausgelöst wird. Diese Vorversuche ergaben die in Tabelle 2 angeführten Lösungsmittel.

Ein Gewichtsteil des Prüflings wurde mit 50 Teilen des entsprechenden Lösungsmittels während 3 Minuten bei Raumtemperatur behandelt. Die Prüflinge wurden während dieser Zeit ständig mechanisch bewegt. Die im Lösungsmittel gelöste Farbstoffmenge wurde spektralphotometrisch bestimmt. Die Resultate wurden in mg desorbiertem Farbstoff pro g Substrat angegeben. Die angeführten Farbstoffmengen beziehen sich immer auf Handelsfarbstoff. Wie wir später sehen werden, spielt in der Handelsform die effektive Konzentration der Farbstoffpigmente keine Rolle.

2) Farbstoffmenge in der Faser (C_F)

Dispersionsfarbstoffe:

Die Färbungen wurden mit einer Lösung von

- 80 Teilen wasserfreiem Dimethylformamid,
- 0,2 Teilen konzentrierter o-Phosphorsäure und
- 19,8 Teilen Wasser

bis zur vollständigen Entfernung des Farbstoffs am Rückfluß extrahiert. Die extrahierte Farbstoffmenge wurde spektralphotometrisch bestimmt und in mg Farbstoff pro g Faser angegeben.

Basische Farbstoffe:

Gleiches Vorgehen wie für Dispersionsfarbstoffe.

Extraktionslösung:

- 60 Teile wasserfreies Dimethylformamid,
- 1 Teil Ameisensäure, 85%ig,
- 39 Teile Wasser,
- 4 g/l Ammoniumsulfat.

Säurefarbstoffe auf Polyamid:

Die gefärbten Fasern werden in Ameisensäure, 85%ig, bei Raumtemperatur gelöst und anschließend mit Dimethylformamid/Wasser, 70/30 (V/V), wieder gefällt und filtriert. Die Farbstoffmenge im blanken Filtrat wird spektralphotometrisch bestimmt und in mg Farbstoff pro g Faser angegeben.

Säurefarbstoffe auf Wolle:

Die Wollprobe wird in verdünnter Kalilauge bei Raumtemperatur gelöst, mit konzentrierter KOH versetzt und mit Pyridin ausgeschüttelt. Die überstehende Pyridinschicht wird abgehoben, filtriert und spektralphotometrisch ausgemessen. Die Angabe erfolgt wiederum in mg Farbstoff pro g Faser.

3. RESULTATE DER VERSUCHE

In den nachstehenden Tabellen bedeuten:

- C_F (in mg Farbstoff pro g Substrat) = Farbstoffmenge, die nach der thermischen Behandlung in der Faser zurückbleibt (nicht desorbierte Farbstoffmenge)
- C_T (30 sec/180° C; in mg Farbstoff pro g Substrat) = Farbstoffmenge, die sich nach der thermischen Behandlung in NIT befindet (desorbierte Farbstoffmenge)
- $\frac{T}{F}$ (dimensionslos) volumetrische Verhältniszahl NIT/Faser

$$- \frac{C_T}{C_F \cdot \frac{T}{F}} = \frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T} \text{ (dimensionslos)} \quad (I) = \begin{matrix} \text{Quotient für} \\ \text{zeitgebundene} \\ \text{Verteilungs-} \\ \text{relation} \end{matrix}$$

Diese Werte sind nicht mit den von uns bei früherer Gelegenheit angegebenen Verteilungsrelationen zu verwechseln, da in diesem Fall die Behandlungen nicht bis zur Einstellung des Gleichgewichts ausgedehnt wurden. Die Werte (I) sind somit nur für gleiche Zeiten der thermischen Behandlungen vergleichbar.

Für die nachstehenden Betrachtungen wurde pro Tabelle die Farbstoffklasse bzw. der Farbstoff als Konstante angenommen. Die Tabellen 3 bis 7 geben die Rolle des Substrats für den gleichen Farbstofftyp in bezug auf die Thermomigration wieder und erlauben somit das Studium der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser als Funktion des Fasertyps. In Tabelle 3 sind die Werte der Relation (I) für C. I. Disperse Orange 20 in bezug auf verschiedene Substrate angegeben. Die Konzentration des Tensids wurde dabei variiert.

Tabelle 3: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f= Fasertyp

Farbstoff ▶	1,5% C.I. Disperse Orange 20							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Fasertyp ▼	$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
Homopolyester Stapelfaser	13,1	1,46	$111,7 \cdot 10^{-3}$	15,97	11,9	2,29	$192,5 \cdot 10^{-3}$	13,67
Aromat.-Polyester Stapelfaser	12,7	0,72	$57,1 \cdot 10^{-3}$	8,17	12,2	1,23	$100,7 \cdot 10^{-3}$	7,15
Homopolyester Endlofaser	13,0	1,60	$123,0 \cdot 10^{-3}$	17,59	12,2	2,12	$173,9 \cdot 10^{-3}$	12,35
Copolyester Stapelfaser	11,8	1,87	$158,6 \cdot 10^{-3}$	22,68	10,5	3,08	$293,4 \cdot 10^{-3}$	20,83
Polyamid 6,6 Stapelfaser	11,9	0,85	$71,8 \cdot 10^{-3}$	10,27	11,6	1,31	$97,5 \cdot 10^{-3}$	6,92
Endlofaser	12,3	0,63	$51,5 \cdot 10^{-3}$	7,36	11,4	0,98	$85,7 \cdot 10^{-3}$	6,08
Mod. Polyamid 6,6 basisch färbbar	11,4	0,42	$36,8 \cdot 10^{-3}$	5,26	11,1	0,69	$62,5 \cdot 10^{-3}$	4,44
Polyacrylnitril Stapelfaser	4,8	0,39	$82,3 \cdot 10^{-3}$	11,77	4,7	0,35	$74,0 \cdot 10^{-3}$	5,25

Es ist hier interessant festzustellen, daß die C_T -Werte annähernd proportional zu den NIT-Konzentrationen verlaufen und daß daher die Werte (I) in der gleichen Größenordnung liegen.

Verlängern wir die thermische Behandlung bis zur Erreichung des Verteilungsgleichgewichts, dann nähern sich die Werte von (I) einer konstanten Verteilungsrelation, wie bereits bewiesen wurde¹. Anders gesagt, die Thermomigration ist für diese Farbstoffklasse eine Funktion der Löslichkeit in der Faser bzw. im Tensid. Vergleichen wir die verschiedenen Substrate, dann läßt sich feststellen, daß die Werte (I) von der Faserart abhängen, und zwar in Funktion der Löslichkeit und

der Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in der Faser. Innerhalb der Polyesterfasern zeigt der Copolyestertyp (basisch anfärbbar) die größte Desorption des Farbstoffes. Wir können die Polyesterfaser in bezug auf ihr Thermomigrationsverhalten folgendermaßen klassieren, und zwar von der höchsten bis zur niedrigsten Empfindlichkeit:

- Copolyester, Stapelfaser
- Homopolyester, Stapel- und Endlofaser
- aromatischer Polyester, Stapelfaser

Bei den Polyamidfasern ist die Differenz der Werte (I) zwischen Stapelfasern und Endlofasern deutlich. Hingegen scheint die chemische Modifizierung der Polyamidfaser (ba-

Tabelle 4: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f= Fasertyp

Farbstoff ▶	0,85% C.I. Basic Orange 38							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Fasertyp ▼	$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
Copolyester Stapelfaser	8,38	0,09	$10,9 \cdot 10^{-3}$	1,56	8,28	0,08	$10,0 \cdot 10^{-3}$	0,71
Mod. Polyamid 6,6 basisch färbbar	8,22	0,04	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,77	8,15	0,05	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,47
Polyacrylnitril Stapelfaser	8,26	0,07	$8,2 \cdot 10^{-3}$	1,17	8,16	0,06	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,58

Tabelle 5: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f= Fasertyp

Farbstoff ►	0,8% C.I. Basic Blue 3							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
Fasertyp ▼	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Copolyester Stapelfaser	7,74	0,08	$10,7 \cdot 10^{-3}$	1,53	7,69	0,08	$10,4 \cdot 10^{-3}$	0,74
Mod. Polyamid 6,6 basisch färbbar	7,24	0,02	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,36	7,14	0,02	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,23
Polyacrylnitril Stapelfaser	7,96	0,004	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,07	7,89	0,001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,01

sische Anfärbbarkeit) im Vergleich zu den entsprechenden nichtmodifizierten Polyamidfasern einen geringeren Einfluß auf die Beweglichkeit der Farbstoffe zu haben als im Fall von PES-Fasern.

Dispersionsfarbstoffe liefern sogar für PAC Werte (I), die mit den aus den schon beschriebenen Substraten erhaltenen Werten (I) vergleichbar sind.

Als weitere Farbstoffklasse wurden die basischen Farbstoffe untersucht. Die Werte (I) für zwei verschiedene NIT-Konzentrationen sowie für verschiedene Fasertypen sind in den Tabellen 4 und 5 für zwei verschiedene basische Farbstoffe angegeben. In diesem Fall konnten folgende Feststellungen gemacht werden:

Die Werte (I) nehmen mit zunehmender NIT-Konzentration ab, während die C_T -Werte praktisch konstant bleiben. Damit ist für die drei von uns ausgewählten Substrate bewiesen, daß die Thermomigration in diesem Fall nicht den Gesetzen einer Verteilung folgt.

Anders gesagt, ist eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser – wie zu erwarten – vorhanden; und zwar ist diese Wechselwirkung bei den drei berücksichtigten Substraten praktisch gleich stark. Allerdings scheint sich auch hier eine bestimmte Reihenfolge bezüglich der Empfindlichkeit der Thermomigration zu ergeben (von maximaler zu minimaler Empfindlichkeit):

- Copolyester, Stapelfaser
- Polyacryl, Stapelfaser
- modifiziertes Polyamid (basisch anfärbbar), Endlosfaser

Vergleichen wir diese Reihenfolge mit den Resultaten der Tabelle 3, so können wir feststellen:

- a) Die C_T -Werte für die gleiche Faser sind bei basischen Farbstoffen etwa 10- bis 20mal kleiner als bei Dispersionsfarbstoffen. Dementsprechend bewegen sich auch die Werte (I) in dieser Relation.
- b) Das Verhalten der einzelnen Fasern gegenüber Thermomigration bleibt aber in der gleichen Proportion für beide Farbstoffklassen. In einer früheren Publikation³ haben wir bereits darauf hingewiesen, daß die Aktivierungsenergie sowie die kinetischen Konstanten des Färbens mit Dispersions- bzw. mit basischen Farbstoffen auf PAC-Fasern trotz verschiedenartigen Affinitäten streng miteinander vergleichbar sind. Anhand der obigen Betrachtungen können wir uns vorstellen, daß die Kinetik beider Farbstoffklassen auch für modifiziertes PA sowie für modifiziertes PES ähnlich ist.

C. I. Basic Blue 3 besitzt färberische Eigenschaften auf PAC (wie z. B. Reserven von Begleitmaterialien), die auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoff hinweisen als im Fall von C. I. Basic Orange 38.

Die Resultate der Tabelle 5 bestätigen dieses differenzierte Verhalten allerdings nur im Fall von PAC-Fasern. Beim modifizierten PA macht sich eine ähnliche differenzierte Wechselwirkung bemerkbar, im Fall von Copolyester praktisch nicht. Ganz anders verhalten sich die Säurefarbstoffe auf PA-Fasern, wie die Tabellen 6 und 7 zeigen. Hier bleiben die Werte (I) nicht nur nicht konstant, sondern nehmen mit steigender NIT-Konzentration sogar zu.

Im voraus müssen wir feststellen, daß die Werte (I) sowie die C_T -Werte eher mit denjenigen in den Tabellen 4 und 5 zu vergleichen sind und sich auf einem viel niedrigeren Pegel als bei Dispersionsfarbstoffen bewegen.

Tabelle 6: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f= Fasertyp

Farbstoff ►	1,0% C.I. Acid Orange 43							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
Fasertyp ▼	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Polyamid 6,6 Stapelfaser	9,74	0,01	$0,7 \cdot 10^{-3}$	0,10	9,60	0,02	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,18
Endlosfaser	8,72	0,0	0,0	0,0	8,62	0,0	0,0	0,0
Wolle*	19,50	0,01	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,06	19,45	0,05	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,17

* 2,0% C.I. Acid Orange 43

Tabelle 7: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f=Fasertyp

Farbstoff ▶	1,5% C.I. Acid Blue 280							
	10 g/l NIT $\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				20 g/l NIT $\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Polyamid 6,6 Stapelfaser	14,1	0,04	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,40	13,3	0,22	$16,3 \cdot 10^{-3}$	1,16
Endlosfaser	14,5	0,03	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,26	13,7	0,07	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,34
Wolle*	19,5	0,24	$12,6 \cdot 10^{-3}$	1,80	19,5	0,22	$11,4 \cdot 10^{-3}$	0,81

* 2,0% C.I. Acid Blue 280

Wir können uns die oben erwähnte Zunahme der Werte (I) mit steigender NIT-Konzentration nur so erklären, daß eine Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff vorhanden ist. Dies ist übrigens bei nichtionogenen Tensiden gegenüber anionischen Farbstoffen bekannt⁴.

Die in diesen beiden Tabellen angegebenen Werte für die Wolle dienen nur zu Vergleichszwecken. Bei dem auf Wolle sehr echten C. I. Acid Blue 280 sinken die Werte (I) mit zunehmender NIT-Konzentration wieder ab, was auf eine zu erwartende stärkere Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser im Vergleich mit der Wechselwirkung zwischen Tensid und Farbstoff zurückzuführen ist.

4. FOLGERUNGEN FÜR DIE PRAXIS

Da für das Färben der Homo-PES-Fasern nur Dispersionsfarbstoffe in Frage kommen, können wir das Verhalten des Systems Farbstoff / Faser / Tensid nur durch geeignete Auswahl von Tensiden zweckmäßig beeinflussen, was aber erfahrungsgemäß nicht immer zum gewünschten Erfolg führt.

Hingegen möchten wir hier nun die anderen Fasern von einem praktischen Standpunkt aus betrachten, da für deren Färbung mehrere Möglichkeiten bezüglich Farbstoffklassenauswahl bestehen. Eine solche Auswahl ist in diesen Fällen meistens genügend, ohne dazu besondere Maßnahmen bezüglich Tensidwahl ergreifen zu müssen.

Die Tabellen 8 bis 12 gruppieren die oben kommentierten Resultate je nach Substrat. Aus Tabelle 8 ist leicht ersichtlich, daß die Gefahr einer Thermomigration im Fall von basischen

Farbstoffen viel kleiner ist als im Fall von Dispersionsfarbstoffen.

Wie wir bewiesen haben¹, sind die Werte (I) direkt mit den entsprechenden Echtheiten der behandelten Färbungen vergleichbar. Damals wurden hauptsächlich die Bewertungsnoten der Reib- und Lösungsmittlechtheiten mit den Werten (I) verglichen, wobei eine lineare Korrelation gefunden wurde.

Infolgedessen läßt sich aus den oben gezeigten Resultaten ableiten, daß eine Verschlechterung der Reib- bzw. Trockenreinigungsechtheiten durch Thermomigration bei Verwendung von basischen Farbstoffen ein viel kleineres Ausmaß hat als im Fall von Dispersionsfarbstoffen (Abb. 2).

Die Konstanz der Werte (I) bei Dispersionsfarbstoffen, und zwar unabhängig von der Konzentration des Tensids (in diesem Fall NIT), deuten darauf hin, daß die Thermomigration bzw. die Verschlechterung der oben erwähnten Echtheiten auch eine Funktion der Tensidkonzentration ist. Mit zunehmender Konzentration der Tenside wird die Verschlechterung größer. Im Fall von basischen Farbstoffen findet eine solche Verschlechterung in Abhängigkeit von der NIT-Konzentration nicht statt. Sie kann wohl von der Tensidart abhängen; wir konnten aber feststellen, daß die dadurch verursachte Beeinflussung für die Praxis immer ohne Bedeutung bleibt.

Eine ähnliche Aussage läßt sich im Fall von modifizierten Polyamidfasern machen (Tab. 9).

Die Verhältnisse zwischen den Werten (I) für Dispersions- und basische Farbstoffe sind praktisch gleich wie im Fall von Copolyesterfasern, und deshalb ist letztere Farbstoffklasse hier auch vorzuziehen (Abb. 3).

Tabelle 8: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f=Farbstofftyp

Fasertyp ▶	Copolyester Stapelfaser							
	10 g/l NIT $\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				20 g/l NIT $\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
1,5% C.I. Disperse Orange 20	11,80	1,87	$158,6 \cdot 10^{-3}$	22,68	10,50	3,08	$293,4 \cdot 10^{-3}$	20,83
0,85% C.I. Basic Orange 38	8,38	0,09	$10,9 \cdot 10^{-3}$	1,56	8,28	0,08	$10,0 \cdot 10^{-3}$	0,71
0,8% C.I. Basic Blue 3	7,74	0,08	$10,7 \cdot 10^{-3}$	1,53	7,69	0,08	$10,4 \cdot 10^{-3}$	0,74

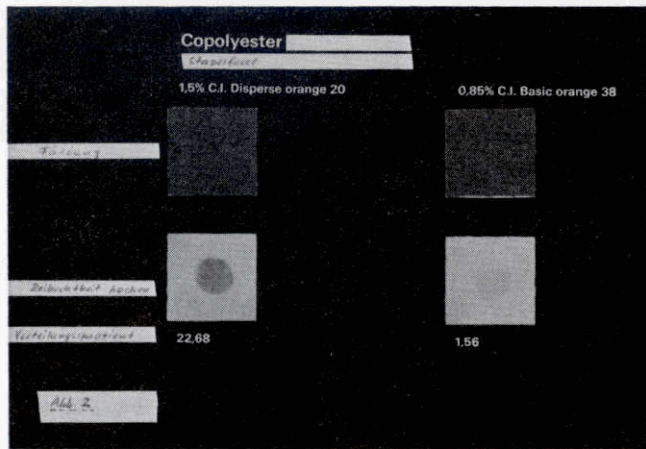


Abb. 2: Copolyesterfaser, Stapelfaser

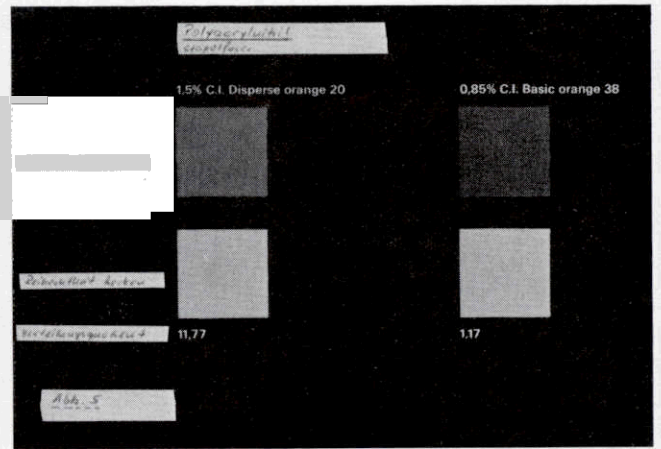


Abb. 3: Basisch färbbar modifizierte Polyamid 6.6-Faser

Tabelle 9: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f = Farbstofftyp

Fasertyp ▶		basisch färbbar modifiziertes Polyamid 6,6							
Farbstoff ▼	10 g/l NIT				20 g/l NIT				
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	
1,5% C.I. Disperse Orange 20	11,40	0,42	$36,8 \cdot 10^{-3}$	5,26	11,10	0,69	$62,5 \cdot 10^{-3}$	4,44	
0,85% C.I. Basic Orange 38	8,22	0,04	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,77	8,15	0,05	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,47	
0,8% C.I. Basic Blue 3	7,24	0,02	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,36	7,14	0,02	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,23	

In den Tabellen 10 und 11 sehen wir die Vergleiche mit verschiedenen Farbstoffgammen auf Polyamidfasern, und zwar im Fall von Filament (Tab. 10) bzw. von Stapelfasern (Tab. 11). Das Verhalten der Dispersionsfarbstoffe bleibt praktisch gleich wie im Fall von Polyester. Copolyester und modifizierte Polyamidfasern, hingegen verhalten sich die Säurefarbstoffe hinsichtlich Thermomigration eher ähnlich wie die basischen Farbstoffe auf modifiziertem Polyamid bzw. Polyester. Die in Abbildung 4 illustrierten Echtheiten bestätigen das günstige Verhalten der Säurefarbstoffe.

In Tabelle 12 liefern die Werte (I) für die beiden NIT-Konzentrationen bezüglich der Thermomigration wieder einen Beweis für das bessere Verhalten der basischen Farbstoffe im Vergleich zu den Dispersionsfarbstoffen. Hier ist es aber interessant festzustellen, daß die Werte (I) für Dispersionsfarbstoffe mit zunehmender NIT-Konzentration nicht konstant bleiben, sondern stark abnehmen. Es wäre hier interessant abzuklären, ob eine effektive Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser vorhanden ist, was nicht zuletzt auf ein relativ gutes Verhalten dieser Farbstoffklasse im Hinblick auf die Naßecht-

Tabelle 10: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f = Farbstofftyp

Fasertyp ▶		Polyamid 66 Endlosfaser							
Farbstoff ▼	10 g/l NIT				20 g/l NIT				
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	
1,5% C.I. Disperse Orange 20	12,30	0,63	$51,5 \cdot 10^{-3}$	7,36	11,40	0,98	$85,7 \cdot 10^{-3}$	6,08	
1,0% C.I. Acid Orange 43	8,72	0,0	0,0	0,0	8,62	0,0	0,0	0,0	
1,5% C.I. Acid Blue 280	14,50	0,03	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,26	13,70	0,07	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,34	

Tabelle 11: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f=Farbstofftyp

Fasertyp ▶	Polyamid 6,6 Stapelfaser							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Farbstoff ▼				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$
1,5% C.I. Disperse Orange 20	11,90	0,85	$71,8 \cdot 10^{-3}$	10,27	11,60	1,13	$97,5 \cdot 10^{-3}$	6,92
1,0% C.I. Acid Orange 43	9,74	0,01	$0,7 \cdot 10^{-3}$	0,10	9,60	0,02	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,18
1,5% C.I. Acid Blue 280	14,10	0,04	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,40	13,30	0,22	$16,3 \cdot 10^{-3}$	1,16

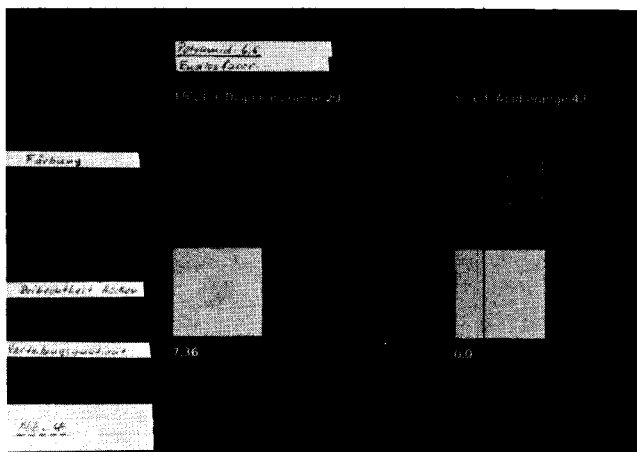


Abb. 4: Polyamid 6,6-Faser, Endlosfaser

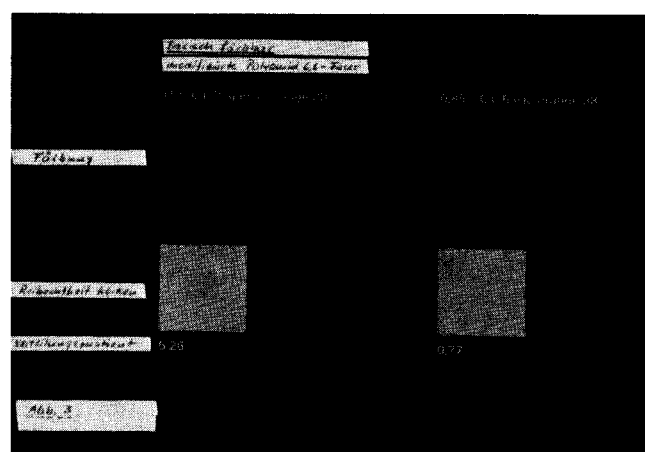


Abb. 5: Polyacrylnitrilfaser, Stapelfaser

heit hinweisen könnte. Daß aber die basischen Farbstoffe ein sehr günstiges Verhalten in bezug auf die Thermomigration zeigen, ist aus Abbildung 5 ersichtlich.

Es bleibt allerdings die Frage offen, wie sich ionische Farbstoffklassen (basische und Säurefarbstoffe) in Anwesenheit von ionischen Tensiden verhalten würden. Es ist dabei nicht auszuschließen, daß hier die Konkurrenz der Tenside gegenüber der entsprechenden Faser bei der Desorption von Farb-

stoffen eine Rolle spielen kann, zum Beispiel, daß kationische Tenside, auf Polyamidfasern appliziert, eine stärkere Desorption von Säurefarbstoffen verursachen könnten als nichtionogene bzw. anionische Tenside. Ähnliches könnte man sich im Fall von anionischen Produkten auf anionischen Fasern vorstellen, das heißt auf Polyacryl- oder auf modifizierten Polyester- bzw. Polyamidfasern. In diesen Fällen wird die Thermomigration eine Funktion der Stärke der Bindungen zwischen Farbstoff und Faser gegenüber Farbstoff und Tensid sein.

Tabelle 12: Wechselwirkung Farbstoff/Faser als f=Farbstofftyp

Fasertyp ▶	Polyacrylnitril Stapelfaser							
	10 g/l NIT				20 g/l NIT			
	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$	C_F	C_T	$\frac{C_T}{C_F}$	$\frac{C_T}{C_F} \cdot \frac{F}{T}$
Farbstoff ▼				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{7}$				$\frac{F}{T} = \frac{1000}{14}$
1,5% C.I. Disperse Orange 20	4,80	0,39	$82,3 \cdot 10^{-3}$	11,77	4,71	0,34	$74,0 \cdot 10^{-3}$	5,25
0,85% C.I. Basic Orange 38	8,26	0,07	$8,2 \cdot 10^{-3}$	1,17	8,16	0,07	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,58
0,8% C.I. Basic Blue 3	7,96	0,004	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,07	7,89	0,001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,01

5. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, daß die desorbierte Farbstoffmenge nach einer thermischen Behandlung von Färbungen mit verschiedenen Farbstoffklassen auf verschiedenen Substraten in Anwesenheit von nichtionogenen Tensiden sehr stark von der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser abhängt.

Unter Verwendung eines für die Beurteilung der Desorption bzw. der Thermomigration vorgeschlagenen Quotienten [Wert (I)] konnte festgestellt werden, daß ionische Farbstoffklassen auf ionischen Fasern viel weniger empfindlich auf die Thermomigration und auf die Konzentration des verwendeten Tensids reagieren als Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen auf die gleichen Substrate. Innerhalb der gleichen Fasertypen und für die gleiche Farbstoffklasse ergeben sich Schwankungen dieser Werte, die auf verschiedenartige Affinitäten der Farbstoffe in der Faser zurückzuführen sind. Für endliche Behandlungszeiten ist noch das kinetische Verhalten, wie zum Beispiel die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffs in der Faser, maßgebend.

Literatur:

- 1) J. Carbonell u. Mitarbeiter: „Beeinflussung der Desorption der Dispersionsfarbstoffe aus PES-Fasern durch nichtionogene Tenside“; Publikation in Vorbereitung; Vortrag, gehalten am 9. Kongreß der IFVTC in München (1972)
- 2) R. Walliser: „Contribution à la détermination des caractéristiques cinétiques de la teinture des fibres de polyester avec des colorants de dispersion“; Thèse, Besançon (1969)
- 3) J. Carbonell, J. P. Merminod, R. Hasler: „Características tintóreas de las fibras acrílicas: sus repercusiones en el proceso de tintura“; Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial; Tarrasa, No. 34, 23-56 (1968)
- 4) W. Langmann: „Polymere Tenside mit Polyäther-Seitenketten und ihre Wechselwirkung mit Säurefarbstoffen“; Tenside 7 (4), 198-201 (1970)
B. R. Craven, A. Datyner: „The interaction between some acid wool dyes and nonylphenol-ethylenoxid derivatives“; JSDC 77 (7), 304-312 (1961)

Diskussion

Bühler: Sie haben hier über Probleme berichtet, die sicherlich in alle Bereiche des Farbstoffherstellers, aber auch in die des Veredlers, ja sogar in die des Verbrauchers ausstrahlen werden.

Darf ich gleich mit einer Frage an Sie beginnen? Bei einer Fixierung des Farbstoffes durch dye-sites der Faser, sagten Sie, nähmen die K-Werte mit zunehmender Tensidkonzentration ab. Ist das vielleicht die Relation oder der Quotient, der hier kleiner wird?

Carbonell: Ich habe mich vielleicht in der Eile nicht ganz so präzise ausgedrückt, wie ich das hätte machen sollen. Die Relation, die am Schluß einer thermischen Behandlung zu erwarten ist, nämlich

$$K = \frac{C_T \cdot F}{C_F \cdot T}$$

hängt von der Art der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser ab. Wenn eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser besteht, dann wird mit zunehmender Menge an nichtionogenem Tensid die Relation immer kleiner. Ist keine Wechselwirkung vorhanden, das heißt, löst sich der Farbstoff in der Faser und desorbiert nach einer Gleichgewichtsverteilung, so erwarten wir mit zunehmender Menge an nichtionogenem Tensid eine Konstanzhaltung des K-Wertes.

Richter: Ich möchte Ihnen sehr danken, daß Sie dieses Problem hier in aller Ausführlichkeit dargestellt haben. Es ist uns ja allen bekannt, daß die Problematik, die dahintersteht, oft der Gegenstand recht umfangreicher Reklamationen und Beanstandungen sein kann. Es sollte hier aber doch ganz deutlich darauf hingewiesen werden, daß bei Reklamationen – wenn beispielsweise die Reibechtheit oder die Detachierbarkeit durch Thermofixieren oder durch Raggern von Dispersionsfärbungen mit Tensiden plötzlich schlecht wird – der Veredler oder derjenige, der diese Färbung hergestellt bzw. der sie mit dem Tensid behandelt hat, allein dafür verantwortlich ist. Kein Farbstoffhersteller garantiert irgendwelche Echtheiten der Farbstoffe auf irgendwelchen Fasern in Anwesenheit von Tensiden.

Ich bin recht froh, gehört zu haben, daß auch Sie noch keine Patentlösung haben. Das ist für uns eine gewisse Genugtuung, denn wir haben diese Patentlösung auch noch nicht.

Es ist nur einmal wichtig, daß man dieses Problem genau kennt und daß jeder sich dieser Problematik einmal bewußt wird.

Eines, was die Lösung betrifft, möchte ich allerdings noch hinzufügen: Wir sind nicht der Meinung, daß wir die Lösung in der Auswahl der Farbstoffe finden werden, sondern eher in der Auswahl von Tensiden, Avivagen oder Nachbehandlungsprodukten. Wir haben hier sehr umfangreiche Arbeiten ausgeführt und gefunden, daß fast alle Äthylenoxidprodukte, die üblicherweise verwendet werden, einen sehr negativen Effekt haben und sehr deutliche Echtheitsverschlechterungen

bringen. Allerdings haben wir sehr günstige Ergebnisse mit Kieselsäureestern erzielt können, mit speziellen Kieselsäureestern, die zusätzlich noch einen weichen Griff geben und auch Effekte zeigen, die man bisher nur mit Äthylenoxidprodukten erreichen konnte.

Carbonell: Ich möchte nur noch einmal wiederholen, was ich schon vorhin betonte: Das Problem ist sicher von irgendeiner Seite zu lösen. Eine Echtheit versuchen wir immer durch zwei verschiedene Parameter zu definieren, beispielsweise durch Anblutung des Begleitmaterials oder durch Änderung der Nuance. Diese Problematik, die wir hier behandeln, tritt im Grunde vorwiegend bei dunklen Färbungen auf, weil dabei eine Verschlechterung der Reibechtheit viel deutlicher zum Ausdruck kommt als eine Nuanceänderung. Selbstverständlich ist es möglich, Empfehlungen zu machen, wie die Verschlechterung von Reibechtheiten vermieden werden könnte, doch war es schon bei der Auswahl von Farbstoffen und Tensiden – also von Systemen – sehr schwierig, Kombinationen zu finden, die auch wirklich stabil sind, das heißt, die einander gegenseitig nicht stören.

Deshalb glaube ich aber nicht, daß man die Lösung dafür verallgemeinern und eine gleiche Empfehlung betreffend Chemikalien für alle Farbstoffe schlechthin machen kann. Darin stimme ich mit Ihnen allerdings überein: Durch Zusätze von Chemikalien kann man einiges erzielen, doch eine Extrapolation von der einen Lösung auf andere Fälle scheint mir jedoch fraglich zu sein, weil beispielsweise im Fall von hellen Färbungen dasselbe Produkt zu Nuanceänderungen führen könnte.

Burghardt: Könnte man nach Ihren Aussagen nicht annehmen, daß das von Ihnen benutzte Tensid NIT eine Art Carrierwirkung oder Egalisierwirkung ausübt? Man kann da die Überlegung anschließen, daß verschiedene Tenside – die Zahl ist ja sehr groß, wenn Sie beispielsweise bei den nichtionogenen ein Tensid mit einem geringeren AIO-Gehalt oder einem längeren hydrophoben Rest herausgreifen – beginnen, ganz verschiedene Wirkungen auszuüben. Wenn Sie nun beispielsweise in dieser Reihe weitergehen und anschließend einen Versuch mit einem anionenaktiven Tensid ausführen, werden sich dann diese Ergebnisse auch bestätigen?

Kann man nicht in diesem Zusammenhang von der Annahme ausgehen, daß ein Tensid (z. B. NIT) nur unter der Voraussetzung, daß es in das Fadenmaterial einmigriert, um an den Farbstoff heranzukommen und damit eine Art Carrier- oder Egalisierwirkung ausübt, die Thermomigration verstärkt? Ein Tensid – ganz gleich, wie es gebaut ist – müßte sterisch vielleicht so konstruiert sein, daß es sehr schlecht in den Faden einmigrieren kann. Man könnte das vielleicht durch eine sterische Hinderung erzielen.

Carbonell: Ich habe das NIT nur als ein Beispiel gewählt; wir haben aber selbstverständlich auch andere Tenside – sogar mit anionischem bzw. kationischem Charakter – untersucht, wobei wir feststellen, daß das Verhalten bei einer bestimmten Verschiebung der K-Werte immer ähnlich ist, wenn wir ein anderes Tensid nehmen. Die K-Werte sind auch hierbei entsprechend höher oder tiefer, solange keine feste Bindung zwischen Farbstoff und Faser vorhanden ist.

Die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Tensid, von der ich aber gesprochen habe, und zwar bezüglich chemischer Zerstörung des Farbstoffes, ist aber in keiner Weise vorhersehbar. Bis jetzt zeigten unsere Versuche – und wir verwenden zur Auswertung die Variananalyse –, daß durch Änderung des Tensids keine regelmäßige und stufenweise Verschiebung der K-Werte stattfindet, sondern nur immer unerwartete Effekte auftreten, und zwar ohne daß man dafür einen bestimmten Farbstoff oder Chemikalien verantwortlich machen könnte.

Burghardt: Es wurde heute ja auch sehr viel über Oligomere gesprochen, und da kennen wir gerade bei den nichtionogenen Tensiden – beim Polyester, natürlich – diese Unterschiede, die ich eben hier anklängen ließ, sehr gut. Da ist nämlich durchaus eine Abhängigkeit vom AIO-Gehalt und sonstigem Molekülhabitus zu erkennen. Bei der Oligomerenmigration stimmt also meine Behauptung durchaus.

Carbonell: Ja, wenn Sie es nur mit einem Farbstoff oder – sagen wir besser – in diesem Fall mit Oligomeren zu tun haben, wobei ich die Oligomeren nicht bloß als einfache definierte Substanzen bezeichnen möchte – denn da würde ich mit Herrn Professor Senner in Schwierigkeiten kommen –, dann können Sie noch eine richtige Übersicht über das Verhalten der Tenside gewinnen. Wenn es aber um Empfehlungen für die ganze Breite des Spektrums an Dispersionsfarbstoffen geht, dann wird das Problem sehr kompliziert.

Die Wechselwirkungen, von denen ich gesprochen habe, bedeuten also nichts anderes, als daß in jedem Fall ein ganz bestimmter Farbstoff mit einem ganz bestimmten Tensid gute Resultate ergibt. Wenn man aber bei gleichem Tensid den Farbstoff verändert, dann können sich ganz unerwartete Ergebnisse ergeben. Und dies bedeutet im weitesten Sinn die Wechselwirkung, von der ich gesprochen habe.

Pajgr: Wir haben sehr ähnliche Beobachtungen bei anderen Textilhilfsmitteln, beispielsweise bei der wasserabstoßenden Imprägnation, gemacht, und dabei ähnliche, noch viel ausgeprägtere Resultate erhalten. Ganz spezifisch verwendeten wir Chromkomplexverbindungen und Verbindungen auf Pyridinbasis. Dabei hat sich gezeigt, daß die Reibechtheiten nicht nur sehr stark mit der angewendeten Fixiertemperatur ansteigen, sondern daß auch manche Farbstoffe einen sehr starken Farbtonumschlag nach der Fixierung zeigten.

Carbonell: Das ist sicher eine ganz nützliche Ergänzung. Es ist ja auch möglich, Färbungen nach dem Thermosolverfahren abzuziehen, und es sind auch schon solche Produkte, die dafür geeignet sind, auf dem Markt. Diese Produkte, ähnlich wie Produkte, die nicht ganz so gut zum Abziehen geeignet sind, extrahieren nicht nur den Farbstoff, sondern bewirken auch eine starke Nuanceänderung. Das ist auch eine Bestätigung der Befürchtung, die Sie eben erwähnt haben. Manches Mal bemerken wir nach der thermischen Behandlung eine Abnahme der C_T-Werte, also ohne eine Verschlechterung der Reibechtheit – der Farbstoff muß aber irgendwo sein, denn er ist nicht mehr auf der Faser –, und wir können nicht mehr von einem Verteilungskoeffizienten sprechen. Es muß also eine Zerstörung des Farbstoffes vor sich gegangen sein, entweder in Form einer anderen Nuance oder in Form einer vollkommenen Entfärbung.

Über Brennverhalten und Brennmechanismus von Synthefasern

Dr. Ulrich Einsele

Institut für Textilchemie der Universität Stuttgart

Um das Brennverhalten von Synthefasern möglichst umfassend zu charakterisieren, ist eine einzige Meßgröße nicht ausreichend. Es müssen eine Reihe von Einzelfaktoren erfaßt werden, wie zum Beispiel Entzündbarkeit, Brenngeschwindigkeit, Verbrennungswärme und Sauerstoffbedarf. Das Schmelzen verschiedener Synthefasern beeinflusst ebenfalls das Brennverhalten. Auch Brandnebenscheinungen, wie die Rauchentwicklung und die Bildung toxischer Gase, sind zum Brennverhalten im weiteren Sinne hinzuzurechnen. Gewebekonstruktion und räumliche Lage des Textilmaterials beim Brennen sind weitere Einflußfaktoren.

Das Brennverhalten wird durch den Brennmechanismus bestimmt, der in ursächlichem Zusammenhang mit dem Pyrolysemechanismus steht. Bei Kenntnis der Art und Menge an Zersetzungsprodukten, die bei der Pyrolyse entstehen, läßt sich auch das Brennverhalten zum größten Teil erklären. Es wird auf die bei der Pyrolyse von Polyester-, Polyacrylnitril- und Polyamidfasern entstehenden Produkte eingegangen und der Pyrolysemechanismus diskutiert.

Eine Beeinflussung des Brennverhaltens und des Brennmechanismus mit dem Ziel einer verminderten Brennbarkeit wird angestrebt. Eine Lenkung der Pyrolyse in der Weise, daß weniger brennbare Produkte entstehen, kann als die sicherste Methode zur Herabsetzung der Brennbarkeit angesehen werden. Die praktischen Möglichkeiten hierfür sind bei Synthefasern allerdings noch begrenzt.

Ein weiterer Weg, die Brennbarkeit zu vermindern, besteht darin, die Oxidation der gebildeten Pyrolyseprodukte zu verzögern. Beispiele hierfür werden angeführt. Wie man das Brennverhalten von Synthefasern durch Färbungen und Ausrüstungen beeinflussen kann, wird ebenfalls gezeigt.

In order to characterize the combustion of synthetic fibres most comprehensively, a single value is not sufficient. A series of individual factors must be known, such as the inflammability, combustion-rate, the oxygen-demand, and the combustion-heat. The melting of various synthetic fibres also influences the combustion. Side-effects of combustion, such as smoke and formation of toxic gases must be considered additionally. Further influencing factors are fabric-structure and the position where the textile material is located during combustion.

The combustion is determined by the combustion-mechanism which is in causative relation to the pyrolysis. Knowing the kind and quantity of decomposition-products forming during the pyrolysis, the combustion can largely be explained. The products forming during pyrolysis of polyester-, polyacrylonitrile- and polyamide fibres are discussed and the mechanism of pyrolysis, too.

What is aimed at, is a reduced combustibility. The control of the pyrolysis in a way that fewer combustible products evolve, can be looked at as the safest method to reduce combustibility. Practical possibilities for achieving this aim with synthetic fibres are yet limited.

Another way of reducing the combustibility consists in inhibiting oxidation of the pyrolysis-products. Examples will be given. It will also be shown, how the combustion of synthetic fibres can be controlled by dyes and finishes.

EINLEITUNG

Die Brennbarkeit und das Brennverhalten von Textilien haben in den letzten Jahren stark an Interesse gewonnen. Dies trifft nicht nur für die Textilindustrie selbst zu, sondern auch für die Textilhilfsmittel- und die Chemiefaserindustrie. Die rege Aktivität, die auf dem Gebiet des textilen Flammsschutzes festzustellen ist, dürfte hauptsächlich auf eine Reihe von gesetzlichen Vorschriften über die Brennbarkeit von Textilien zurückzuführen sein, die in verschiedenen Ländern erlassen wurden. Besonders in den USA sind in letzter Zeit verschärfte Bestimmungen in Kraft getreten. Während früher eine Flammfestausrüstung in erster Linie für Arbeitsschutzkleidung, für militärische Zwecke und für Dekorationsstoffe in Betracht kam, zieht man sie neuerdings auch für Heimtextilien, Nachtkleidung, Bett- und Tischwäsche in Erwägung. Die Flammfestausrüstung von Textilien, die bei der Ausstattung von Verkehrsmitteln verwendet werden, ist bereits üblich.

Die Brennbarkeit bzw. der Flammsschutz von Textilien sind ein äußerst komplexes und vielschichtiges Problem, wobei die Untersuchungen von Brennverhalten und Brennmechanismus lediglich ein Teilgebiet darstellen.

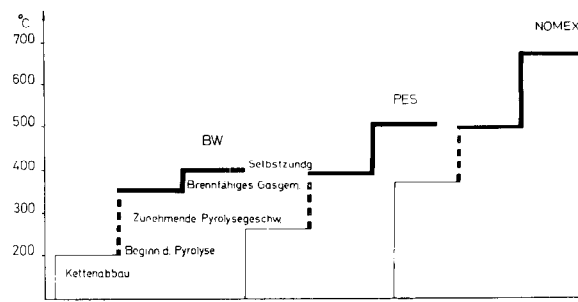
DIE PYROLYSE ALS VORAUSSETZUNG FÜR DEN BRENNVORGANG

Textilien brennen erst nach vorhergehender äußerer Hitze- einwirkung, und zwar erst bei Temperaturen, bei denen sie selbst gar nicht mehr existent sind. Das heißt, sie werden vorher thermisch zersetzt, so daß in Wirklichkeit nur die Spaltprodukte der Fasern brennbar sind, nicht aber die Fasern selbst. Das Brandgeschehen wird daher in erster Linie durch die Spaltprodukte bestimmt.

Bei Einwirkung steigender Temperaturen auf Textilfasern erfolgt zunächst ein Kettenabbau, also eine Verminderung des Durchschnittspolymerisationsgrades. Mit steigender Temperatur setzt eine langsame Pyrolyse ein, das heißt, die hochmolekulare Verbindung wird thermisch zersetzt, und es tritt ein Gewichtsverlust ein, wobei niedermolekulare, flüchtige und zum großen Teil brennbare Verbindungen entstehen. Eine unmittelbare Brandgefahr liegt hierbei zunächst noch nicht

vor, da die Bildung von brennbaren Verbindungen anfänglich so langsam verläuft, daß noch kein brennfähiges Gasgemisch gebildet wird. Je mehr die Temperatur zunimmt, umso rascher verläuft auch die Pyrolyse, bis ein brennfähiges Gasgemisch mit Luft entsteht. Bei dieser Temperatur, die man auch als kritische Pyrolysetemperatur bezeichnen könnte, tritt Brandgefahr auf. Hier ist eine Fremdzündung, zum Beispiel durch einen Funken, möglich. Steigt die Temperatur noch weiter, so wird schließlich eine Selbstentzündung des Gasgemisches herbeigeführt. Soll das Gewebe selbständig ohne äußere Energiezufuhr weiterbrennen, so muß bei der Verbrennung mindestens so viel Wärme frei werden, als notwendig ist, um das Material zu pyrolysieren und die Pyrolyseprodukte in den gasförmigen Zustand überzuführen.

Die einzelnen Stufen der Pyrolyse liegen bei verschiedenen Fasern auf ganz unterschiedlichen Temperaturniveaus, woraus sich ebenfalls Anhaltspunkte über ihre Feuergefährlichkeit ergeben (Abb. 1).



Schematische Darstellung des Pyrolyseverlaufs bei Baumwolle Polyester u. NOMEX

□ ungefährliche Pyrolyse ▣ Gefahrenzonen

Abb. 1:

Ohne vorhergehende Pyrolyse und ohne die Bildung brennbarer Zersetzungsprodukte ist keine Entzündung und kein Brennen von Textilien möglich. Deshalb kommt den Pyrolysevorgängen im Zusammenhang mit dem Brennverhalten und dem Flammsschutz große Bedeutung zu.

BESCHREIBUNG DES BRENNVERHALTENS

Wenn man das Brennverhalten von Textilien beschreiben will, muß man eine ganze Reihe von Eigenschaften berücksichtigen, die zusammen das Gesamtbild ergeben. Man kann also nicht mit einer einzigen Meßgröße das Brennverhalten charakterisieren. Es handelt sich hierbei um eine komplizierte und von mehreren Faktoren beeinflussbare Erscheinung. Um das Brennverhalten eines Textilmaterials beschreiben zu können, sollten Eigenschaften zur Charakterisierung des Brennverhaltens über eine Reihe von Einzelercheinungen bekannt sein:

Hiezu gehören Angaben über die Entzündbarkeit, wobei die Zündzeit und die Zündtemperatur eine Rolle spielen. Bei der Zündtemperatur ist wiederum zwischen der Selbstentzündungstemperatur und der Temperatur, bei der eine Fremdzündung (z. B. durch eine Flamme oder einen Funken) möglich ist, zu unterscheiden.

Eine weitere Größe ist die Brenngeschwindigkeit, wobei man zwischen der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit und der auf das Gewicht bezogenen Brenngeschwindigkeit unterscheiden kann. Die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit gibt die Wegstrecke an, welche die Flammenfront in der Zeiteinheit zurücklegt. Die auf das Gewicht bezogene Brenngeschwindigkeit gibt die Gewichtsmenge an, die in der Zeiteinheit abbrennt.

Die beim Brand auftretende Wärmeentwicklung ist ebenfalls für die Charakterisierung des Brennverhaltens von Bedeutung. Diese steht wiederum im Zusammenhang mit der Flammentemperatur.

Wichtig ist auch der Sauerstoffbedarf, der sogenannte LOI-Index, der mit der Lösbarkeit bzw. der Unterbindung des Brennvorganges in Zusammenhang gebracht werden kann.

Aussagen über das Nachglimmen sowie über Brandnebenerscheinungen, wie die Rauchentwicklung, das Schmelzverhalten und die Bildung toxischer Gase, gehören ebenfalls zu einer vollständigen Beschreibung des Brennverhaltens.

Besonders wichtig für die Beschreibung des Brennverhaltens und für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit sind aber die Entzündbarkeit und die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit.

a) Entzündbarkeit

Eine Entzündung ist dann möglich, wenn die sogenannte kritische Pyrolysetemperatur erreicht ist, das heißt diejenige Temperatur, bei der sich bei der Pyrolyse ein brennfähiges Gasgemisch bildet, das durch eine Flamme oder einen Funken zur Entzündung gebracht werden kann. Ist keine fremde Zündquelle vorhanden, so tritt erst eine Entzündung ein, wenn die Selbstentzündungstemperatur des Gasgemisches erreicht ist. In Tabelle 1 sind die Temperaturen für die Fremdzündung und die Selbstentzündung verschiedener Natur- und Synthesefasern zusammengestellt.

Tabelle 1: Temperaturen für Fremdzündung und Selbstentzündung verschiedener Fasern

Faser	Fremdzündung °C	Selbstentzündung °C
BW	350	400
WO	325	590
PA	390	510
PES	390	508
PAC	250	515
PP	375	495
CT	325	490
Nomex	490	675

Baumwolle besitzt mit 400° C die niedrigste Selbstentzündungstemperatur. Bei den wichtigsten Synthesefasern Polyamid, Polyester und Polyacrylnitril liegen die Selbstentzündungstemperaturen knapp über 500° C, während Wolle eine Selbstentzündungstemperatur von 590° C besitzt. Bei den Polyacrylnitrilfasern liegt die Fremdzündtemperatur mit 250° C relativ niedrig.

Bei den thermoplastischen Fasern wird die Entzündbarkeit durch den Schmelzvorgang sehr stark beeinflusst. Wenn man versucht, thermoplastische Fasern zu entzünden, wird man feststellen, daß dies unter bestimmten Voraussetzungen gar nicht ohne weiteres gelingt. Dies soll am Beispiel eines Polyamidgewebes ersichtlich gemacht werden (Abb. 2).

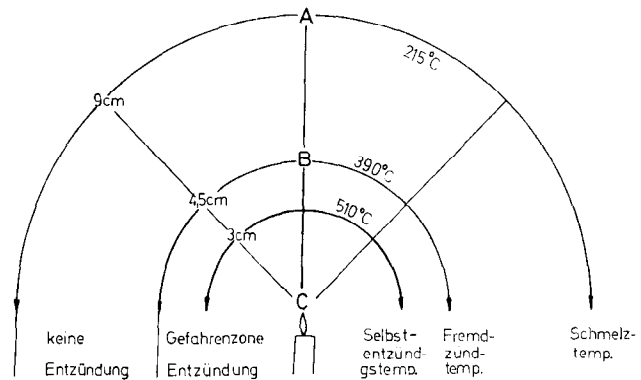


Abb. 2: Beeinflussung der Entzündbarkeit thermoplastischer Fasern durch das Schmelzverhalten

Als Zündquelle soll die Sparflamme eines Bunsenbrenners dienen. Mit zunehmender Entfernung von der Flamme nimmt die Temperatur ab. Im Abstand von 3 cm von der Flammenspitze liegt eine Temperatur von 510° C vor; dies entspricht der Selbstentzündungstemperatur von Perlon. Im Abstand von 4,5 cm liegt die Fremdzündtemperatur, also 390° C, und im Abstand von 9 cm die Schmelztemperatur von 215° C vor.

Wenn man nun versucht, das Gewebe zu entzünden, so schmilzt das Material, und die Schmelze weicht so weit von der Flamme zurück, bis die Schmelztemperatur unterschritten ist, also bis zum Punkt A. Dies bedeutet, daß sich das Gewebe aus dem gefährlichen Temperaturbereich B-C, in dem eine Entzündung möglich ist, zurückzieht. Je weiter die Fremdzündtemperatur und die Schmelztemperatur auseinander liegen, umso schwieriger ist die Entzündung. In Tabelle 2 werden die Fremdzündtemperaturen und die Schmelztemperaturen verschiedener Synthesefasern miteinander verglichen. Je größer die Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen ist, umso schwieriger ist die Entzündung. Thermoplastische Fasern zeigen also im Hinblick auf die Entzündbarkeit ein günstigeres Verhalten als nicht thermoplastische Fasern, wie Baumwolle oder Wolle. Hierbei ist jedoch eine wichtige Einschränkung zu machen. Diese Aussage gilt nur für freihängende Gewebe, bei denen ein Zurückweichen der Schmelze möglich ist. Befinden sich die Textilien auf einer Unterlage, so daß die Schmelze nicht zurückweichen bzw. abtropfen kann, so ist ebenfalls eine Entzündung möglich. Diesen Verhältnissen wird beim sogenannten Apex-Test Rechnung getragen.

Tabelle 2: Differenz zwischen Schmelztemperatur und Fremdzündtemperatur

Faser	Schmelzpunkt	Fremdzündung °C	Differenz °C
Polypropylen	164-175	375	ca. 205
Polyamid 6	215	390	175
Polyester	250	390	140
Polyacrylnitril	215-255	250	0

b) Brenngeschwindigkeit

Für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit eines Textilmaterials ist die Brenngeschwindigkeit, vor allem die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, von großer Bedeutung. Die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab. Zum Beispiel wird sie

vom Energieaufwand, der für die thermische Zersetzung der Fasern erforderlich ist, beeinflusst. Ist diese Energiemenge gering, so verläuft die Pyrolyse und damit auch der Brennvorgang rasch. In diesem Zusammenhang spielt auch die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge eine Rolle, die die Energie für die Pyrolyse liefert. Insofern ist die Brenngeschwindigkeit auch von der chemischen Konstitution des Materials abhängig.

Anhand von Literaturangaben wurde die Brenngeschwindigkeit verschiedener Textilien mit annähernd gleichem Quadratmetergewicht und gleicher Struktur zusammengestellt. Bei den diesbezüglichen Messungen wurde die Zeit ermittelt, die die Flamme benötigt, um zwei Marken an einem senkrecht hängenden Gewebe zu durchlaufen. Um ein Abtropfen der Schmelze bei thermoplastischen Fasern zu vermeiden, wurde ein Glasfasergewebe als Stützgewebe verwendet. Bei einem Vergleich der Brennzeiten läßt sich folgende Reihe abnehmender Brenngeschwindigkeiten aufstellen:

Zellulose > Zelluloseacetat > Polyacrylnitril > Polyamid > Polyester > Wolle

Die Abhängigkeit der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit von der chemischen Konstitution ist jedoch von sekundärer Bedeutung. Von größerem Einfluß sind das Gewebegewicht, die Gewebestruktur und die räumliche Lage des textilen Flächengebildes beim Brennen. Bei unterschiedlichen Gewebestrukturen und -gewichten wird sich deshalb die angegebene Reihenfolge für die Brenngeschwindigkeit verändern.

c) Wärmeentwicklung

Die bei der Verbrennung freigemachte Wärmemenge kann ebenfalls zur Charakterisierung des Brennverhaltens herangezogen werden. Je mehr Wärme bei der Verbrennung freigemacht und auf die Umgebung ausgestrahlt wird, umso größer ist die Gefahr einer Entzündung benachbarter Gegenstände und damit einer Brandausdehnung. Entscheidend für die Beurteilung der Brandgefahr ist hierbei nicht die pro Gramm Faser freigemachte Wärmemenge, sondern die in der Zeiteinheit freigemachte Wärmemenge, bezogen auf ein bestimmtes Volumen. Ein leichtes, sehr rasch abbrennendes Baumwollgewebe ist sicherlich feuergefährlicher als ein schweres und langsam abbrennendes Baumwollgewebe, obwohl beide die gleiche Verbrennungswärme pro Gramm Faser aufweisen. Die Ermittlung der pro Zeiteinheit und Volumen freigemachten Wärmemenge wäre sicherlich für die Beurteilung des Brandgeschehens von Nutzen, bereitet aber beachtliche experimentelle Schwierigkeiten. Indirekt könnte man die Flammentemperatur als Maß für die in der Zeiteinheit freigemachte Wärmemenge ansehen. In Tabelle 3 werden die Flammentemperaturen und die Verbrennungswärmen einiger Fasern miteinander verglichen.

Tabelle 3: Maximale Flammentemperatur und Verbrennungswärme verschiedener Fasern

Faser	max. Flammentemp. ° C	Verbrennungswärme Kcal/g
PP	839	10,5
PAC	855	8,6
PA	875	7,9
PES	697	5,7
WO	680	4,95
BW	860	4,5

Wie Tabelle 3 zeigt, laufen Verbrennungswärme und Flammentemperatur nicht parallel. Brennende Baumwolle besitzt eine relativ hohe Flammentemperatur, aber eine niedrige Verbrennungswärme, was auf eine rasche Verbrennung schließen läßt. Von den Synthefasern besitzen Polyesterfasern eine Flammentemperatur, die deutlich unter jener von Baumwolle liegt.

Ein Vergleich der Flammentemperaturen ist natürlich nur dann möglich, wenn das Abbrennen unter gleichen Außenbedingungen erfolgt. Bei der Ermittlung der Flammentemperatur wurde so vorgegangen, daß ein Gewebestreifen von 6x20 cm auf einem Spannrahmen unter einem Winkel von 45° abgebrannt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement von geringer Masse.

d) LOI-Index

Eine immer häufiger angewandte Methode zur Charakterisierung des Brennverhaltens ist die sogenannte Sauerstoffbedarfsmessung bzw. die Bestimmung des Limiting Oxygen Index. Hierbei wird diejenige Sauerstoffkonzentration in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch ermittelt, die gerade noch ausreicht, um das Gewebe brennend zu halten. Bei diesem Test wird der Prüfling an der Oberkante gezündet und brennt wie eine Kerze abwärts. Ein kleiner LOI-Index bedeutet, daß das Material auch noch bei einem geringen Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre brennt, während bei einem hohen LOI-Index ein hoher Sauerstoffbedarf zum Brennen vorliegt. Dies ist natürlich für das Brandgeschehen von Bedeutung. Ein Gewebe, das einen geringen LOI-Index besitzt, brennt hartnäckiger, das heißt, ein derartiger Brand widersetzt sich eventuellen Löschversuchen durch Sauerstoffentzug stärker. In Tabelle 4 sind die LOI-Werte verschiedener Fasern angegeben.

Tabelle 4: LOI-Werte verschiedener Fasern

Faser	LOI-Index
Polyacryl	18
Triacetat	18,4
Polypropylen	18,6
Viskose	18,9
Baumwolle	19
Polyamid	20
Polyester	22
Wolle	25,2
Nomex	28,2
PVC-Faser	37,1
BW/PES 50:50	18,4

Den geringsten Sauerstoffbedarf besitzen Polyacrylnitrilfasern, gefolgt von Triacetat-, Polypropylen- und Zellulosefasern. Einen relativ hohen Sauerstoffbedarf haben die Polyesterfasern und Wolle. Interessant ist, daß eine Mischung BW/PES einen geringeren LOI-Index aufweist als die Einzelkomponenten.

e) Nachglimmen

Das Nachglimmen eines abgebrannten Materials kann zu einem Wiederaufleben und einer Ausbreitung des Brandes führen und stellt somit eine zusätzliche Gefahrenquelle dar. Besonders ungünstig verhalten sich hier die Zellulosefasern, die sehr stark nachglimmen. Synthefasern sind in dieser Beziehung weit ungefährlicher. Hier ist beim Brennen kaum ein Nachglimmen zu beobachten.

f) Rauchentwicklung

Von den Brandnebenerscheinungen wird der Rauchentwicklung und der Bildung toxischer Gase immer größere Bedeutung zugemessen. Abgesehen von direkten Verbrennungen, ist das Einatmen von Rauch und toxischen Gasen die häufigste Todesursache bei Brandunfällen. Die Rauchentwicklung hängt sehr stark von zufälligen Faktoren ab, wie der Luftzufuhr, dem Feuchtigkeitsgehalt des brennenden Gewebes u. a. Läßt man aber verschiedene Textilien unter gleichen äußeren Bedingungen abbrennen, so kann man doch vergleichende Aussagen über die Rauchentwicklung beim Verbrennen verschiedener Fasern machen. Verschiedene Arbeiten amerikanischer Autoren haben gezeigt, daß die Rauchentwicklung bei Synthefasern stärker ausgeprägt ist als bei natürlichen Fasern. Hierbei konnte folgende Reihe zunehmender Rauchentwicklung ermittelt werden:

Wolle < Zellulose < Polyamid < Polyester

g) Schmelzverhalten

Das Schmelzen thermoplastischer Fasern wirkt im Hinblick auf die Entzündbarkeit gefahrermindernd, wenn die Schmelze von der Zündquelle zurückweichen kann, also vor allem bei frei hängenden Textilien. Andererseits können aber durch das Schmelzen auch zusätzliche Gefahren entstehen. Werden Kleidungsstücke aus thermoplastischen Fasern direkt auf der Haut getragen, so kommt es auf Grund der starken Schrumpfung vor dem Schmelzen zu einem guten Wärmekontakt mit der Haut. Die Schmelze bleibt auf der Haut haften und führt im allgemeinen zu schweren Brandverletzungen.

h) Toxische Gase

Über die Bildung toxischer Gase bei der thermischen Zersetzung von Fasern ist noch relativ wenig bekannt. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die CO-Bildung, die praktisch bei allen Fasern auftreten kann. Bekannt ist weiterhin, daß bei der Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern Blausäure gebildet wird. Aus halogenhaltigen Fasern spaltet sich Halogenwasserstoff ab, der unter Umständen schwere Korrosionsschäden verursachen kann.

Wenn man das Brennverhalten der Synthesefasern zusammenfassend beurteilt, so kann man, vorausgesetzt, daß man beim Brennen vergleichbare Verhältnisse vorliegen hat, folgende Aussagen machen:

- Die Entzündung der thermoplastischen Synthesefasern erfolgt schwerer als bei natürlichen Fasern.
- Die Brenngeschwindigkeit liegt zwischen derjenigen von Zellulosefasern und Wolle.
- Für die Selbstentzündungstemperatur trifft dasselbe zu.
- Die Flammentemperatur reicht an diejenige der Baumwolle heran, oder sie liegt darunter. Besonders bei Polyesterfasern wurde eine deutlich tiefer liegende Flammentemperatur gemessen.
- Die Rauchentwicklung ist bei Synthesefasern stärker ausgeprägt als bei natürlichen Fasern.
- In bezug auf das Nachglimmen verhalten sich Synthesefasern günstiger als natürliche Fasern.
- Das Schmelzen synthetischer Fasern kann je nach dem Einsatzgebiet der Textilien von Vorteil sein, kann aber auch zusätzliche Gefahren verursachen.

BRENNMECHANISMUS

Nach der Beschreibung des Brennverhaltens soll auf die tieferen Ursachen der Brennbarkeit und auf den Brennmechanismus eingegangen werden. Der Brennmechanismus hängt sehr eng mit dem Pyrolysemechanismus zusammen, das heißt mit der Art und der Menge an Zersetzungsprodukten, die bei der Einwirkung höherer Temperaturen entstehen. Um Einblick in den Brennmechanismus zu bekommen, müssen die Pyrolyseprodukte bekannt sein, welche die Brennbarkeit der Fasern verursachen.

Bei Zellulosefasern ist die Pyrolysereaktion schon sehr eingehend untersucht worden, und die bei der Pyrolyse entstehenden Verbindungen sind weitgehend bekannt. Man weiß heute, daß bei der Pyrolyse von Zellulose etwa dreißig verschiedene brennbare Verbindungen entstehen, unter anderen Methanol, Äthanol, Acetaldehyd, Furfurol, Furfurylalkohol und Acrolein.

Außerdem weiß man mit ziemlicher Sicherheit, daß als primäres Pyrolyseprodukt das Laevoglukosan entsteht, das für

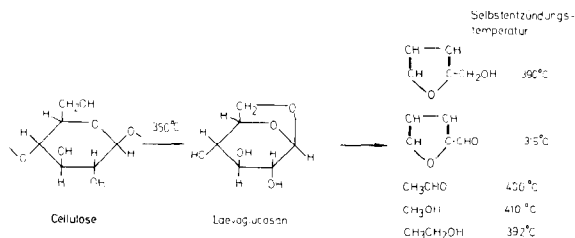


Abb. 3: Bildung leicht brennbarer Verbindungen bei der Pyrolyse von Cellulose

die Brennbarkeit der Zellulose von großer Bedeutung ist. Das Laevoglukosan bildet bei der weiteren Zersetzung leicht brennbare Folgeprodukte (Abb. 3).

Auf Grund der bei der Pyrolyse entstehenden Verbindungen ist es also möglich, das Brennverhalten zu verstehen und Einblick in den Brennmechanismus zu bekommen.

Die Zellulosefaser ist eine leicht brennbare Faser, eben weil bei der Pyrolyse viele und leicht brennbare Bruchstücke entstehen.

Als Gegenstück zu den leicht brennbaren Zellulosefasern können verschiedene unter normalen Bedingungen nicht brennbare organische Fasern angeführt werden, zu denen die aromatischen Polyamide, wie Nomex-, Durette- und Benzimidazolfasern, gehören sowie Fasern, die unter der Bezeichnung Kynol und Enkatherm bekannt sind. Warum die genannten organischen Fasern nicht brennen, wird sofort einleuchten, wenn man die Pyrolyseprodukte dieser Fasern kennt. In Tabelle 5 sind einige Pyrolyseprodukte solcher Fasern aufgeführt.

Tabelle 5: Pyrolyseprodukte schwer brennbarer Fasern

Faser	aromatisches Polyamid	Kynol	Enkatherm
Pyrolysetemp.	480° C im Vakuum ¹⁾	800° C im Luftstrom ²⁾	800° C im Luftstrom ^{2, 3)}
CO ₂	54,2	55,6	75,8
CO	17,6	8,97	0,56
H ₂ O	21,0	8,50	9,00
N ₂	—	—	6,37
Rückstand	—	—	23,2
Benzol	2,5	—	—
Wasserstoff	1,3	—	—

- 1) Molprozent im Pyrolysat
- 2) Gewichtsprozent des Ausgangsmaterials
- 3) Daß die Summe der Pyrolyseprodukte mehr als 100% ausmachen kann, hängt damit zusammen, daß die Pyrolyse im Luftstrom durchgeführt wurde und somit in den Pyrolyseprodukten Sauerstoff aus der Luft enthalten ist.

Als Hauptpyrolyseprodukte entstehen unbrennbare Verbindungen, besonders CO₂ und Wasser. Die Bildung von brennbaren Pyrolyseprodukten ist im Vergleich zu anderen organischen Fasern, wie zum Beispiel Zellulosefasern, Polyamid- und Polyesterfasern, sehr stark reduziert.

Die klassischen Synthesefasern, die ebenfalls zu den brennbaren Fasern gehören, liegen in ihrem Brennverhalten zwischen den Zellulosefasern und den erwähnten nicht brennbaren bzw. schwer brennbaren organischen Synthesefasern. Über die pyrolytischen Vorgänge bei Synthesefasern unter Brennbedingungen ist noch weit weniger bekannt als bei Zellulosefasern. Die Kenntnis dieser Pyrolysevorgänge ist aber die eigentliche Voraussetzung für das Verständnis des Brennverhaltens und des Brennmechanismus sowie seiner Beeinflussung.

a) Polyesterfasern

Die bei der Pyrolyse von hochmolekularen Verbindungen entstehenden Zersetzungsprodukte können nach ihrer Flüchtigkeit in drei Gruppen eingeteilt werden, und zwar in gasförmige Produkte, in hochsiedende Produkte, die als Teerprodukte zusammengefaßt werden können, und in den nichtflüchtigen Pyrolyserückstand. Diese drei Gruppen von Zersetzungsprodukten haben wir bei Polyesterfasern bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen gravimetrisch bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die prozentualen Anteile an gasförmigen, teerigen und nichtflüchtigen Verbrennungsprodukten stark mit der Pyrolysetemperatur variieren (Abb. 4).

Der Pyrolyseablauf und damit die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ist also bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen verschieden. Die gasförmigen Anteile neh-

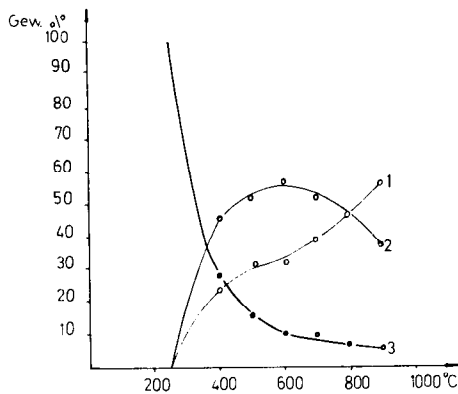


Abb. 4: Pyrolyseprodukte bei Polyesterfasern gasförmige (1), hochsiedende (2), nichtflüchtige (3)

men mit zunehmender Pyrolysetemperatur stetig zu. Sie betragen bei 400° C ca. 24% und bei 800° C bereits 47%. Der verkohlte Pyrolyserückstand nimmt kontinuierlich ab, während die Teerbestandteile bei 600° C ein Maximum durchlaufen.

Von Bedeutung für das Brennverhalten ist natürlich die Zusammensetzung des gasförmigen Anteils und des Teeranteils. Für die qualitative Ermittlung der Zersetzungsprodukte wendeten wir in erster Linie pyrolyse-gaschromatographische Methoden an. Die thermische Zersetzung der Fasern erfolgte in einer speziellen Pyrolysezelle, wobei die entstehenden Pyrolyseprodukte durch das Trägergas direkt auf die Säule des Gaschromatographen gespült wurden. Alle bis zu einer Temperatur von ca. 250° C flüchtigen Verbindungen können auf diese Weise im Pyrolyse-Gaschromatogramm angezeigt und identifiziert werden.

Abbildung 5 zeigt ein Pyrolyse-Gaschromatogramm von Polyesterfasern. Jeder Peak im Chromatogramm entspricht einem bestimmten Pyrolyseprodukt.

Als Hauptzersetzungsprodukte konnten Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Benzol, Benzoesäure, Terephthalsäure und Acetaldehyd ermittelt werden. Daneben entstehen noch eine Reihe weiterer Verbindungen, die aber mengenmäßig nicht ins Gewicht fallen, wie zum Beispiel Äthylbenzoat, Toluol, Xylol u. a.

Das Mengenverhältnis der entstehenden Pyrolyseprodukte ist stark von der Pyrolysetemperatur abhängig. So wurde festgestellt, daß bei niederen Pyrolysetemperaturen von 400° C relativ wenig Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet werden, aber relativ viel Benzoesäure und Terephthalsäure. Auch die Bildung von Acetaldehyd ist bei tieferen Temperaturen stärker ausgeprägt als bei hohen Temperaturen. In Tabelle 6 sind quantitative Angaben über

verschiedene Zersetzungsprodukte gemacht, die bei der Polyesterpyrolyse entstehen.

Tabelle 6: Quantitative Angaben über Zersetzungsprodukte bei der Polyesterpyrolyse

	Pyrolyseprodukte von PES-Fasern in Gew.-% bei einer Pyrolysetemperatur von				
	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C
CO ₂	12,8	15,0	19,3	28,3	29,3
CO	4,2	5,4	6,2	9,5	15,0
Acetaldehyd	8,2	6,5	3,6	1,5	0,0
Benzol	0,0	0,9	1,7	2,7	7,2
Benzoessäure	12,4	15,0	14,2	15,9	9,0
Terephthalsäure	30,4	28,6	22,7	2,5	1,0
Insges. %	68,0	71,4	67,7	60,4	61,5

Wenn man eine Analyse der Pyrolyseprodukte der Polyesterfasern vorliegen hat, ist die Brennbarkeit dieser Fasern ohne weiteres zu verstehen. Anhand der Pyrolyseprodukte läßt sich das Brennverhalten zum großen Teil erklären. Die starke Rauchentwicklung beispielsweise, die bei der Verbrennung von Polyesterfasern auftritt, ist auf die aromatischen Pyrolyseprodukte Benzol, Benzoesäure und Terephthalsäure zurückzuführen. Die CO₂-Bildung läßt sich mit einer Decarboxylierung primär gebildeter Terephthalsäure und Benzoesäure in Zusammenhang bringen. Daß die Selbstentzündungstemperatur von Polyesterfasern um ca. 100° C höher liegt als zum Beispiel bei Zellulosefasern, wird bei Kenntnis der Pyrolyseprodukte ebenfalls verständlich. Bei Zellulosefasern entstehen viel mehr bereits bei tieferer Temperatur entzündliche Stoffe, wie zum Beispiel Furfurol, Furfurylalkohol, Äthanol oder Methanol, die eine Selbstentzündungstemperatur von 400° C besitzen. Die wichtigsten Pyrolyseprodukte von Polyesterfasern besitzen dagegen eine Selbstentzündungstemperatur zwischen 550 und 570° C.

Die geringe Flammentemperatur hängt vermutlich u. a. damit zusammen, daß die Terephthalsäure und die Benzoesäure relativ niedrige Verbrennungswärmen (4,6 bzw. 6,3 Kcal/g) aufweisen und langsamer verbrennen als leicht flüchtige Verbindungen.

Aus den gebildeten Pyrolyseprodukten lassen sich auch Rückschlüsse auf den Pyrolysemechanismus ziehen. Die Bildung von Acetaldehyd läßt darauf schließen, daß als Primärschritt eine normale Esterspaltung stattfindet. Es ist bekannt, daß Ester, die in der Alkoholkomponente ein β-ständiges Wasserstoffatom aufweisen, in die freie Säure und eine Vinylgruppe zerfallen. Diese beiden Verbindungen können unter Ausbildung eines Vinylidendiesters reagieren, der dann in Acetaldehyd und Säureanhydrid weiterzerfällt.

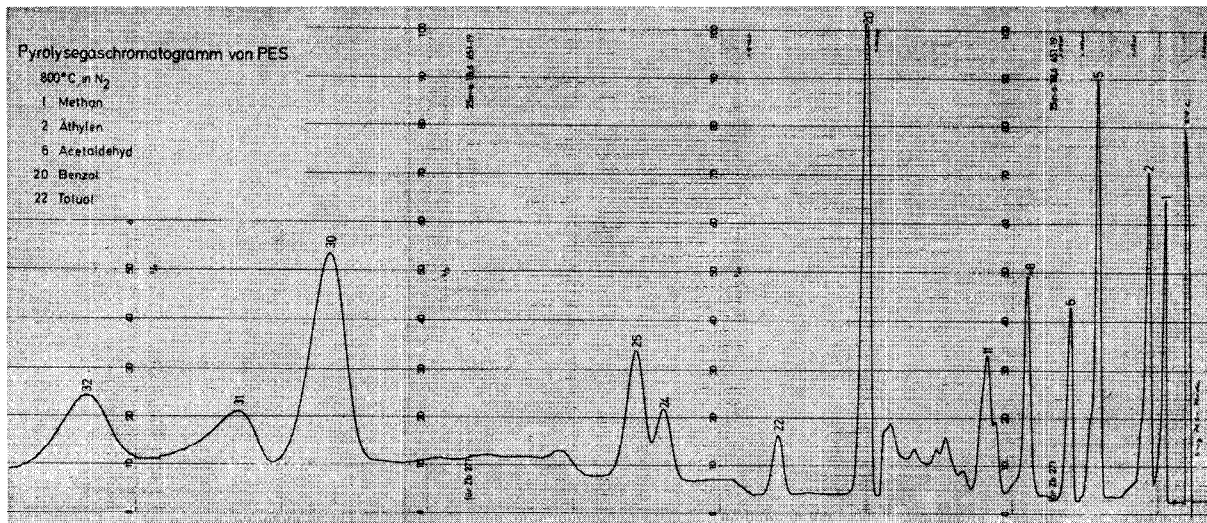


Abb. 5:

Analoge Verhältnisse liegen vermutlich beim Polyäthylenterephthalat vor. Den pyrolytischen Abbau von Polyesterfasern unter Brennbedingungen kann man sich demnach folgendermaßen vorstellen: Die primäre Esterspaltung führt zu freien Terephthalsäure- und Vinylterephthalatgruppen (Abb. 6). Eine Rekombination und erneute Spaltung kann zu Anhydriden und Acetaldehyd führen. Auf Grund der gefundenen Pyrolyseprodukte muß man annehmen, daß der Terephthalsäurediester auch beidseitig unter Bildung von Terephthalsäure gespalten wird, die unter CO₂-Abspaltung in Benzoesäure und Benzol übergeht.

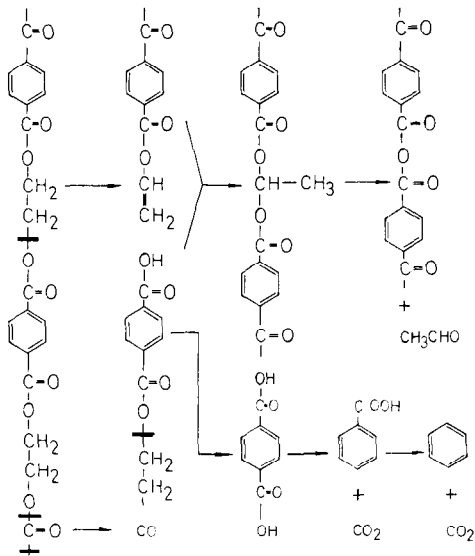


Abb. 6: Pyrolyse von Polyäthylenterephthalat (schematisch)

Das aufgezeigte Schema ist sicherlich nicht vollständig. Es sind nur die wahrscheinlichen Hauptreaktionen skizziert. Bestimmt spielen sich noch eine Reihe von Nebenreaktionen ab. Dies geht auch aus den Pyrolyse-Gaschromatogrammen hervor, die neben den Hauptprodukten noch eine ganze Reihe von Nebenprodukten aufweisen.

b) Polyamidfasern

Bei den klassischen Polyamidfasern, wie Nylon 6 und Nylon 66, ist über die Pyrolyseprodukte, die bei Brenntemperaturen entstehen können, noch relativ wenig bekannt. Die am meisten erwähnten Zersetzungsprodukte sind Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser und Ammoniak. Weiterhin kommen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorwiegend ungesättigte Verbindungen, wie Äthylen und Propylen, in Frage. Bei der Pyrolyse von Nylon 6 wurde auch die Bildung von Benzol beobachtet. Außerdem entstehen organische Amine. So wurde bei der Pyrolyse von Nylon 66 die Bildung von Hexylamin, Hexamethylenimin und Hexamethyldiamin festgestellt. Die Bildung von Ammoncarbonat wird ebenfalls angenommen. Weiterhin sind aliphatische Carbonsäuren in den Pyrolyseprodukten enthalten. Umfassende Untersuchungen über den Pyrolysemechanismus liegen bis jetzt noch nicht vor.

Von den genannten Verbindungen dürften für die Brennbarkeit der Polyamide in erster Linie niedere Kohlenwasserstoffe und organische Amine sowie Carbonsäuren verantwortlich sein.

Die thermische Aufspaltung der Polyamidkette erfolgt vermutlich bevorzugt an der N-C-Bindung, da diese weniger stabil ist als eine C-C-Bindung.

Wie aus thermogravimetrischen Analysen zu entnehmen ist, verläuft die Pyrolyse von Polyamidfasern sowohl in Luft als auch in Stickstoffatmosphäre bei 450° C sehr rasch, wobei schon innerhalb weniger Minuten eine nahezu rückstandslose Zersetzung und Verflüchtigung stattfindet (Abb. 7). Die aliphatischen Polyamide zeigen also eine ausgeprägte Temperaturgrenze, oberhalb der eine stark beschleunigte Pyrolyse stattfindet. Dasselbe trifft auch für

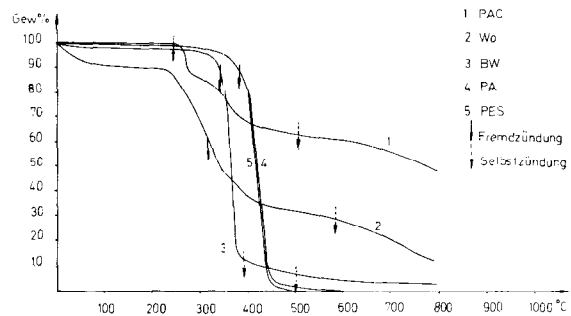


Abb. 7: Thermogravimetrische Analysen verschiedener Textilfasern

Polyester- und Zellulosefasern zu. Polyacrylnitrilfasern und Wolle zeigen keine Temperaturzone mit sprunghaft auf Null absinkendem Gewicht, was mit der Ausbildung eines Kohlenstoffgerüsts bei der Pyrolyse dieser Fasern zusammenhängt.

Rückschlüsse auf das Brennverhalten können aus den thermogravimetrischen Analysen nicht gezogen werden, da sie keinen Aufschluß über die Art der Zersetzungsprodukte geben.

c) Polyacrylnitrilfasern

Bei der Beschreibung des Brennverhaltens wurde erwähnt, daß sich Polyacrylnitrilfasern leicht entzünden lassen und auch relativ rasch brennen. Die Fremdzündtemperatur liegt mit 250° C sehr niedrig, und auch der LOI-Wert ist gering. Erklärungen für das Brennverhalten sollten sich wieder aus einer Analyse des Pyrolysevorganges ergeben. Wenn bereits bei Temperaturen von 250° C ein brennfähiges Gasgemisch gebildet wird, dann muß bei dieser Temperatur auch schon eine entsprechende Gewichtsabnahme des Fasermaterials stattfinden. Diese Gewichtsabnahme haben wir bei 250° C und 300° C bestimmt und dabei die in Abbildung 8 dargestellten Ergebnisse erhalten.

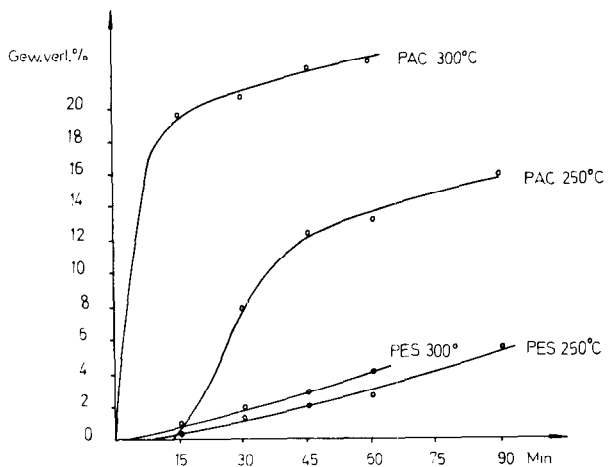


Abb. 8: Gewichtsverlust beim Erhitzen von PAC und PES auf Temperaturen von 250 und 300° C

Die gefundenen Gewichtsabnahmen sind nicht besonders groß. So ergibt sich zum Beispiel bei 250° C nach 30 Minuten ein Gewichtsverlust von ca. 8%. Wenn die entwickelten Pyrolyseprodukte trotzdem ein brennbares Gasgemisch bilden, so heißt dies, daß Verbindungen entstehen müssen, die schon bei starker Verdünnung in Luft brennen.

Auf Grund pyrolyse-gaschromatographischer Untersuchungen und in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten konnten wir feststellen, daß bei niederen Pyrolysetemperaturen in erster Linie Ammoniak, Blausäure, Acrylnitril und Acetonitril entstehen. Die untere Zündgrenze bei Gemischen mit Luft liegt für Acrylnitril und Acetonitril bei 3,0, für

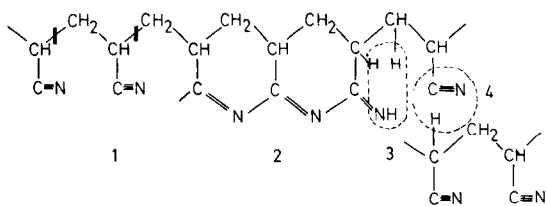
Blausäure bei 5,4 Volumprozent. Das heißt, daß in 1 ml Luft bereits 0,065 mg Acrylnitril genügen, um ein brennfähiges Gasgemisch zu bilden.

Die Selbstentzündungstemperatur von Acrylnitril beträgt 480° C und entspricht annähernd der Selbstentzündungstemperatur der Polyacrylnitrilfaser, für die ein Wert von 515° C ermittelt wurde.

Die leichte Brennbarkeit der Polyacrylnitrilfasern kann darauf zurückgeführt werden, daß die kritische Pyrolyse schon bei niedriger Temperatur verläuft und damit der Energieaufwand hierfür nicht sehr groß sein kann. Weiterhin ist von Bedeutung, daß bei dieser Temperatur leicht flüchtige Verbindungen entstehen, die bereits in geringer Konzentration mit Luft ein brennfähiges Gasgemisch bilden.

Das Brennverhalten ergibt sich somit als Folgeerscheinung der primär ablaufenden Pyrolyse und erklärt sich aus der Art und Menge der gebildeten Pyrolyseprodukte.

Über den chemischen Mechanismus der Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern sind schon eine ganze Reihe von Arbeiten durchgeführt worden. Man ist aber bisher noch zu keiner einheitlichen Auffassung über die bei der Pyrolyse stattfindenden Vorgänge gekommen. Wenn man die bisherigen Ergebnisse zusammenfaßt, kann man die in Abbildung 9 dargestellten Pyrolysereaktionen als wahrscheinlich annehmen. Sie stehen im Einklang mit den gefundenen Pyrolyseprodukten.



- 1) Depolymerisation
- 2) Polymerisation der Nitrilgruppen
- 3) NH₃-Bildung über Ketimino-Gruppen, Beginn 220°C Max. 280°C
- 4) HCN-Bildung vorwieg. i. Gegenw. v. O₂ Beg. 200°C Max. 340°C

Abb. 9: Pyrolysemechanismus bei Polyacrylnitrilfasern

Als Pyrolyserückstand bildet sich ein Kohlerüst aus, das auch noch beachtliche Mengen an Stickstoff enthält. Der beim Verbrennen von Polyacrylnitrilfasern an der Luft sich bildende Verkohlungsrückstand beträgt ca. 40 bis 42% des ursprünglichen Fasergewichts.

BEEINFLUSSUNG DES BRENNVERHALTENS UND BRENNMECHANISMUS

Die Ausführungen über den Pyrolysemechanismus und die Pyrolyseprodukte sollten verständlich machen, warum die Fasern brennen, und Einblick in den Brennmechanismus geben sowie Zusammenhänge zwischen dem Pyrolysemechanismus und dem Brennverhalten aufzeigen.

Die Aufklärung des Pyrolysemechanismus und der Pyrolyseprodukte dient in erster Linie dem Ziel, eine Einflußnahme auf das Brennverhalten und die Brennbarkeit zu erleichtern. Neben den Untersuchungen zur Aufklärung des Pyrolysemechanismus und der Pyrolyseprodukte wurden deshalb auch Versuche zur Beeinflussung des Brennverhaltens und des Brennmechanismus durchgeführt, und zwar im Hinblick auf eine Flammfestausrüstung.

Um die Brennbarkeit eines Fasermaterials zu vermindern, sind prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Man kann zum Beispiel die für die Pyrolyse erforderliche Energie so weit erhöhen, daß die bei der Verbrennung der Pyrolyseprodukte freiwerdende Wärmemenge nicht ausreicht, um eine weitere Pyrolyse in Gang zu halten.

Eine Erhöhung des Energieaufwands für die Pyrolyse wäre zum Beispiel durch eine intensive Vernetzung denkbar. Hochvernetzte Kunststoffe wie Melamin-Formaldehyd-Harze

oder Phenol-Formaldehyd-Harze sind nicht oder nur schwer brennbar.

2. Andererseits kann man auch die bei der Verbrennung der Pyrolyseprodukte freiwerdende Energie so weit vermindern, daß sie für die thermische Zersetzung der Fasern nicht mehr ausreicht. Dies ist zum Beispiel durch eine Verminderung der brennbaren Pyrolyseprodukte oder durch eine Verlangsamung des Brennvorganges möglich. Von beiden Möglichkeiten wird bei der Flammfestausrüstung Gebrauch gemacht.

Der sicherste Weg, eine ursprünglich brennbare Faser unbrennbar zu machen, besteht darin, den Pyrolyseablauf so zu beeinflussen und zu steuern, daß keine oder nur noch wenige brennbare Verbindungen entstehen. Diesen Weg hat man bei Zellulosefasern erfolgreich beschritten. Durch geeignete Flammenschutzmittel kann bei Zellulosefasern die Pyrolyse so gesteuert werden, daß wesentlich weniger brennbare Pyrolyseprodukte entstehen. Hierbei spielt die Dehydratisierung der Zellulose eine wichtige Rolle. Zellulose kann bekanntlich als Kohlenhydrat rein formal in Kohlenstoff und Wasser zerlegt werden, wobei praktisch keine brennbaren Pyrolyseprodukte mehr entstehen.

Das ideale Flammenschutzmittel für Zellulose, das eine 100%ige Dehydratisierung erreicht, ist zwar noch nicht gefunden, jedoch tritt bei vielen Flammenschutzmitteln die Dehydratisierungsreaktion stark in den Vordergrund. Gleichzeitig wird die Bildung von Laevoglukosan, das die Feuergefährlichkeit der Zellulose stark erhöht, zurückgedrängt. Die Verminderung brennbarer Pyrolyseprodukte durch Flammenschutzmittel kann anhand von Pyrolyse-Gaschromatogrammen deutlich gezeigt werden (Abb. 10). Die verstärkte Bildung von Wasser in Gegenwart von Flammenschutzmitteln ist ebenfalls deutlich zu erkennen.

Brennbare Verbindungen Wasser

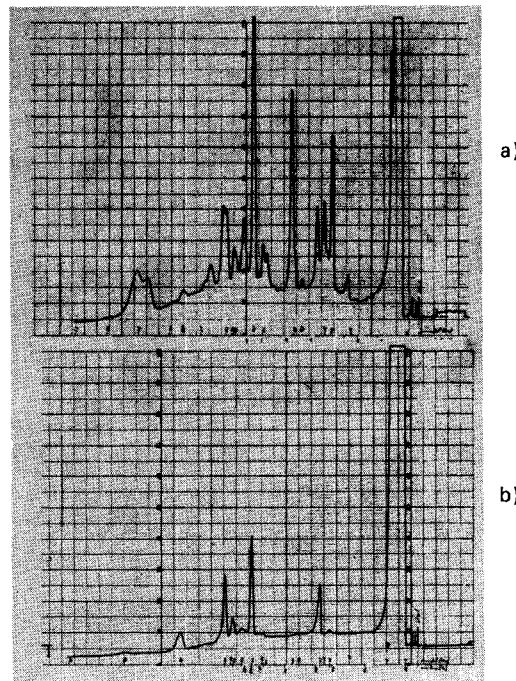


Abb. 10: Pyrolyse-Gaschromatogramm von unbehandelten (a) und flammfest ausgerüsteten (b) Zellulosefasern

Während man bei Zellulosefasern eine einigermaßen klare Konzeption über die Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln hat und auch den Weg kennt, der zu optimalen Effekten führt, liegt bei den Synthesefasern noch vieles im dunkeln. Man ist erst dabei, die Grundlagen zu erarbeiten. Von einer Beeinflussung der Brennbarkeit durch eine Dehydratisierung ist bei Synthesefasern wenig zu erhoffen, da die Synthesefasern auf Grund ihrer Konstitution nicht zu einer Dehydratisierung neigen.

Es soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden, welche Möglichkeiten zur Zeit bestehen oder sich abzeichnen, um die Brennbarkeit und das Brennverhalten von Synthesefasern zu beeinflussen.

a) Polyesterfasern

Wie bereits erwähnt, entstehen bei der Pyrolyse von Polyesterfasern hauptsächlich Acetaldehyd, Benzol, Benzoesäure und Terephthalsäure als brennbare Produkte. Bei dem Versuch, die Brennbarkeit zu beeinflussen, sollte man von einer bestimmten Konzeption bzw. Arbeitshypothese ausgehen, um der Gefahr eines rein empirischen Experimentierens vorzubeugen.

Brennbare Verbindungen, die leicht flüchtig sind, entzünden sich im allgemeinen leichter und brennen auch rascher als solche, die schwerer flüchtig sind. Die Verbrennung erfolgt in der Gasphase, so daß eine vorausgehende Verdampfung erfolgen muß. Es wurde nun versucht, die bei der Polyesterpyrolyse entstehenden Verbindungen, insbesondere Benzoesäure und Terephthalsäure, dadurch schwerer flüchtig zu machen, daß man die Säuren, die bei der Pyrolyse entstehen, in die entsprechenden Salze überführt, um auf diese Weise die Brennbarkeit zu erschweren. Zu diesem Zweck wurden Polyestergerewebe mit verschiedenen Salzen, wie Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat und Aluminiumchlorid, imprägniert und auf ihre Brennbarkeit geprüft. Hierbei wurde der sogenannte Apex-Test angewandt, der als sehr strenge Prüfmethode gilt.

Bei diesem Test werden zwei 7×25 cm große Gewebestücke senkrecht aufgehängt und das Abtropfen durch eine Glasfaserzwischenlage verhindert. Es zeigte sich, daß Aluminiumsulfat und Aluminiumacetat keine Verbesserung ergaben, während Aluminiumchlorid bei einer Auflage von 20% das Gewebe unbrennbar machte. Dasselbe trifft auch für Ammonchlorid zu, das sogar bei einer Auflage von 15% bei einem Quadratmetergewicht mit einem Quadratmetergewicht von 140 g deutlich einen flammhemmenden Effekt zeigt. Auch Ammonsulfat und Zinksalze zeigen eine positive Wirkung. Diese Ergebnisse stützen die Vermutung, daß Kationen, wenn sie in geeigneter Form vorliegen, die Brennbarkeit von Polyesterfasern vermindern können.

Eine andere Möglichkeit, das Brennverhalten von Polyesterfasern zu beeinflussen, beruht auf der Anwendung von organischen Halogenverbindungen. Es ist seit längerem bekannt, daß die Brennbarkeit verschiedener Kunststoffe, wie z. B. Polystyrol, Polyäthylen und Epoxidharze, durch den Zusatz von Chlor- und insbesondere von Bromverbindungen herabgesetzt werden kann. Die Wirkung dieser Verbindungen beruht nicht auf einer Verminderung der brennbaren Pyrolyseprodukte, es wird also nicht der Pyrolyseablauf beeinflusst, sondern die Verbrennung der Pyrolyseprodukte wird verzögert und die bei der Verbrennung freiwerdende Wärmemenge reduziert. Die primär entstehenden Pyrolyseprodukte werden in der Flamme weiter thermisch aufgespalten, wobei sehr reaktionsfähige Radikale entstehen, die außerordentlich rasch oxidiert werden. Die Halogenverbindungen fangen nun diese Radikale ab und führen sie in wesentlich reaktionsträgere Verbindungen über, die langsamer oxidieren und die Verbrennung so weit drosseln, daß sie schließlich zum Erliegen kommt.

Um den Einfluß von Halogenverbindungen auf das Brennverhalten von Polyesterfasern zu untersuchen, verwendeten wir in erster Linie Tris-dibrompropylphosphat und Tetrabromphthalsäureanhydrid. Diese Verbindungen wurden außer nach der gebräuchlichen Foulardiermethode, wobei das Flammenschutzmittel mehr oder weniger an der Faseroberfläche sitzt, auch nach einem Ausziehverfahren angewendet, wie es beim Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen üblich ist. Auf diese Weise sollte ein tieferes Eindringen des Flammenschutzmittels in die Faser, eine gleichmäßigere Verteilung, eine bessere Haftung sowie eine geringere Griffbeeinflussung erzielt werden.

Die Versuche ergaben, daß für ein Polyestergerewebe mit einem Quadratmetergewicht von 140 g beim Foulardierverfahren 20% Tris-dibrompropylphosphat bzw. 15% Tetrabromphthalsäureanhydrid erforderlich sind, um das Gewebe nach dem Apex-Test unbrennbar zu machen. Es

zeigte sich, daß beim Ausziehverfahren die gleiche Menge an Tris-dibrompropylphosphat notwendig ist, um denselben Flammschutzeffekt zu bekommen. Auch konnte gegenüber dem Foulardierverfahren keine verbesserte Waschbeständigkeit erzielt werden. Das Tris-dibrompropylphosphat zieht relativ gut auf die Faser auf, zeigt aber keine bessere Haftung am Substrat als beim Foulardierverfahren. In Gegenwart von Carriern sind bei einer Ausgangskonzentration von 25% Tris-dibrompropylphosphat (bezogen auf das Fasergewicht und einem Flottenverhältnis von 1:40) nach 15 min bei 90° C bereits 14,4% auf die Polyesterfaser aufgezogen. Wesentlich schwieriger zieht das Tetrabromphthalsäureanhydrid auf die Faser auf. Hier konnte nach 1½ Stunden bei 120° C lediglich eine Aufnahme von 5% erreicht werden. Diese Menge reicht jedoch für einen genügenden Flammschutzeffekt nicht aus.

Daß die genannten Halogenverbindungen nach demselben Prinzip wirken wie bei den vorstehend genannten Kunststoffen, also keine wesentliche Verminderung der brennbaren Pyrolyseprodukte bewirken und somit nicht in den Pyrolysemechanismus, sondern in den Verbrennungsmechanismus eingreifen, kann anhand der Pyrolyse-Gaschromatogramme festgestellt werden. Die Pyrolyse-Gaschromatogramme von unbehandelten Polyesterfasern und mit Halogenverbindungen ausgerüsteten Polyesterfasern sind einander sehr ähnlich, was auf gleichartige Pyrolyseprodukte und somit auch auf einen gleichen Pyrolysemechanismus hinweist.

b) Polyamidfasern

Bei Polyamiden sind noch weniger als bei Polyesterfasern klare Vorstellungen über eine Beeinflussung des Brennverhaltens bekannt. Es sind zwar eine Reihe von Substanzen gefunden worden, die eine Verminderung der Brennbarkeit bewirken, wobei aber der Wirkungsmechanismus weitgehend unklar ist.

Am häufigsten wird in der Literatur der Thioharnstoff als Flammenschutzmittel für Polyamide genannt. Wir haben die Wirkung von Thioharnstoff geprüft und mußten feststellen, daß er die Brennbarkeit von Polyamiden in keiner Weise vermindert, vorausgesetzt, daß man einen Test anwendet, bei dem das Abtropfen der Schmelze verhindert wird. Selbst bei einer Auflage von 20% Thioharnstoff auf Polyamidgewebe konnte bei einer Prüfung nach dem Apex-Test kein Unterschied zum unbehandelten Material festgestellt werden. Der Thioharnstoff kann also nicht in der Weise wirken, daß weniger brennbare Verbindungen bei der Pyrolyse gebildet werden, und er kann auch die Verbrennung der primär gebildeten Pyrolyseprodukte nicht beeinflussen. Die so oft in der Literatur zitierte Wirkung des Thioharnstoffes ist nur bei einer Prüfmethode erkennbar, bei der kein Stützgewebe verwendet wird bzw. kein Gerüsteffekt auftreten kann, also dann, wenn ein Zurückweichen der Schmelze von der Zündquelle möglich ist. Offenbar wird durch den Zusatz von Thioharnstoff auch bei schweren Polyamidgeweben das Zurückweichen von der Flamme begünstigt.

Wir haben nun den Einfluß des Thioharnstoffes auf das Schmelzverhalten von Perlon untersucht und konnten feststellen, daß der Schmelzpunkt des Polyamids durch eine Vorbehandlung mit Thioharnstoff erniedrigt wird. Bei einer Auflage von 10% Thioharnstoff wird der Schmelzpunkt um ca. 23° C und bei einer Auflage von 20% um ca. 30° C erniedrigt. Außerdem ist die Schmelze deutlich dünnflüssiger, so daß ein Zurückweichen und Abtropfen begünstigt wird. Auf diese Weise wird die Differenz zwischen der Schmelztemperatur und der Zündtemperatur erhöht, was, wie bereits eingangs erwähnt, die Entzündbarkeit bei frei hängenden Textilien erschwert, nicht aber die Brennbarkeit im eigentlichen Sinne vermindert.

Das Schmelzen und Abtropfen der thermoplastischen Faser und das Schrumpfen, das dem Schmelzen vorausgeht, kann bei Bekleidungstextilien eine zusätzliche Gefahr darstellen und zu schweren Verletzungen führen. Man hat deshalb nach Methoden gesucht, das Schmelzen und Abtropfen der Polyamidfasern zu verhindern.

Eine Möglichkeit hierfür besteht darin, daß man Acrylsäure auf Polyamide aufpfropft und anschließend in das

Calciumsalz überführt. Eine Aufpfropfung von 5 bis 6% Calciumacrylat auf Polyamid 6 genügt, um ein Schrumpfen und ein Zusammenschmelzen des Gewebes beim Erhitzen zu verhindern. Gepfropfte Acrylsäure, die nicht in das Calciumsalz überführt wurde, oder nicht gepfropfte Polyamide, die nur mechanisch abgelagerte Calciumsalze enthalten, zeigen keine entsprechenden Effekte. Auch bei einer Nachbehandlung des gepfropften Polyamids mit anderen Metallsalzen (z. B. mit Zinksalzen) konnten wir positive Effekte feststellen. Wirksam sind in erster Linie zweiwertige Kationen, die eine salzartige Vernetzung vermuten lassen. Auf diese Weise wird der Schmelzpunkt so weit erhöht, daß sich die Faser vor dem Schmelzen zersetzt und unter Gerüstbildung abbrennt. Es kann also einerseits eine Erniedrigung des Schmelzpunktes, andererseits eine Erhöhung des Schmelzpunktes zur Verminderung von Brandgefahren führen, im ersten Fall bei frei hängenden Geweben, im zweiten Fall bei Bekleidungstextilien. Dieses Beispiel zeigt ganz deutlich, daß man bei einer Beurteilung des Brennverhaltens im Hinblick auf die Brandgefahr stets vom späteren Verwendungszweck des Textilmaterials auszugehen hat.

Flammschutzmittel, die in den Pyrolysemechanismus eingreifen und die Bildung brennbarer Pyrolyseprodukte wesentlich vermindern, wie dies bei Zellulosefasern der Fall ist, sind bei Polyamidfasern bis jetzt noch nicht bekannt. Halogenverbindungen, wie Chlorparaffine, PVC, aromatische Bromverbindungen u. a., die zum Teil zum Flammfestmachen von Polyamiden verwendet werden, beeinflussen den Brennmechanismus in gleicher Weise wie bei Polyesterfasern, das heißt, sie wirken als Radikalfänger und verzögern den Brennvorgang.

c) Polyacrylnitrilfasern

Eine Beeinflussung des Brennverhaltens von Polyacrylnitrilfasern bereitet bis jetzt außerordentliche Schwierigkeiten. Es sind deshalb zur Zeit auch noch keine geeigneten Flammschutzmittel für diese Fasern bekannt. Die Ursachen für diese Schwierigkeiten können u. a. darauf zurückgeführt werden, daß bei den Polyacrylnitrilfasern mehrere Faktoren zusammentreffen, die ein Weiterbrennen begünstigen, und zwar einmal der geringe Sauerstoffbedarf und zum andern ein geringer Energieaufwand für die Pyrolyse und die Verdampfung der Pyrolyseprodukte. Der Flamme wird also wenig Energie entzogen. Die Brennbarkeit wird auch noch dadurch unterstützt, daß die Pyrolyseprodukte schon in geringer Konzentration mit Luft ein brennfähiges Gasgemisch bilden.

Eine Einflußnahme auf das Brennverhalten von Polyacrylnitrilfasern wäre theoretisch durch eine Vernetzung der Fasern oder durch eine Verminderung der Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte denkbar, wodurch der Flamme zusätzliche Energie entzogen wird. In Frage kommt auch eine Verminderung der brennbaren flüchtigen Pyrolyseprodukte.

Es ist bekannt, daß Polyacrylnitrilfasern Kupfer-I-Ionen binden können, wodurch eine koordinative Vernetzung zustandekommt, die eine thermische Zersetzung erschwert. Außerdem könnte durch Kupfer-I-Ionen eventuell auch die Flüchtigkeit der nitrilgruppenhaltigen Pyrolyseprodukte vermindert werden. Es sind tatsächlich auch Patente bekannt, wonach die Brennbarkeit von Polyacrylnitrilfasern durch eine Kupfer-I-Salzbehandlung verringert wird.

Eine Verminderung der flüchtigen Pyrolyseprodukte läßt sich durch eine Erhöhung des unbrennbaren Verkohlungsrückstandes erzielen. Einen hohen Verkohlungsrückstand erhält man zum Beispiel bei einer gelenkten thermischen Behandlung von Polyacrylnitrilfasern, die zu Kohlenstofffasern führt. Bei diesem Prozeß erfolgt in erster Stufe eine oxidative Zyklisierung, wobei die Abspaltung flüchtiger Verbindungen in Grenzen bleibt. Es wäre denkbar, daß man durch Verbindungen, die die Zyklisierungsreaktion fördern, einen Flammschutzeffekt erzielen kann.

Eine Beeinflussung der Brennbarkeit von Polyacrylnitrilfasern kann auch durch Herstellen von Copolymerisaten aus Acrylnitril und halogenhaltigen Verbindungen, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder α -Chloracrylnitril, erzielt werden. Es handelt sich hierbei aber praktisch nicht mehr um Polyacrylnitrilfasern im üblichen Sinne, sondern bereits um Modacrylfasern.

d) Beeinflussung der Brennbarkeit von Synthefasern durch Färbungen und Ausrüstungen sowie durch gerüstbildende Fasern

Über die Beeinflussung der Brennbarkeit und des Brennverhaltens von Synthefasern durch Färben und Ausrüsten ist bisher noch relativ wenig bekannt geworden. Grundsätzlich kann man aber sagen, daß alle Ausrüstungen, die einen Gerüsteffekt mit sich bringen, das heißt, die das Abtropfen der Schmelze erschweren, die Entzündbarkeit von freihängenden Textilien erhöhen. Dasselbe trifft auch für Mischtextilien zu, die gerüstbildende Fasern enthalten, also solche, die entweder nicht brennen oder beim Verbrennen ein Verkohlungsgerüst bilden, wie zum Beispiel die Zellulosefasern. So brennt in Mischungen von Baumwolle und Polyester der Polyesteranteil wesentlich besser als in reinen Polyester Textilien. Hierbei spielt nicht nur der Gerüsteffekt allein eine Rolle, sondern auch die durch das Verbrennen von Baumwolle bewirkte höhere Flammentemperatur, die wiederum eine raschere Pyrolyse und Verbrennung des Polyestermaterials verursacht. Auch bei Mischungen von thermoplastischen Synthefasern mit unbrennbaren Fasern, wie Glas- oder Asbestfasern, brennt der Synthefaseranteil.

Das bekannteste Beispiel einer Beeinflussung der Brennbarkeit von Synthefasern durch einen Veredlungsprozeß ist Färben von Polyamiden mit Chromkomplexfarbstoffen. Derartig gefärbte Textilien brennen besser als ungefärbte Textilien. Die Veränderung des Brennverhaltens hat mit dem Farbstoff selbst nichts zu tun, sondern nur mit der Anwesenheit des Chroms. Polyamide, die nur mit Chrom-III-Salzen behandelt wurden, zeigen das gleiche Verhalten. Die Wirkung des Chroms wird darauf zurückgeführt, daß es das Schmelzen und Abtropfen erschwert. Außerdem soll dadurch die Entzündungstemperatur erniedrigt werden. Wenn man auf ein Polyamidgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 170 g 0,75% Chrom in Form von Chrom-III-Sulfat aufbringt, brennt dieses Gewebe nach DIN 53 906 vollständig ab, während sich das unbehandelte Gewebe nicht entzündet.

Durch eine Ausrüstung von Polyamiden mit Aminoplastharzen wird das Brennverhalten ebenfalls beeinflusst. Dabei ergeben sich Unterschiede zwischen Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharzen. Ein mit Melaminharzen ausgerüstetes Polyamid brennt wesentlich leichter als ein mit Harnstoffharzen oder ein nichtausgerüstetes Polyamidgewebe. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Melaminharz stärker zur Gerüstbildung neigt als das Harnstoffharz.

Ausrüstungen von Synthefasern mit Silikonem können ebenfalls die Brennbarkeit erhöhen. Auch Auflagen von 1% Wasserglas bewirken nach DIN 53 906 ein Abbrennen von leichten Polyamid- und Polyester Textilien. Es sind auch schon Brandunfälle bekannt geworden, bei denen die Brennbarkeit von Polyamidtextilien durch Kalkseifenablagerungen deutlich erhöht wurde. Auch durch Mattierungsmittel kann das Abtropfen verzögert und somit die Brennbarkeit erleichtert werden.

Wir haben auch mit Aluminium bedampfte Polyamidgewebe auf ihre Brennbarkeit untersucht. Dabei stellten wir fest, daß nach DIN 53 906 selbst sehr leichte Gewebe (z. B. solche mit einem Quadratmetergewicht von 55 g) vollständig abbrennen, während das nicht behandelte Material sich nicht entzündet, sondern nur vor der Flamme zurückschmilzt. Bei Metallisierungen liegen Schichtdicken von weniger als 1 μ vor, die gewichtsmäßig weit unter 0,1% liegen, so daß dieses Beispiel sehr anschaulich zeigt, welche geringe Substanzmengen schon ausreichen können, um das Brennverhalten zu verändern.

Eine Reihe von Flammschutzmitteln für Zellulosefasern können auf Polyamide angewandt, sogar die Brennbarkeit erhöhen. Hierbei ist ebenfalls ein Gerüsteffekt durch das Flammschutzmittel anzunehmen.

Daß die Brennbarkeit von Textilien durch Veredlungsprozesse beeinflusst werden kann, läßt sich auch deutlich am Beispiel von Glasfasergeweben zeigen. Glasfasergewebe brennen normalerweise nicht. Wenn das Gewebe aber nach einem Pigmentfärbverfahren gefärbt wird, ist

es brennbar. Die Brennbarkeit wird hierbei durch das verwendete Bindemittel verursacht. Man ist in solchen Fällen gezwungen, nichtbrennbare Bindemittel zu verwenden oder dem Bindemittel Flammschutzmittel zuzusetzen. Die angeführten Beispiele zeigen also, daß die Brennbarkeit der Synthesefasern durch Färb- und Ausrüstungsprozesse in vielfacher Weise beeinflußt werden kann.

Abschließend soll noch einmal betont werden, daß das Brennverhalten und der Brennmechanismus von Synthese-

fasern ein außerordentlich komplexes Gebiet darstellen und daß noch viele Fragen ihrer Lösung harren. Besonders wichtig erscheint die weitere Aufklärung des Pyrolyseablaufs unter Brennbedingungen. Weiters sollten Möglichkeiten gefunden werden, um den Pyrolyseablauf in eine andere Richtung zu lenken, wobei die Bildung eines möglichst großen Verkohlungsrückstandes und eine Verminderung der flüchtigen brennbaren Verbindungen angestrebt werden müssen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind zweifellos noch viele Schwierigkeiten zu überwinden.

Diskussion:

Bühler: Sicher gibt es zu diesen Ausführungen über das Brennverhalten der verschiedensten Fasertypen eine Reihe von zusätzlichen Fragen. Ich bin zwar kein Spezialist auf diesem Gebiet, aber eine Ihrer Aussagen hat mich doch etwas beunruhigt. Vor allem als Sie sagten, bei der Pyrolyse von Polyacrylnitril wird Blausäure frei. Sind dies nun vernachlässigbare Mengen, oder sind das Mengen, die schon deutlich ins Gewicht fallen?

Einsele: Wir haben die Menge von Blausäure, die bei der Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern sowohl in Luft als auch in Stickstoff entsteht, gemessen. Die Menge, die gebildet wird, ist nicht besonders hoch, sie liegt zwischen 2 und 4 Prozent vom Fasergewicht, wobei bei der Pyrolyse in Luft mehr Blausäure gebildet wird als bei der Pyrolyse in Stickstoff.

Bühler: Die Toxizität von Blausäure ist aber so hoch, daß auch schon kleinere Mengen für den Menschen gefährlich werden!

Einsele: Es ist nicht anzunehmen, daß diese Menge bei der sich ergebenden Verdünnung eine ernsthafte Gefahr darstellt.

Bollert: Sie haben sich zwar eingehend mit halogenhaltigen Flammschutzmitteln auseinandergesetzt, ist Ihnen aber auch etwas über die Wirkungsweise von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln bekannt?

Einsele: Phosphorhaltige Flammschutzmittel werden vorwiegend für Zellulosefasern eingesetzt, und hier stellt man sich eine dehydratisierende Wirkung vor. Man nimmt an, daß aus den Phosphorverbindungen Phosphorsäure freigesetzt wird, die Wasser aus der Zellulose abspaltet.

Bollert: Es sind auch phosphorhaltige Flammschutzmittel für Polyesterfasern diskutiert worden.

Einsele: Das ist richtig. Es gibt eine Anzahl bromhaltiger Phosphorverbindungen für Polyesterfasern. Wie der Phosphor auf Polyesterfasern wirkt, ist noch nicht ganz geklärt. Man weiß allerdings, daß der Pyrolyserückstand durch diese Verbindungen wesentlich erhöht wird. Ich glaube aber nicht, daß man hier einen Dehydrationsmechanismus annehmen kann; vielleicht tritt eine Vernetzung in der Schmelze ein, wodurch dann der Pyrolyserückstand erhöht wird.

Harder: Für die Flammfestausrüstung müßte auch das Ziel angestrebt werden, die Flammfestmittel auf der Faser so zu fixieren, daß die Textilien gewaschen und chemisch gereinigt werden können. Zweifelloser ist es nicht ausreichend, nur die Ware flammfest zu machen, sondern man muß hier schon eine Wasch- und Reinigungsbeständigkeit dieser Ausrüstung fordern. Können Sie dazu Stellung nehmen?

Einsele: Dies ist ein ganz schwerwiegendes Problem. Bei Zellulosefasern kann man schon eine waschbeständige Ausrüstung durchführen, bei synthetischen Fasern hat man bis jetzt noch keine Ausrüstung gefunden, die in genügender Weise waschbeständig wäre. Um die Waschbeständigkeit zu verbessern, haben wir schon versucht, Flammschutzmittel wie bei einem Färbeprozess mit Dispersionsfarbstoffen in die Faser hineinzubringen, so daß das Flammschutzmittel nicht bloß an der Oberfläche abgelagert wird; aber die Menge, die auf diese Weise in die Faser eingebracht werden kann, ist zu gering, um damit einen Flammschutzeffekt erzielen zu können.

Harder: Für welche Textilien würden Sie vor allem eine Flammschutz-ausrüstung empfehlen? Sind es Dekorationsstoffe – beispielsweise für Hotels, Versammlungsräume, Theater usw., Flugzeuge und Schiffe? Wie würden Sie diese Textilien einstufen? – Wäre beispielsweise Unterwäsche Ihrer Meinung nach flammfest auszurüsten? Haben Sie einen Vorschlag über die Reihenfolge der Wichtigkeit?

Einsele: Bei der Unterwäsche würde man sicher nicht beginnen. An die erste Stelle würde ich Textilien für Verkehrsmittel setzen, für Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe. Hier ist eine Flammfestausrüstung zum Großteil schon Vorschritt. In den USA muß ja ab 1. Juli 1972 die gesamte Innenausstattung von Kraftfahrzeugen flammfest ausgerüstet sein. An zweiter Stelle würde ich die Wohntextilien nennen: Bodenteppiche, Wandbehänge – und hier auch wieder hauptsächlich nur solche für öffentliche Gebäude, nicht unbedingt jene für den privaten Gebrauch.

Harder: Was ist an Zahlenmaterial über Unfälle bekannt, die durch Entzündung von Textilien bzw. durch fehlende Flammfestausrüstung in Deutschland aufgetreten sind? Sie müssen da natürlich schon zwischen den Verhältnissen in den USA unterscheiden, wo schon wegen der Bauweise vor allem der Einfamilienhäuser, bei denen sehr viel Holz verwendet wird, die Verhältnisse ganz anders liegen.

Einsele: Ich habe leider keine entsprechenden Angaben parat, aber die Zahl der Unfälle ist sicher nicht enorm groß. Vor allem die Anzahl der Todesfälle durch Brände ist nicht sehr hoch – schätzungsweise höchstens 100 pro Jahr.

Harder: Das ist natürlich – verglichen mit der Anzahl der Verkehrstoten – gar nichts.

Bussy: Herr Dr. Harder, ich kann Ihnen sagen, daß sich im vergangenen Jahr 27 tödliche Unfälle als Folge von Bränden in Deutschland ereigneten. Wenn wir uns jetzt aber von den technischen Textilien, Herr Dr. Einsele, abwenden und zu den Bekleidungsartikeln übergehen, können Sie uns da irgendwelche Angaben machen, wie sich Flammschutzmittel – ob phosphor- oder halogenhaltig – auf das Wohlbefinden und auf den Tragekomfort auswirken? Kommt es zu irgendwelchen Irritationen der Haut? Wird die Feuchtigkeitsaufnahme beeinflußt, oder treten andere Begleiterscheinungen auf? Solche, die beispielsweise beim Ausrüsten Schwierigkeiten machen würden?

Einsele: Die Trageeigenschaften werden insofern beeinflußt, als die Gewebe durch die Flammfestausrüstungen nach dem derzeitigen Entwicklungsstand einen unangenehmen Griff bekommen. Wir haben noch kein Flammfestmittel für Synthesefasern, das einen weichen Griff ergibt. In welchem Ausmaß diese Halogenverbindungen hautreizend wirken, ist noch nicht genügend bekannt.

Carl: Welche Meßapparaturen haben Sie zur Bestimmung der Fremdzündtemperatur und der Eigenzündtemperatur verwendet? Meiner Meinung nach sind diese Messungen äußerst schwierig und kritisch zu betrachten.

Einsele: Da haben Sie recht. Die Meßergebnisse sind zum Teil von der Apparatur abhängig, die man verwendet. Wir haben bei der Bestimmung der Selbstzündtemperatur einen Röhrenofen verwendet. Dabei wurden ungefähr 250 mg Prüfsubstanz in den vorgeheizten Ofen eingebracht und dann festgestellt, bei welcher Temperatur eine Entflammung eintritt. Bei Bestimmung der Fremdzündtemperatur wurde ein heizbarer Aluminiumblock verwendet, in den ein Porzellantiegel gesetzt wurde, in den man die Textilprobe einbrachte. Der Tiegel wurde mit einem durchbohrten Deckel abgedeckt, und 1 cm über der Bohrung wurde eine kleine Gasflamme angebracht. Dann wurde festgestellt, bei welcher Temperatur die Entzündung der entweichenden Gase stattfindet.

Carl: Ich möchte noch eine Bemerkung zu der am Anfang der Diskussion aufgeworfenen Frage über die Entstehung von Blausäure machen. Gleichzeitig mit der Blausäure entsteht ja, wie Sie in einem Dia gezeigt haben, auch Kohlenmonoxid, dessen MAK-Werte in der gleichen Größenordnung von Blausäure liegen.

Rieber: Das Problem der Flammfestausrüstung wäre weitaus einfacher zu lösen, wenn die Hautverträglichkeit der flammfesten Textilien besser wäre. Vor allem ist die Hautverträglichkeit in bezug auf allergische Empfindlichkeit problematisch. Da aber diese Allergie außerordentlich schwierig prüftechnisch bzw. statistisch zu erfassen ist, kann sie meßtechnisch nicht ohne weiteres festgehalten werden. Es wäre aber sicher eine sehr dankbare Aufgabe, dieser Frage einmal nachzugehen.

Harms: Es war vorhin die Rede, daß der Griff der Gewebe durch die Flammfestausrüstung negativ beeinflußt wird. Das trifft bei der Nachbehandlung sicher zu. Wenn man aber die Flammschutzmittel einspinnst – bei Zellwolle kann man das ja sehr leicht machen –, ist eine Veränderung des Griffs kaum zu bemerken, der Griff ist wirklich sehr gut. Auch die Flammfestigkeit ist ausgezeichnet – das Problem ist hier nur der Preis.

Einsele: Wie sieht es mit der Waschbeständigkeit aus, wenn man das Flammschutzmittel in die Zellulosefaser einspinnst? Wird nicht auch die Reißfestigkeit dadurch wesentlich beeinflußt?

Harms: Die Waschbeständigkeit ist gut, je nachdem, welches Flammschutzmittel eingesetzt wird. Die Festigkeit sinkt ab; aber man kann da auch wieder die Ausgangsfestigkeit durch ein entsprechendes Spinnverfahren vorgeben, so daß sie durchaus tragbar bleibt.

Bussy: Herr Einsele, haben Sie eine Ahnung, ob sich in der Bundesrepublik oder im EWG-Raum irgendwelche gesetzliche Regelungen abzeichnen, die das Ausrüsten von Bett- oder Nachtwäsche gesetzlich vorschreiben, wie man das in den angelsächsischen Ländern bereits tut oder zu tun beabsichtigt?

Einsele: Nein, darüber ist mir nichts bekannt. In England gibt es schon gesetzliche Regelungen, aber auch in der Schweiz und in den USA; mir ist aber nicht bekannt, daß in Deutschland entsprechende Vorschriften in Vorbereitung sind.

Meckel: Zum Glück, Herr Dr. Bussy, sind im Moment über Bettwäsche in der Bundesrepublik noch keine Veränderungen in Vorbereitung. Es gibt ja einige Regelungen, die in der Baugesetzgebung verankert sind und die vorhin von Herrn Harder angeschnitten wurden. Diese umfaßt beispielsweise den Theaterbereich, öffentliche Lokale, Versammlungsstätten – vor allem hier haben wir gesetzliche Regelungen. Weitere gesetzliche Regelungen, möchte ich meinen, sind demnächst nicht zu erwarten, da die Erfahrungen damit in der Schweiz und in England nicht sehr günstig ausfielen.

Harder: Nun noch eine Frage zu den Kosten. So lobenswert es ist, Textilien flammfest auszurüsten, so muß doch auf der anderen Seite bedacht werden, daß trotz dieser relativ kleinen Anzahl von Unfällen, die jeweils vorkommen, doch die Gesamtheit der Verbraucher wie der Hersteller die Kosten dafür zu tragen hat. Wie ist dabei die Relation? Wird der Aufwand, der notwendig ist, in einem vernünftigen Verhältnis zu dem stehen, was effektiv an Gefahr gebannt wird?

Meiner Meinung nach kann es nur bei einer vernünftigen Relation bleiben, wenn es sich um Dekorationsstoffe für große Versammlungsgebäude und ähnliches handelt. Bei anderen Textilien sollte man aber sehr vorsichtig sein – schon in Anbetracht des großen Wettbewerbs. Hier noch allzu scharfe Forderungen gerade bezüglich der Ausrüstung an Textilien zu stellen, die nicht sehr stark brandgefährdet sind, wäre übertrieben.

Einsele: Nach meinen Informationen wird eine Faser durch eine waschbeständige Flammfestausrüstung um ungefähr 30 bis 40 Prozent teurer.

Harder: Kann man denn dann noch überhaupt darüber reden, wenn ein derartiger Kostenzuwachs entsteht?

Einsele: Das wird wohl immer eine Gewissensfrage bleiben.

Harder: Das macht sich doch beim Endprodukt dann noch um weit mehr als 40 Prozent bemerkbar! Wenn man sich praktisch vorstellt, daß dann beispielsweise Bettwäsche, bei der dafür noch irgendwie eine

Berechtigung bestünde, statt 50 Mark 80 Mark kostet, dann ist das doch kaum mehr zu tragen!

Einsele: In den USA rechnet man, daß ein Kindernachthemd mit Flammfestausrüstung um 2 Dollar teurer ist als das nichtausgerüstete. Insgesamt würde das in den USA unter der Voraussetzung, daß pro Kind im Jahr zwei Nachthemden gekauft werden, einen Mehrkostenaufwand von 80 Millionen Dollar pro Jahr ausmachen.

Meckel: Zur Frage der Angemessenheit der Mittel möchte ich folgendes bemerken: Wir haben eine Menge Versuche durchgeführt und Berechnungen über das Risiko angestellt. Das ist aber sehr problematisch, da Sie keine sauberen statistischen Zahlen haben.

Wie weit können Sie beispielsweise einen Brand, der dadurch entsteht, daß Benzin über die Kleidung gegossen wird und die Kleidung zu brennen beginnt, als einen „Textilbrand“ charakterisieren? – Das ist ein sehr kritischer Fall, und gerade bei den Todesfällen ist es sehr schwer, nachträglich festzustellen, was Ursache und was Wirkung war. Wenn man das Risiko statistisch durchrechnen will – ich habe die Zahlen nicht gerade da, aber wenn Sie daran Interesse haben, kann ich Ihnen das gerne zuschicken –, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß Sie durch einen Staudammbruch ums Leben kommen, größer als durch brennende Textilien. Selbstverständlich kann man auch Staudämme sicherer bauen, aber auch hier ist es wieder eine Frage der Angemessenheit der Mittel. Wir haben ja auch bei unseren Häusern gewisse Risikogrenzen und sagen dann, dieses Risiko nehme ich gerade noch auf mich.

Technische Großhandlung
und Gummihaus

**Konrad
Rosenbauer KG.**

LINZ/DONAU
SPITTELWIESE 11

Telefon 2 36 51, 2 36 52

Bedrucken von synthetischen Geweben

Dr. Friedrich Reinhardt

Farbwerke Hoechst AG/ATA, Farbstoffe – Druckerei, Frankfurt am Main – Hoechst

Auf dem Gebiet des PES-Drucks wird das diskontinuierliche Fixierverfahren des Dämpfens unter Überdruck in zunehmendem Maße durch das kontinuierlich verlaufende Dämpfen mit überhitztem Dampf verdrängt.

Die Änderung der Fixierbedingungen hat weitreichende Konsequenzen. Bei der Auswahl der geeigneten Dispersionsfarbstoffe spielt die Sublimationstendenz eine entscheidende Rolle. Daneben muß vor allem das Verdickungsmittel als tragende Substanz der Druckfarbe unter neuen Gesichtspunkten ausgesucht werden. Für die Farbausbeute ist die Wandlungsmöglichkeit des Farbstoffs durch die Verdickung ausschlaggebend. Sie ist wiederum von der Struktur und dem Trocken- bzw. Festkörpergehalt der Verdickung und von spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Farbstoffs abhängig. Der vielfach zugesetzte Fixierbeschleuniger erfüllt dabei eine wichtige Funktion.

Zugleich werden andere Eigenschaften der Verdickung, wie zum Beispiel die Abriebfestigkeit der unfixierten Drucke, beeinflusst. Die neue Fixiermethode wirkt sich schließlich auch auf die Auswaschbarkeit der nicht fixierten Druckfarbenanteile in verschiedener Weise aus.

Innerhalb des weit gesteckten Rahmens, der durch das Gesamtthema „Drucken auf synthetischen Geweben“ abgesteckt ist, soll unser Augenmerk im folgenden den Neuentwicklungen beim Druck auf Polyester- und Triazetatfasermaterialien gehören.

Auf diesem Anwendungsgebiet ist die Fixierung mit überhitztem Dampf seit einiger Zeit der beherrschende Gesprächsgegenstand.

Die tiefere Ursache für diese Entwicklung ist in erster Linie in dem Umstand zu suchen, daß angesichts der beträchtlichen Zunahme der Polyesterdruckproduktion, vor allem auf dem Maschenwarenssektor, ein rationelleres Fixierverfahren, als das bis dahin nahezu ausschließlich praktizierte diskontinuierliche Druckdämpfen unbedingt erforderlich war.

Die Umstellung auf die kontinuierliche HT-Dampf-Fixierung, die in der Zwischenzeit in vielen Betrieben vorgenommen wurde, hat sich nicht nur hinsichtlich der maschinellen Ausstattung der Druckereien, sondern in vielfältiger Weise auch in den Farbküchen bemerkbar gemacht.

Zunächst sollen noch einige grundsätzliche Bemerkungen zum Fixierverfahren mit überhitztem Dampf vorausgeschickt werden. Der Übergang auf die neue Fixiermethode war in den Betrieben nämlich allgemein von einer gewissen Euphorie begleitet, insofern als man glaubte, jetzt den Stein der Weisen für den PES-Druck gefunden zu haben. Dabei wurde vielfach verkannt, daß, im Grunde genommen, mehrere Probleme anstanden, die schließlich im neuen Fixiersystem eine Lösung fanden.

Eines der Probleme war der Schritt vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Fixierverfahren. Für Kontinuum-Verfahren stand schon immer der Thermosolprozeß zur Verfügung, der aber aus mancherlei Gründen wenig Anhänger fand. Die für dieses Verfahren benutzten Spannrahmen sind in den Betrieben meistens durch Waren-Vor- und Nachbehandlung ausgelastet und müßten für eine hohe Produktionsgeschwindigkeit zur Farbstofffixierung vielfach größer ausgelegt werden, was einer unwirtschaftlichen Raumausnützung gleich käme. Die Ausmaße der auf dem Markt befindlichen Dämpfer lassen im Vergleich dazu auf begrenztem Raum ansehnliche Produktionsgeschwindigkeiten erreichen.

Zudem, und damit ist zugleich ein weiteres Problem angeschnitten, ist eine spannungsarme Fixierung, wie sie vor allem von den Maschenwaren verlangt wird, auf diesen Aggregaten nicht möglich. Und gerade in diesem Punkt sind die Maschinenfabrikanten den Interessen der Drucker entgegengekommen, indem sie Maschinen gebaut haben, die in Gestalt der Hängeschleifendämpfer eine weitgehend spannungsarme Fixierung gewährleisten.

In the field of PES-printing, the discontinuous process of setting by steaming under excess pressure is being replaced increasingly by continuous steaming with overheated steam.

A change of the conditions of setting has far-reaching consequences. In choosing the suitable dispersion dyes, stuffs the tendency towards sublimation plays an important part. Apart from this the thickening agent as carrying agent of the printing dye must be selected from new points of view. The ability of the dye to migrate through the thickening is important for the colour yield. This migration depends on the structure and the dry- or solid-content of the thickening as well as on the specific properties of the particular dye. Thereby the accelerator for fixation which is frequently added an important function.

At the same time, other thickening properties, such as abrasion of non-set printing inks, are affected. The new method of setting affects the solubility of non-set components of the printing inks in different ways.

Die Lösung der Probleme brachte also, kurz gesagt, nicht in erster Linie das Medium „überhitzter Dampf“ sondern vielmehr die Änderung der maschinellen Voraussetzungen für den Fixierprozeß.

Zum Kapitel „überhitzter Dampf“ ist daher noch einmal zu wiederholen, was eigentlich längst bekannt ist. Schon vor Jahren war darüber berichtet worden, daß der einzige Vorteil, den der Heißdampf gegenüber der Heißluft bietet, in einer Verkürzung des Fixierprozesses um wenige Sekunden besteht, was praktischer nicht ins Gewicht fällt. Es ist die Zeit, die infolge rascherer Aufheizung der Druckgewebe durch die Übertragung der Kondensationswärme gewonnen wird. Da das Kondensat unter der Einwirkung des überschüssigen trockenen überhitzten Dampfes anschließend wieder rasch verdampft, ist kaum zu erwarten, daß es eine nachhaltige Wirkung auf den Druckfarbenfilm ausüben kann.

Andererseits ist für die weitere Aufheizung der bedruckten Materialien von Bedeutung, daß die Wärmeleitfähigkeit von überhitztem Dampf überraschenderweise ca. 20% geringer ist als die von Luft, was den anfangs gewonnenen Vorsprung des Heißdampfes wieder einigermaßen wettmachen dürfte (Tab. 1).

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit von Luft und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen

	Wärmeleitfähigkeit λ [cal cm ⁻¹ sec ⁻¹ grad ⁻¹]		
	100° C	150° C	200° C
Luft	314	354	385
Wasserdampf	246	296	332

Zusammengefaßt ergibt sich also, daß Heißdampf und Heißluft nahezu gleichwertige Wärmeübertragungsmedien sind, die ähnliche Fixierbedingungen schaffen und auch zu gleichwertigen Ergebnissen führen (Abb. 1 und Abb. 2).

Eine gewisse Verwirrung über diese Frage entstand vielleicht dadurch, daß häufig Fixierprozesse auf verschiedenen Maschinen miteinander verglichen wurden. Dies ist aber unzulässig, wenn man die Wirkungsweise zweier Wärmeübertragungsmedien einigermaßen exakt in Beziehung zueinander setzen will.

Auf Grund dieser Überlegungen wäre es sicher denkbar, das Medium Heißdampf in einem Hängeschleifensystem durch das Medium Heißluft zu ersetzen. Eine überschlägige Kalkulation müßte ergeben, ob mit der Heißluft nicht wirtschaftlicher ge-

arbeitet werden könnte als mit dem nunmehr fast überall eingeführten Heißdampf.

Diese Frage ist allerdings bereits dadurch überflüssig, daß die installierten Dämpfer ja nicht nur mit HT-Dampf, sondern auch mit Satttdampf gespeist und somit universell eingesetzt werden können.

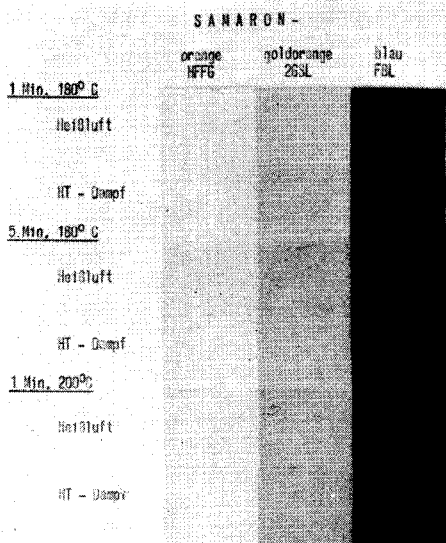


Abb. 1: Vergleich der Farbausbeuten beim Heißluft- und HT-Dampf-Fixierverfahren auf dem Mathis-Labor-dämpfer; PES

Nach dieser kurzen Vorbemerkung wollen wir uns den Aufgaben zuwenden, die dem Drucker durch die Umstellung auf die Fixierung im überhitzten Dampf erwachsen sind.

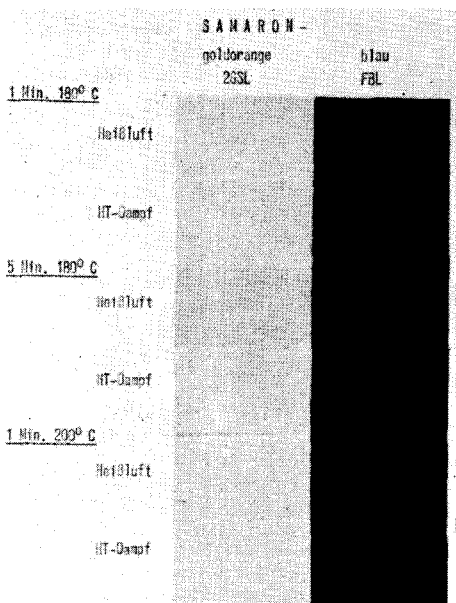


Abb. 2: Vergleich der Farbausbeuten beim Heißluft- und HT-Dampf-Fixierverfahren auf dem Mathis-Labor-dämpfer; CT

Am augenfälligsten und für alle Drucker wohl am umständlichsten angesichts der in den Druckereien fest verankerten Farbtonatlanten ist sicher die Neuorientierung hinsichtlich der Farbstoffauswahl. Viele seit alters eingeführte Dis-

persionsfarbstoffe, die den Anforderungen an die Sublimierbarkeit nicht genügen, müssen echteren Produkten weichen; und die Drucker müssen lernen, sich auf das, was in den Färbereien für das Thermosol-Verfahren längst geboten war, einzustellen.

In diesem Punkt sind nun unsere vorstehenden Ausführungen über das Verhältnis Heißdampf zu Heißluft von Interesse. Aus maschinellen Gegebenheiten hat sich auf den Hängeschleifendämpfern eine Fixierweise eingebürgert, die sich im Rahmen einer Dämpfzeit von 5 bis 8 Minuten und in dem Temperaturintervall von 170 bis 180°C vollzieht. Diese Temperaturhöhe verleitet nun leicht zu der Annahme, hinsichtlich der Sublimierbarkeit der einsetzbaren Farbstoffe könnte etwas großzügiger ausgewählt werden als bei dem Heißluftfixierverfahren, bei dem im allgemeinen 40 bis 60 Sekunden bei 195 bis 200°C fixiert wird. Obwohl eine Temperaturdifferenz von ungefähr 20°C zweifellos zunächst recht überzeugend dafür spricht, daß die Sublimation, die ja in erster Linie temperaturabhängig ist, wesentlich geringer sein wird als bei der höheren Temperatur, muß doch darauf hingewiesen werden, daß die Sublimation auch von der Einwirkungszeit abhängt.

Tatsächlich kann zum Beispiel auf dem Thermotest-Gerät nachgewiesen werden – die Verhältnisse beim Heißdampfen dürften nicht anders sein –, daß die Sublimation eines Farbstoffs unter den Bedingungen fünf Minuten bei 180°C sogar größer ist als bei den Bedingungen 60 Sekunden bei 200°C (Abb. 3). Eigentlich müßte das von vornherein einleuchten, weil die Sublimation, ebenso wie die Farbstofffixierung, eine Folge von Energieeinwirkung ist. Wenn man einerseits nun durch Übertragung nahezu gleicher Energiemengen eine analoge Farbausbeute erhält, liegt es nahe, daß sich auch die Sublimation in ähnlicher Weise auswirkt.

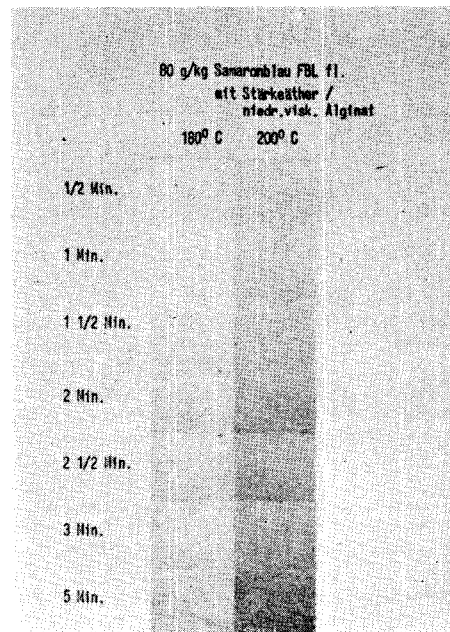


Abb. 3: Sublimation auf PES-Begleitgewebe, ermittelt auf dem Fischer-Thermotestgerät

An dem eher geläufigen Beispiel der Verdampfung sei dieser Sachverhalt noch etwas verdeutlicht: Der Dampfdruck einer Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; er läßt sich aber auch schon bei niedrigen Temperaturen in einer bestimmten Größe ausdrücken, so daß auch genügend langes Verweilen bei relativ niedriger Temperatur zur vollständigen Verdampfung eines vorgegebenen Quantum der Flüssigkeit führt. Wir schließen daraus, daß beim Fixieren im überhitzten Dampf an die Thermofixierbarkeit der Farbstoffe keineswegs geringere Ansprüche gestellt werden dürfen als beim bekannten Heißluftfixierverfahren. Die Angaben in den Musterkarten der Farbstoffhersteller über die Sublimierbarkeit der Dispersionsfarbstoffe, die meist auf der Bestimmung der Trockenhitzeplissier- und -fixierbarkeit nach der Norm DIN 54 060 basie-

ren, sind im allgemeinen nicht differenziert genug. Eine genauere Abstufung erhält man, wenn man Drucke mit den zu prüfenden Farbstoffen einem Test auf dem modifizierten Rhodiastestgerät oder auf dem in unserem Hause entwickelten Fischer-Thermotestgerät unterwirft. Da auch bei diesen Untersuchungen die Zeitdauer der Wärmeeinwirkung und nicht zuletzt auch die eingesetzte Menge Farbstoff eine Rolle spielt, handelt es sich nie um Absolutaussagen, sondern jeweils nur um vergleichende Bestimmungen. Besonders die Tatsache, daß der Sublimationsbeginn bei geringerer Farbstoffeinwaage erst bei höherer Temperatur liegt, muß bei der Farbstoffauswahl mit bedacht werden. Man kann also durchaus einen Farbstoff mit relativ schlechterer Sublimierbarkeit unter Umständen noch für hellere Töne mitverwenden. Natürlich ist der Einfluß der Farbstoffkonzentration auf die Sublimation in Wirklichkeit auf das Prinzip der Untersuchung zurückzuführen, daß die Sublimation auf das unbedruckte Begleitgewebe mit Hilfe des Graumaßstabes gemessen wird. Auf diesem Begleitgewebe wird der aufsublimierte Farbstoff eben erst von einer bestimmten Konzentration an sichtbar, die sich desto früher einstellt, je höher die Farbstoffkonzentration im Druck selbst ist.

Daß auch die Verdickung auf die Sublimation einen Einfluß ausübt, werden wir später noch sehen.

Damit ist nach der Farbstoffauswahl das nächste Problem angeschnitten, die **Verdickungs-auswahl**. Die Verdickung ist bekanntlich das tragende Element der Druckfarbe, gewissermaßen die Substanz, die das Bedrucken von Geweben und Gewirken, d. h. das differenzierte lokale Färben erst ermöglicht, wenn man von den Techniken des „space-dyeing“ usw. einmal absieht.

An die im Textildruck gebräuchlichen Verdickungsmittel wurde seit eh und je eine ganze Reihe von Forderungen gestellt, die sich sowohl auf das Verhalten in der Druckfarbe als auch bei der Verarbeitung auf der Druckmaschine beziehen. Als selbstverständlich wird vorausgesetzt, daß das Verdickungsmittel gegenüber dem eingesetzten Farbstoff indifferent ist. Weiterhin wird erwartet, daß die Verdickung auch mechanisch möglichst wenig Farbstoff festhält und damit eine optimale Farbausbeute garantiert.

Die Frage nach dem „Wie“ des Festhaltens von Farbstoffteilchen durch die Verdickung ist zugleich auch die Frage nach der Art der Diffusion des Farbstoffs innerhalb der Verdickung.

Über die Diffusion von Dispersionsfarbstoffen innerhalb von Polyesterfasern sind schon viele Untersuchungen angestellt worden, die bestimmte Gesetzmäßigkeiten zutage förderten. Vor allem die Färbverfahren aus langer Flotte sind in dieser Hinsicht gut durchleuchtet worden. Wir haben dort in einigermaßen überschaubarer Weise Verteilungsgleichgewichte vorliegen, bei denen im wesentlichen die Nernstsche Verteilung des Farbstoffs zwischen der wäßrigen Phase und der festen Faserphase den Vorgang der Fasereinfärbung beherrscht. Die relativ geringe Wasserlöslichkeit der meisten Dispersionsfarbstoffe bedingt zwar eine niedrige Konzentration an gelöstem Farbstoff in der wäßrigen Phase, doch wird in dem Maße, wie sich das Gleichgewicht zwischen der farbstoffaffinen Faserphase und der wäßrigen Phase neu einstellt und dadurch eine Verarmung an gelöstem Farbstoff in der wäßrigen Phase bewirkt, aus der vorgelegten Farbstoffdispersion ständig neuer Farbstoff nachgeliefert. Dieser Vorgang vollzieht sich bei den üblichen Färbetemperaturen von 100° C bzw. 130° C außerordentlich schnell, so daß bei diesem Prozeß die etwas langsamere vor sich gehende Diffusion des Farbstoffs innerhalb der Faser den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Wesentlich weniger überschaubar sind die Verhältnisse beim Thermosolfärbverfahren. Aus bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen wird geschlossen, daß in diesem Fall der Übergang des Farbstoffs an der Faseroberfläche aus dem aggregierten in den monomolekularen Zustand die Färbegeschwindigkeit bestimmt, da die Diffusion im Faserinneren bei den Thermosoltemperaturen von ca. 200° C außergewöhnlich schnell vor sich geht.

Es liegt nahe, aus den Verhältnissen bei den verschiedenen Färbeprozessen auf die Bedingungen rückzuschließen, die das Verhalten der Farbstoffe bei der Fixierung von Drucken bestimmen. Hier werden wir unter Beibehaltung der kinetischen Betrachtungsweise auf einen wesentlichen Unterschied aufmerksam. Dieser beruht darin, daß der Faser bei der Fixierung

von Drucken kein derart rasch sich erneuerndes Farbstoffangebot zur Verfügung steht wie beim Färben aus langer Flotte. Sie muß im Gegenteil mit der Menge vorlieb nehmen, die von der Verdickung im Laufe des Fixierprozesses mehr oder weniger rasch frei gegeben wird.

Insofern ist auch schon die Fixierung durch Druckdampf, die mit Ausziehverfahren der Färberei am ehesten vergleichbar ist, komplexer als diese letzteren. In der gesättigten Dampfatmosfera eines Druckkessels herrscht zwar ein ständiger Austausch zwischen Dampf und Kondensat. Dadurch wird dem Verdickungsfilm stets genügend Feuchtigkeit zugeführt, so daß er nicht austrocknet und den Farbstoffteilchen die Diffusion zur Faser hin erleichtert. Aber eben diese Farbstoffpartikel befinden sich zum größten Teil nicht in allernächster Nähe der Faseroberfläche, sondern sind in dem die Faser umhüllenden Verdickungsfilm gleichmäßig verteilt.

Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes Faser/verdickte wäßrige Farbstofflösung bewirkt, daß die verdickte wäßrige Phase laufend an Farbstoff verarmt. In der Folge findet auf Grund der durch Wärmezufuhr angeregten Molekularbewegung, in dem die Faser umgebenden Medium, ein Konzentrationsausgleich statt und damit eine Wanderung der Farbstoffteilchen zur Faser hin. Diese Wanderung, die neben der Diffusion im Faserinneren die Farbausbeute beim Fixieren eines Druckes bestimmt, wird von der beim Drucken verwendeten Art der Verdickung und von deren Trockensubstanzgehalt je nachdem stärker oder schwächer beeinflusst.

Für das Bedrucken der hydrophoben Polyesterfaser wurden schon seit jeher Verdickungen vorgezogen, die einen hohen Trockengehalt aufwiesen, d. h. Naturprodukte auf Polysaccharidbasis, die mehr oder weniger abgebaut worden waren, so daß kürzere Kettenmoleküle entstanden. Bei diesen Verdickungen sind allgemein höhere Konzentrationen notwendig als bei nicht abgebauten, damit die für den Druckprozeß erforderliche Viskosität erreicht wird. Der relativ hohe Trockengehalt sorgt für einen guten Stand der Drucke und hilft die Gefahr des Fließens beim Drucken und beim Fixieren im Druckdämpfer eindämmen. Da, wie bereits erwähnt, im Druckdampf die Durchfeuchtung des Druckpastenfilms gewährleistet ist, ist der Einfluß des Trockengehalts auf die Diffusion der Farbstoffteilchen durch die Verdickung verhältnismäßig bescheiden.

Wir ersehen das aus einer Versuchsreihe, bei der 17 verschiedene Verdickungsmittel, darunter ein hochviskoses und zwei niedrigviskose Alginat, 6 Kernmehläther, eine Kristallgummi-Verdickung, ein Stärkeäther, 2 Zelluloseäther und 2 vollsynthetische Verdickungen, auf ihr Verhalten in Dispersionsdruckfarben untersucht wurden (Tab. 2). Die Verdickungen waren alle mit Weinsäure auf pH 6 eingestellt worden. Je 3 Dispersionsfarbstoffe, 2 Azo- und 1 Antrachinonabkömmling wurden für diese Prüfung mitverwendet. Die Druckfarben wurden im Rouleauxdruck auf Polyesterfasergewebe aufgebracht, die Drucke 90 Sekunden bei 120° C getrocknet, den verschiedenen Fixierprozessen unterworfen, danach gespült, geseift und reduktiv nachbehandelt. An den fertigen Drucken wurde mit Hilfe eines Spektralphotometers die Farbausbeute bestimmt, wobei die mit einem der Kernmehläther hergestellten Drucke willkürlich auf den Bezugswert „100“ gesetzt wurden.

Tabelle 2: Druckverdickungen

Verdickung 1	Alginat NV, anionaktiv
Verdickung 2	Alginat HV, anionaktiv
Verdickung 3	Alginat NV, anionaktiv
Verdickung 4	Kernmehlderivat NV, nichtionogen
Verdickung 5	Kernmehlderivat NV, nichtionogen
Verdickung 6	Kernmehlderivat NV, nichtionogen
Verdickung 7	Kernmehlderivat NV, abgebaut
Verdickung 8	Kernmehlderivat NV, anionaktiv
Verdickung 9	Kernmehlderivat NV, anionaktiv
Verdickung 10	Kristallgummi
Verdickung 11	Stärkederivat NV, anionaktiv
Verdickung 12	Zellulosederivat NV, anionaktiv
Verdickung 13	Synth. Verdickung, Basis Maleinsäure
Verdickung 14	Synth. Verdickung, Basis Acrylsäure
Verdickung 15	Kernmehlderivat NV, abgebaut
Verdickung 16	Verdickungsmittel, halbsynthetisch HV
Verdickung 17	Zellulosederivat HV, nichtionogen

Die graphische Darstellung (Abb. 4) gibt nun wieder, daß die oxäthylierten Kernmehlderivate im Vergleich mit dem gewählten Standard keine deutlich unterscheidbare Farbausbeute liefern, in gleicher Weise verhalten sich die Alginate. Eine etwas geringere Farbausbeute ist mit den abgebauten und carboxylierten Kernmehlderivaten sowie den Zellosederivaten zu verzeichnen, während der Stärkeäther eine deutliche Steigerung der Farbausbeute sowie auch der Brillanz der Drucke brachte. Dies dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß Stärkeprodukte im allgemeinen sehr wenig in die zu bedruckenden Substrate eindringen, so daß optisch eine größere Farbtiefe erfaßt wird. Von den beiden synthetischen Druckverdickungen, die im allgemeinen wenig elektrolytbeständig sind, zeigte nur die eine eine befriedigende Farbausbeute.

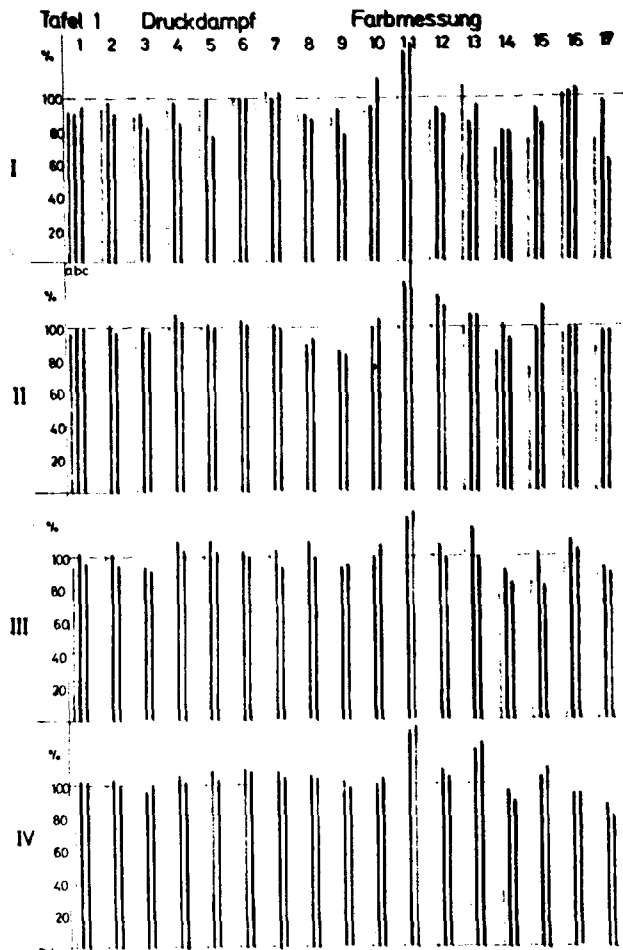


Abb. 4: Vergleich der Farbstoffausbeute bei verschiedenen Druckverdickungsmitteln in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Fixierbeschleunigern unter Einwirkung von Druckdampf

Legende: Druckverdickungen 1 2 3 . . . siehe Tabelle 2
 I = ohne Fixierbeschleuniger
 II = mit Fixierbeschleuniger 1
 III = mit Fixierbeschleuniger 2
 IV = mit Fixierbeschleuniger 3
 a = Dispersionsrot 82
 b = Dispersionsrot 90
 c = Dispersionsblau 56

Wie verhalten sich nun solche Druckfarben mit verschiedenen Verdickungen bei der HT-Dampffixierung? Die graphische Darstellung (Abb. 5) gibt uns darüber Aufschluß. Die gleichen Drucke, wie zuvor beschrieben, waren 4 Minuten bei 180° C mit überhitztem Dampf behandelt worden. Dabei sind die Farbausbeuten im Vergleich mit der Druckdampffixierung fast ausnahmslos stark zurückgegangen. Relativ glimpflich ist der Farbstärkeückgang noch bei den Alginaten, deutlich stärker bei den Kernmehlderivaten, besonders kraß bei der Kri-

stallgummiverdickung. Hier wird der Einfluß des Trocken-substanzgehaltes bemerkbar. Kristallgummi ist als 25%ige Lösung eingesetzt. Auch die mit 18% hergestellte, abgebaute Zelluloseätherverdickung weist einen starken Abfall auf.

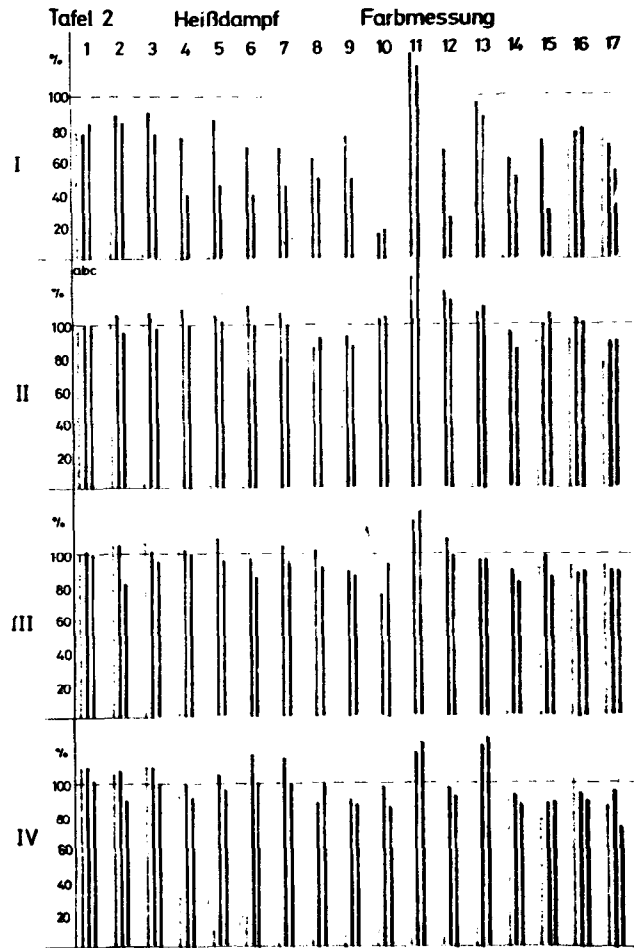


Abb. 5: Vergleich der Farbstoffausbeute bei verschiedenen Druckverdickungsmitteln in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Fixierbeschleunigern unter Einwirkung von Heißdampf

Legende: Druckverdickungen 1 2 3 . . . siehe Tabelle 2
 I = ohne Fixierbeschleuniger
 II = mit Fixierbeschleuniger 1
 III = mit Fixierbeschleuniger 2
 IV = mit Fixierbeschleuniger 3
 a = Dispersionsrot 82
 b = Dispersionsrot 90
 c = Dispersionsblau 56

Die Verhältnisse beim HT-Dampffixierprozeß sind mit der Druckdampffixierung kaum zu vergleichen. Ebenso wie auch beim Heißluftfixieren (Abb. 6) erfährt der getrocknete Druckfarbentfilm keine Aufweichung. Die nach dem Trocknen verbleibende geringe Restfeuchtigkeit wird im Gegenteil während des Fixiervorgangs der aufgedruckten Druckfarbe noch entzogen. Während die der Faser unmittelbar anhaftenden Farbstoffteilchen bei den angewandten hohen Temperaturen relativ rasch von der Faser aufgenommen werden, haben es die Teilchen, die im Zuge des Konzentrationsausgleichs in der die Faser umhüllenden Druckfarbe zur Faser hinstreben, je nach dem Trockensubstanzgehalt der Verdickung außerordentlich schwer, dorthin zu gelangen. Das wirkt sich dann zum Beispiel bei der Kristallgummiverdickung in einer äußerst schwachen Farbausbeute aus.

Es ist anzunehmen, daß sich die Wanderung der Farbstoffpartikel durch die Verdickung in diesem Falle über Sublimation abspielt (Abb. 7 und Abb. 8). Es läßt sich nämlich andererseits zeigen, daß parallel zu der schlechten Ausbeute die

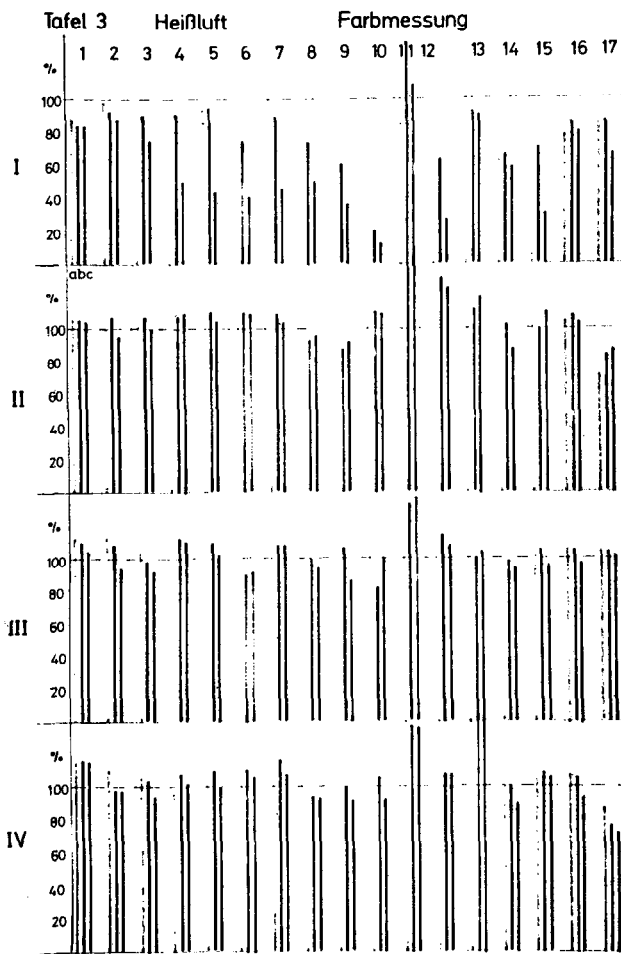


Abb. 6: Vergleich der Farbstoffausbeute bei verschiedenen Druckverdickungsmitteln in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Fixierbeschleunigern unter Einwirkung von Heißluft

Legende: Druckverdickungen 1 2 3 ... siehe Tabelle 2
 I = ohne Fixierbeschleuniger
 II = mit Fixierbeschleuniger 1
 III = mit Fixierbeschleuniger 2
 IV = mit Fixierbeschleuniger 3
 a = Dispersionsrot 82
 b = Dispersionsrot 90
 c = Dispersionsblau 56

Sublimation auf Begleitgeweben ebenfalls erkennbar reduziert ist (Abb. 9). Ganz sicher scheint uns diese Deutung allerdings nicht zu sein, denn bei Betrachtung der graphischen Darstellung (Abb. 5) fällt auf, daß bei einer Verdickung, deren ausgesprochen positive Wirkung schon beim Druckdämpfen überzeugte, trotz eines Trockengehaltes von 10% beim Heißdämpfen ungefähr die gleiche Farbausbeute resultiert. Es handelt sich um den Stärkeäther. Von diesem ist nun bekannt, daß er unlösliche, d. h. unaufgeschlossene Festkörperanteile enthält, die in der Lage sind, gewisse Mengen Wasser zu binden. Es wäre also denkbar, daß dies eine verbesserte Diffusion durch die Verdickung ermöglicht und so die gute Farbausbeute hervorruft.

Eine gewisse Unterstützung findet dieses Postulat in der Wirkungsweise der Fixierbeschleuniger. Die Notwendigkeit, der Druckfarbe beim HT-Dampfverfahren ebenso wie früher schon beim Heißluftverfahren einen Fixierbeschleuniger zuzusetzen, wird heute kaum mehr in Frage gestellt. Diese Produkte, die ihre Wirkung anders als die Farbebeschleuniger oder Carrier entfalten, haben dazu beigetragen, daß die Schwierigkeiten in punkto Farbausbeute mit den meisten gebräuchlichen Verdickungen überwunden wurden.

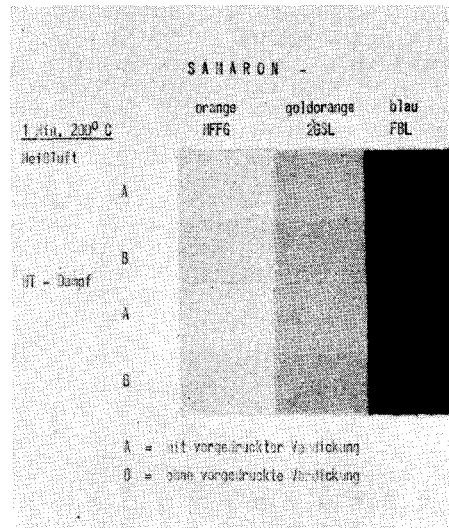


Abb. 7: Differenzierte reservierende Wirkung vorgedruckter Verdickungen auf PES

Da sie sich meistens aus oxäthylierten nichtionogenen Verbindungen zusammensetzen, die vielfach auch als Dispergier- und Netzmittel fungieren, wurde angenommen, daß sie innerhalb der Druckfarbe einen Film um die Faser bilden, der als Übergangsphase für die Dispersionsfarbstoffe beim Eindringen in die Faserrandzone dienen soll. Da die Löslichkeit von Dispersionsfarbstoffen in diesen Verbindungen jedoch zum Teil fast geringer als in Wasser ist, ist es fraglich, ob die Fixierbeschleuniger gewissermaßen als Kanäle für den Farbstoff zur Faser hin dienen. In Analogie zu dem Verhalten des Stärkeäthers könnte den Fixierbeschleunigern die Fähigkeit zu eigen sein, Wasser zu binden und dadurch den Transport der Farbstoffe durch die Verdickung zu erleichtern.

Wir haben drei Produkte dieser Art in unsere Untersuchung einbezogen. Erwartungsgemäß haben sie bei der Druckdämpfung nur eine geringe Wirkung, die meist vom Farbstoff abhängt (Abb. 4). Dagegen ist der Einfluß bei der Heißdämpfung auffallend, wo vor allem die außergewöhnliche Steigerung der Farbstärke bei der Kristallgummiverdickung ins Auge springt (Abb. 5).

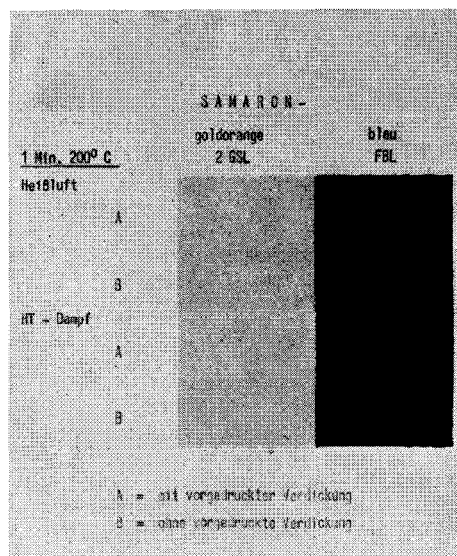


Abb. 8: Differenzierte reservierende Wirkung vorgedruckter Verdickungen auf CT

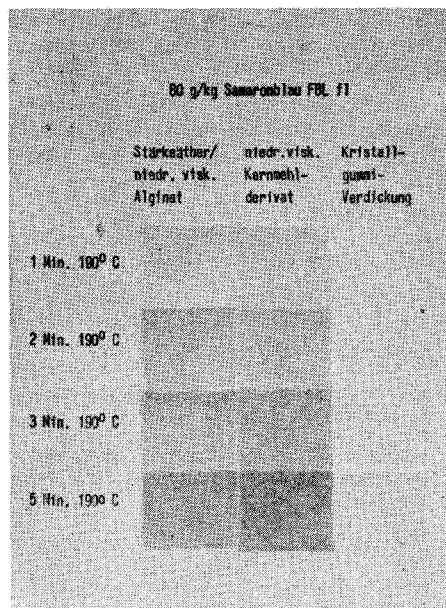


Abb. 9: Einfluß der Verdickungen auf die Sublimation von Dispersionsfarbstoffen

Mit der durch Zugabe von Fixierbeschleunigern erhöhten Farbausbeute beim HT-Dampffixieren, die vielfach die beim Druckdämpfen erreichte Farbstärke übersteigt, wird verständlicherweise auch die Sublimationstendenz größer. Es leuchtet ein, daß die Farbstoffteilchen durch den Zusatz sowohl zur Faser hin als auch von der Faser weg leichter wandern können. Deshalb ist, gepaart mit größerer Farbausbeute, die Sublimation ebenfalls stärker (Abb. 10).

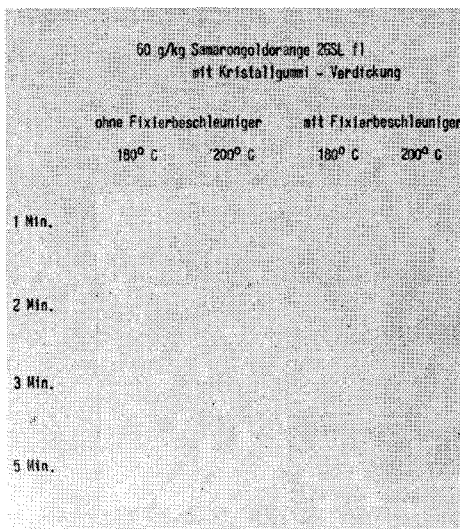


Abb. 10: Einfluß des Fixierbeschleunigers auf die Sublimation von Dispersionsfarbstoffen

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Versuchsreihe wurde auch auf die Neigung mancher Verdickungen zur Stippenbildung mit einzelnen Farbstoffen geachtet (Abb. 11). Hierzu wurden die Stammfarben im Verhältnis 1:49 verschnitten. Es schälten sich dabei drei Gruppen heraus:

- a) Keine Stippen waren zu beobachten bei allen oxäthylierten Kernmehlen und bei hochviskosen Alginaten.
- b) Vereinzelt traten Stippen bei niedrig viskosen Alginaten, bei carboxäthylierten abgebauten Kernmehlen und bei Stärkeäthern auf.
- c) Deutliche Stippenbildung ließen erkennen Kristallgummi, carboxäthylierte und oxäthylierte Zelluloseprodukte sowie eine der synthetischen Verdickungen.

Tafel 5 Stippenbildung

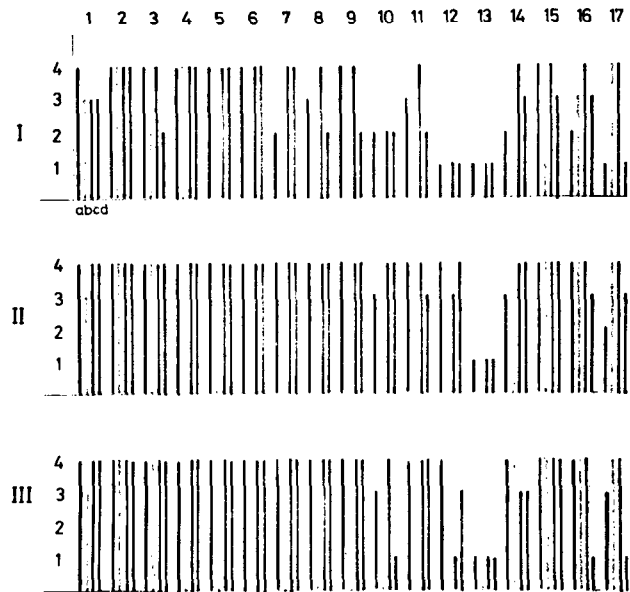


Abb. 11: Stippenbildung verschiedener Farbstoffe bei Verwendung von verschiedenen Druckverdickungsmitteln ohne bzw. mit Fixierbeschleuniger

Legende: Druckverdickungen 1 2 3 . . . siehe Tabelle 2

- I = Druckdampf
- II = Heißdampf
- III = Heißluft
- a = ohne Fixierbeschleuniger
- b = mit Fixierbeschleuniger 1
- c = mit Fixierbeschleuniger 2
- d = mit Fixierbeschleuniger 3
- 1 = alle Drucke stippig
- 2 = zwei Drucke stippig
- 3 = ein Druck stippig
- 4 = kein Druck stippig

Durch den Zusatz von Fixierbeschleunigern kann die Stippenbildung sowohl positiv als auch negativ beeinflusst werden. Dies ist von Fall zu Fall, d. h. mit jedem einzelnen Farbstoff, der unter Umständen störende Stellmittel enthalten kann, gesondert zu prüfen.

Eine für die Manipulation bedruckter Gewebe äußerst wichtige Eigenschaft von Druckfarben, die letzten Endes von den verwendeten Verdickungen abhängt, ist die Abriebfestigkeit. Zur Prüfung dieser Eigenschaft wurden unfixierte Drucke einer Reibechtheitsprüfung unterzogen, bei der die Anschmutzung auf weißer Polyesterware nach dem Graumaßstab bewertet wurde (Abb. 12).

Dabei bestätigte sich die schon öfters angestellte Beobachtung, daß carboxäthylierte und konfektionierte abgebaute Kernmehle sowie Alginat- und Zellulose-derivate ausgezeichnete Filmbildner darstellen. Andererseits können Zusätze bei der Konfektionierung der Verdickungen deren Abriebfestigkeit beträchtlich herabsetzen, wie das in der Abbildung 12 bei der 4. Verdickung erkennbar ist. Dies ist auch vielfach der Fall, wenn den entsprechenden Druckfarben Fixierbeschleuniger zugesetzt werden, wie aus dem Schaubild zu ersehen ist.

Ein Verdickungsmittel soll nicht nur garantieren, daß die Druckfarbe auf der Druckmaschine ohne Schwierigkeit und vollständig auf das Fasermaterial übergeht, dort an einer bestimmten Stelle haftet und während der Fixierung den Farbstoff an die Faser freigibt, sondern es soll sich auch beim Waschen wieder vollständig aus der bedruckten Ware entfernen lassen. Um auch über diese Eigenschaft einen Überblick zu gewinnen, wurden die bereits genannten Verdickungsmittel als Blindfarben auf Polyestergerewebe gedruckt und den verschiedenen Fixierprozessen (Druckdämpfung, HT-Dämpfung, Thermosolverfahren) unterworfen. Die behandelten

sowie auch die unbehandelten Drucke wurden auf verschiedene Weise ausgewaschen: teils wurde nur kalt gespült, teils wurde zusätzlich bei 70° C gewaschen und teils wurde außerdem noch reduktiv nachgereinigt.

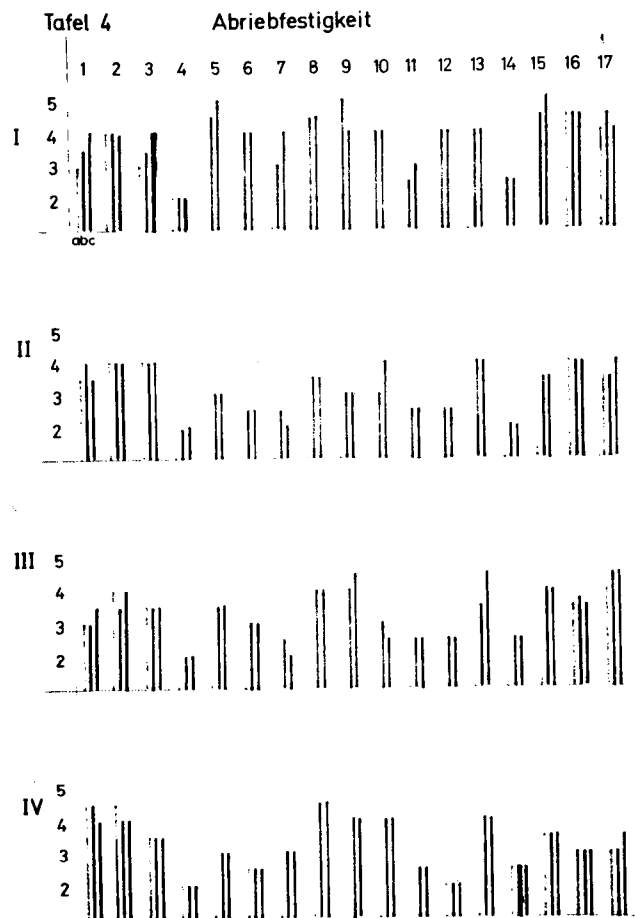


Abb. 12: Abriebfestigkeit verschiedener Farbstoffe in Abhängigkeit von verschiedenen Druckverdickungsmitteln in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Fixierbeschleunigern

Legende: Druckverdickungen 1 2 3 . . . siehe Tabelle 2

- I = ohne Fixierbeschleuniger
- II = mit Fixierbeschleuniger 1
- III = mit Fixierbeschleuniger 2
- IV = mit Fixierbeschleuniger 3

- a = Dispersionsrot 82
- b = Dispersionsrot 90
- c = Dispersionsblau 56

Die Ergebnisse dieser Waschprüfungen konnten auf einfache Weise sichtbar gemacht werden, indem die ausgewaschenen Drucke mit Neocarmin W geklotzt, kurz gelagert und dann getrocknet wurden. Neocarmin W färbt nämlich die meisten Verdickungen an, allerdings verschieden stark, so daß kein Rückschluß auf die verbliebene Restmenge eines Verdickungsmittels gezogen werden kann. Man kann auf diese Weise aber feststellen, wie diverse Fixiermethoden und Waschverfahren bei einer Verdickung ansprechen.

Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Verdickungen in der Regel nach einer HT-Dämpfung bzw. einer Thermosolierung schwerer auszuwaschen sind als nach einer Druckdämpfung. Das ist aus der Praxis auch längst bekannt und naturgemäß zu erwarten, da die Kondensatbildung im Druckdampf die Verdickung nicht verhärten läßt wie beim HT-Dampf oder beim Thermosolprozeß. Ferner zeigt sich, daß die reduktive Nachreinigung der Drucke den Auswascheffekt, wahrscheinlich durch die Einwirkung der dabei verwendeten Natronlauge, deutlich verbessert.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß auch der Zusatz von Fixierbeschleunigern die Auswaschbarkeit einer Verdickung

erleichtert. Hierfür dürfte in erster Linie die emulgierende Wirkung mancher Fixierbeschleuniger oder darin enthaltener Komponenten verantwortlich sein.

Wir wollen im Rückblick noch einmal kurz überschlagen, welche Konsequenzen sich aus der Umstellung der Fixierung von Polyesterdrucken vom Druckdämpfen auf das HT-Dämpfen ergaben.

Wie wir konstatieren konnten, war es erstens die Neuorientierung in der Farbstoffauswahl, bei der in stärkerem Maße die Sublimationsechtheit beachtet werden muß.

Als zweiten wichtigen Punkt erkannten wir die Notwendigkeit einer gründlichen Umschau unter den angebotenen Verdickungsmitteln, wobei sich letzten Endes Mischungen mit einem geringeren Gehalt an Stärkeäther und einem höheren Gehalt an niedrigviskosem Alginate oder einem Kernmehläther als besonders geeignet erwiesen.

Schließlich stellte sich die Tatsache heraus, daß der Zusatz eines Fixierbeschleunigers zur Druckfarbe bei der HT-Dämpfung unumgänglich ist.

Es wäre zu wünschen, daß diese Erkenntnisse auch in der praktischen Arbeit ihre Früchte bringen.

Diskussion

Hämmerle: Dieses Referat hat uns einen wirklich systematischen und weitreichenden Überblick über ein modernes Druck- bzw. Fixierverfahren gegeben. Sie haben zwar sehr ausführliche Erklärungen gegeben, ich hätte aber doch gerne eine Frage gleich an den Anfang der Diskussion gestellt.

Sie haben ganz deutlich hervorgehoben, was bei der Fixierung mit überhitztem Dampf, das heißt bei der HT-Fixierung, genau zu beachten ist. Allerdings ist mir nicht ganz klar geworden, welchen Vorteil das HT-Verfahren gegenüber der Thermosolierung bringt bzw. welche Nachteile also Ihrer Meinung nach die Thermosolierung hat.

Reinhardt: Ich versuchte deutlich zu machen, daß eigentlich die HT-Dämpfung gegenüber der Thermosolierung – vom Übertragungsmedium her gesehen – keinen Vorteil bringt. Dieser ergibt sich erst durch die maschinellen Voraussetzungen, die mit der Entwicklung der auf dem Markt befindlichen Dämpfer einhergegangen sind. Zum Beispiel bringt das Continuesystem, das auf den HT-Dämpfern möglich ist, für die Fixierung der Drucke Vorteile.

Hämmerle: Unter spannungslosem Arbeiten. Es müßte doch die kürzere Einwirkzeit maschinentechnisch leichter zu lösen sein als die längere Einwirkzeit im HT-Dämpfer.

Reinhardt: In diesem Zusammenhang möchte ich auch auf die gestrigen Ausführungen von Herrn Professor Valk verweisen. Er sprach davon, daß nicht die Temperatur das Wesentliche ist, sondern die Übertragung von Wärmeenergie. Es wäre sicher möglich, auch auf diesen Hängeschleifendämpfern zu kürzeren Fixierzeiten zu kommen.

Zeisberger: Sie haben von der Abriebfestigkeit gesprochen. Diese spielt ja auch im graphischen Gewerbe, zum Beispiel im Buchdruck usw., eine Rolle. Ich bin mir allerdings nicht ganz klar geworden, ob es Ihnen gelungen ist, bei den einzelnen Faktoren, die auf die Abriebfestigkeit einwirken, einen „roten Faden“ zu finden. Ist beispielsweise die Sublimationseigenschaft eine tragende Eigenschaft, oder spielt auch das Verdickungsmittel mit hinein?

Reinhardt: Wir sind der Meinung, daß bei Druckgeweben im wesentlichen das Verdickungsmittel für die Abriebfestigkeit verantwortlich ist. Zum Beispiel ist die Abriebfestigkeit von Drucken, die sehr viel Stärke enthalten, schlechter als von solchen, die mit den guten Filmbildnern Alginate und Kernmehlderivaten hergestellt wurden.

Zeisberger: Außerdem sprachen Sie noch von der Farbausbeute. Diese schwankt sehr mit der Art der verwendeten Bindemittel bzw. Verdickungsmittel. Gibt es beispielsweise eine Abhängigkeit der Farbausbeute vom Brechungsindex dieser Verdickungsmittel? So etwas ähnliches liegt ja in der Lackindustrie vor, wo die Farbausbeute bzw. überhaupt die Farberscheinung der Lacke vom Brechungsindex der Bindemittel abhängt.

Reinhardt: Brechungsindizes haben wir an den Verdickungsmitteln nicht gemessen.

Zeisberger: Es fiel mir nämlich auf, daß es beim Kristallgummi, der eine eindeutige Abweichung des Brechungsindex gegenüber den anderen Substanzen zeigt, immer wieder ganz deutliche Unterschiede gab, während die Werte bei den anderen ungefähr in derselben Größenordnung lagen.

Reinhardt: Die Bestimmung des Brechungsindex dürfte schon deshalb schwierig sein, weil die meisten Verdickungsmittel, beispielsweise die Stärkederivate, relativ unrein sind. Bei Kristallgummiverdickungen haben wir ziemlich reine Lösungen vorliegen, während die Stärkeprodukte noch einen gewissen Anteil an Festkörpern enthalten.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch darauf hinweisen, daß vielfach Festkörper- mit Trockensubstanzgehalt verwechselt wird. Unter Trockensubstanzgehalt versteht man den Gehalt einer Verdickung an gelöstem Stoff, mit Festkörpergehalt wird der Anteil bezeichnet, der im Verdickungsmittel als unaufgeschlossener Bestandteil noch vorhanden ist, der also eine gewisse Heterogenität bewirkt und beim Drucken, beispielsweise beim Rotationsfilmdruck, zu Schwierigkeiten führen kann.

Zeisberger: Sie führten die Stippenbildung anscheinend auf die Anwesenheit verschiedener Verschnittmittel zurück. Glauben Sie nicht, daß auch der Farbstoff mitunter eine gewisse Nichtverträglichkeit aufweist und von sich aus daher zu einer Stippenbildung neigt?

Reinhardt: Dispersionsfarbstoffe müssen vor ihrer Anwendung im wäßrigen Medium unbedingt gefinisht sein. Die Stellmittel bzw. die Dispersiermittel, die dabei verwendet werden, können in Verbindung mit den Verdickungsmitteln oder mit den zugesetzten Fixierbeschleunigern zu einer Stippenbildung führen. Ganz ist aber dieses Problem noch nicht transparent geworden, denn unter Umständen reagiert jeder Farbstoff anders.

Zeisberger: Sie sprachen vorwiegend von Dispersionsfarbstoffen. Welche Rolle können Pigmentfarbstoffe für die Bedruckbarkeit von Polyestermaterialien spielen?

Reinhardt: Pigmentfarbstoffe können nur im Pigmentdruck angewendet werden.

Zeisberger: Auch auf Polyester?

Reinhardt: Ja, auch auf Polyester.

Hampel: Wir haben stillschweigend vorausgesetzt, daß die Drucke zwischengetrocknet und in einem zweiten Arbeitsgang gedämpft werden. Das muß aber nicht immer so sein. Beim Druck auf Polyamid erhält man bei der Naßdämpfung einwandfreie Druckausfälle. Sind auch im Polyestersektor derartige Versuche durchgeführt worden?

Reinhardt: Nein.

Hampel: Es wäre an und für sich denkbar, daß man dadurch eine Verkürzung der Fixierzeiten und damit eine Herabsetzung der Sublimationsgefahr, eine bessere Farbausbeute bzw. eine wesentlich bessere Auswaschbarkeit der Verdickung erhält.

Reinhardt: Letzteres wäre durchaus denkbar.

Böhler: Sie haben im Zusammenhang mit den Fixierbeschleunigern gezeigt, daß einerseits die Sublimiertendenz bei den Farbstoffen erhöht, andererseits aber die Sublimierbarkeit etwas herabgesetzt wird. Wenn Sie nun am Ende Ihrer Ausführungen den Wunsch äußerten, daß man bei der HT-Fixierung bzw. bei der Dampffixierung doch die Fixierbeschleuniger wieder in höherem Maße einsetzen sollte, so erscheint mir darin ein gewisser Widerspruch, eine gewisse Einschränkung zu liegen, nämlich insofern, als man sich fragen muß, ob denn dafür dann nur die äußerst sublimierbaren Farbstoffe gemeinsam mit den Fixierbeschleunigern verwendet werden können, weil doch die Sublimierbarkeit scheinbar vermindert wird.

Reinhardt: Ich habe darauf hingewiesen, daß die Sublimation bei Drucken, die Fixierbeschleuniger enthalten, stärker ist als bei solchen,

die keine Fixierbeschleuniger enthalten. Gleichzeitig ist aber auch die Farbausbeute mit Fixierbeschleunigern wesentlich besser, so daß man letzten Endes zu einem Kompromiß gezwungen ist. Das erstrebte Ziel ist eine bestimmte Farbausbeute, und es bleibt also als Konsequenz, daß man eben nur solche Farbstoffe auswählt, die eine gute Sublimierbarkeit aufweisen.

Dawson: Sie sprachen von der Farbausbeute. Mir ist nicht klar, ob Sie damit die sichtbare Farbausbeute gemeint haben. Haben Sie die Farbausbeute durch Reflexionsmessungen bestimmt, oder haben Sie die Faser aufgelöst und die Gesamtmenge an Farbstoff bestimmt?

Reinhardt: In diesem Fall wurde die Farbausbeute spektralphotometrisch bestimmt. Selbstverständlich wäre es auch möglich, die Faser aufzulösen und dann die gesamte aufgezoogene Farbstoffmenge zu bestimmen.

Reimers: Haben Sie irgendeinmal Kombinationen von Verdickungsmitteln untersucht und dabei synergistische Effekte beobachtet?

Reinhardt: Wir haben die verschiedenen Eigenschaften von Verdickungsmitteln untersucht und dabei auch Kombinationen geprüft. Wir haben beispielsweise gesehen, daß die Farbausbeute mit Stärkeäthern sehr gut ist, daß aber andererseits die Abriebfestigkeit durch den Stärkeäther herabgesetzt wird, so daß man konsequenterweise Mischungen heranzieht, die verschiedene Produkte enthalten. Wir sind dabei beispielsweise zu Mischungen gekommen mit einem Teil Stärkeäther und zwei bis drei Teilen Alginate bzw. zwei bis drei Teilen Kernmehlderivat.

Beckmann: Es wurde angedeutet, daß beispielsweise eine Naßdämpfung, das heißt, wenn man ohne Zwischentrocknung arbeitet, das Ergebnis verbessern könnte, so ähnlich wie bei Polyamid. Glauben Sie nicht, daß die Temperaturen, bei denen Dispersionsfarbstoffe auf Polyester fixieren, zu hoch liegen, daß der Druck unter allen Umständen zuerst einmal trocken und dann erst die Fixierung einsetzt?

Reinhardt: Dieser Überzeugung bin ich auch durchaus.

Beckmann: Es wäre dabei also kaum ein Einfluß zu erwarten. Außerdem wurde von der Sublimierbarkeit gesprochen, die sich vielleicht verschlechtern würde, wenn Sie Fixierbeschleuniger zusetzen. Das sehe ich aber im Grunde ganz anders. Die Fixierbeschleuniger werden ja ausgewaschen und haben nachträglich mit der Sublimierbarkeit des fertigen Druckes überhaupt nichts zu tun. Ist diese Annahme richtig?

Reinhardt: Ja, selbstverständlich. Im vorliegenden Fall handelt es sich um die Sublimation des unfixierten Farbstoffs aus der aufgedruckten Druckfarbe heraus.

Beckmann: Was Sie gezeigt haben, ist also nicht die Sublimierbarkeit?

Reinhardt: Nein, keinesfalls. Das ist nicht die Sublimierbarkeit des Druckes.

Hämmerle: Es zeigt sich immer wieder, daß wir in unserem Beruf aus einer Reihe von Möglichkeiten und Vor- und Nachteilen stets Kompromisse zur Optimierung schließen müssen. Haben Sie eigentlich nie versucht, auf rechnerischem Wege – Optimierungsrechnung – die günstigsten Parameter des einzelnen Farbstoffes oder der einzelnen Methode zu errechnen? Das scheint fast nahezu unmöglich, wenn man diese systematische Arbeit kennenlernt.

KORROSIONSSCHUTZ W. HÖHNEL KG.

Sandstrahl-, Flammstrahl-, mechanische Entrostung,
staubfreies Sandstrahlen mit Vacu-Blast,
Naßstrahlen, Schutz- und Industrieanstriche aller Art,
Behälterauskleidungen mit lösungsmittelfreiem
Kunststoff,
Holzschutz, Isolierungen und Streichgummierungen,
Metallspritzten von Zink, Aluminium und Aluminium-
legierungen, kathodischer Korrosionsschutz,
Klimatisierung zur Trockenlegung von schwitzwasser-
feuchten Anlageteilen.

A-4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5
TEL. (0 72 22) 2 21 01, 2 21 02, 2 81 74, FS 02 1469
POSTFACH 202, TELEGRAMMADR.: Höhnel KG Linz
KORROSIONSSCHUTZWERK LINZ, Zamenhofstraße 41

„Polyamid-Teppichdruck“

Dipl.-Ing. Paul Koltai

SANDOZ AG., Basel

Die Synthefasern nehmen in unserem Leben eine wichtige Stellung ein. In der modernen Teppichherstellung überwiegt die Polyamidfaser. Die ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die leichte Anfärbbarkeit der Polyamid-6- und -6,6-Typen sichern diesen Fasern sozusagen ein Monopol auf diesem Gebiet.

Mit der Zeit wurden die Polyamide auch zweckmäßigen Modifizierungen unterzogen. Diese betreffen die Erzielung unterschiedlicher Farbaufnahmefähigkeit sowie die Möglichkeit, Dispersions- und basische Farbstoffe zu verwenden. Die Einsatzbreite wird durch Abbildungen veranschaulicht.

Es werden die wichtigsten im Handel vorkommenden, bedruckten Teppicharten erwähnt.

Die Druckverfahren im allgemeinen und die Technik des Teppichdrucks werden beschrieben und an Hand von Illustrationen erläutert. Die dafür geeigneten Farbstoffklassen und Druckansätze werden besprochen, und auf die existierenden Probleme und Kriterien wird hingewiesen.

Die örtliche Modifizierung der Polyamidfaser durch Bedrucken mit einer chemisch reagierenden Substanz wird im Detail erörtert. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verfahrenstechnik werden aufgezeigt und damit hergestellte Drucke illustriert. Dieses interessante Spezialgebiet wird besonders eingehend behandelt.

Synthetic fibres occupy an important place in our lives. Polyamide fibres are predominant in modern carpet manufacture. The outstanding physical and chemical properties, and the easy dyeability of the polyamide 6 and 6,6 types virtually ensure a monopoly in this field for these fibres.

With time, polyamide has been subjected to practical modifications. These are concerned with obtaining differentiated dyestuff absorption capacities, and the possibility of using disperse and basic dyestuffs. Their wide scope of application is illustrated.

The most important types of printed carpet found on the market are mentioned.

Printing processes in general, and the technology of carpet printing, are described and explained by means of illustrations. Suitable dyestuffs and printing preparations are discussed, and the existing problems and criteria indicated.

Local modification of polyamide fibres by means of printing with a chemically reactive substance is explained in detail. The application possibilities of this processing technique are shown and illustrated with prints produced in this way. This interesting special field is treated in particular detail.

EINFÜHRUNG

Der Wunsch des Menschen, seine unmittelbare Umgebung angenehmen zu gestalten, ist angeboren. Auch in der Tierwelt finden wir den Trieb, beispielsweise ein Nest nicht nur bequemer zu machen und zur Wärmeisolierung auszupolstern, sondern bei manchen Vögeln, wie z. B. bei den australischen Laubenvögeln, schmückt das Männchen das Nest mit bunten Steinen, Federn, Beeren und dergleichen.

Die verschiedenen Bodenbeläge lassen sich durch die ganze Geschichte der Menschheit verfolgen. Bodenbeläge werden aus Gründen der Bequemlichkeit, der Wärmeisolierung und der Ästhetik verwendet. Um diese Bestrebungen im Bereich der Wirtschaftlichkeit halten zu können, haben auch die verschiedenen Kunstfasern in unserem Zeitalter viel beigetragen. Insbesondere während der letzten Jahrzehnte haben die Polyamide bei der Wohnungsgestaltung für das breite Publikum große Möglichkeiten erschlossen.

Die verwendeten Fasern oder das aus ihnen hergestellte Grundmaterial wird einer Farbgebung unterzogen, wodurch das ästhetische Moment seinen Ausdruck finden kann. Die Farbgebung eines Materials kann im allgemeinen entweder ganz oder nur örtlich durchgeführt werden. Das Bedrucken ist als örtliche Anfärbung oder Figurfärbung zu bezeichnen. Es ist sehr schwer, in einem begrenzten Referat den Polyamid-Teppichdruck in allen Einzelheiten zu behandeln, doch möchte ich hier einen Überblick über die Möglichkeiten und Probleme dieses Gebietes geben. Dabei wird an gewissen Stellen Gelegenheit geboten, etwas detailliertere Erklärungen anzubringen.

TEPPICHARTEN, DIE FÜR DRUCK IN FRAGE KOMMEN

Die heutige Teppichindustrie hat nicht nur in bezug auf die verwendeten Fasern, sondern auch bei der Teppichherstellung

große Änderungen vorgenommen. Die auch für den Druck in Frage kommenden vier wichtigsten Teppicharten sind die folgenden (Abb. 1):

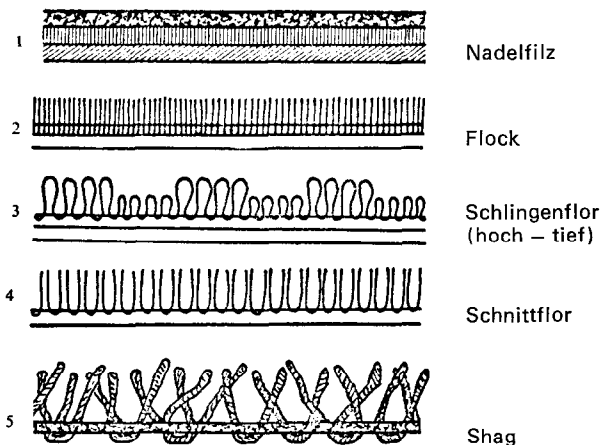


Abb. 1: Strukturen der wichtigsten im Druck verwendeten Teppicharten

Um die den Teppichdruckern sich stellenden Probleme verstehen zu können, wollen wir uns kurz mit der Struktur der oben genannten Teppicharten befassen:

1. Nadelfilz

Der Nadelfilz enthält meistens mehrere Vliesschichten, die mit Hilfe von Nadelmaschinen auf ein Trägermaterial aufgenadelt werden. Als Trägermaterial können Gewebe aus Jute oder aus anderen Materialien dienen. Das Polyamid (PA) bildet meistens nur die oberste Schichte, die das Bedrucken ermöglicht. Die Nadelfilzware wird vor oder nach dem Bedrucken mit einer Kunstharzdispersion verfestigt. Die Zusammensetzung des Nadelfilzes steht in engem Zusammenhang mit dem Einsatzbereich. Daneben sind meistens auch die wirtschaftlichen Aspekte einbezogen.

2. Tuftingware

Die getuftete Teppichware wird mit texturiertem Garn auf einem Trägermaterial gebildet. Das Trägermaterial selbst kann aus verschiedenen Fasern, in gewobener Form oder als Vlies, hergestellt werden. Dank der modernen und fortgeschrittenen Tuftingtechnik wird eine große Auswahl der verschiedenen Qualitäten und des Aussehens ermöglicht.

3. Shag

Die sogenannten Shag-Teppiche stellen auch eine Art Tuftingware dar, durch unregelmäßig liegende Garne charakterisiert. Dies bedingt, daß beim Bedrucken mit starken Einschränkungen gerechnet werden muß.

4. Flock

Der Flockartikel wird durch Aufbringen von gleichmäßig geschnittenen Stapelfasern auf ein Trägermaterial im elektrostatischen Feld hergestellt. Eine Kleberschicht wird durch Bedrucken oder Beschichten auf die Ware aufgetragen, nachträglich beflockt und mittels Trockenhitze gehärtet.

Wenn wir die Textilwaren und die oben erwähnten Teppichwaren vergleichen, springt sofort der große Unterschied ins Auge. Die Teppichware mit ihrer großen Breite und Schichtdicke sowie ihrem hohen Quadratmetergewicht ist völlig anders als die übliche Textilware. Es folgt daraus, daß das Bedrucken einer solchen Ware maschinelle Einrichtungen von ganz anderen Dimensionen und Konstruktionen erfordert.

FASERARTEN UND DEREN ANFÄRBBARKEIT

Von den verschiedenen Faserarten, die für bedruckte Teppiche in Frage kommen, sind die Polyamide zur Zeit mit Abstand von größter Bedeutung. Es sind die PA 6 und 66 in den ursprünglichen und auch in den modifizierten Formen, die in der Teppichindustrie Eingang gefunden haben.

Die Affinität der Faser gegenüber anionischen Farbstoffen wurde durch Erhöhung oder Erniedrigung (bzw. durch Blockierung) des Aminogruppengehaltes bzw. durch Einbau basischer Gruppen positiv oder negativ beeinflusst. Durch weitere Modifizierung wurde auch die Anfärbung mit basischen Farbstoffen ermöglicht.

Den strukturellen Aufbau und die Differenzen weiterhin zu erörtern gehört nicht zu meinem Thema, und die Kompetenz für solche Ausführungen würde mehr auf der Seite des Faserherstellers liegen.

Meine Absicht ist, die sich durch diese Modifizierungen für den Druck ergebenden Möglichkeiten zu besprechen und zu demonstrieren.

Zu diesem Zweck haben wir eine aus vier verschiedenen PA-Fasertypen hergestellte Tufted-Schlingenware mit drei verschiedenen Farbstoffklassen bedruckt. Es waren dies Säure-, Dispersions- und basische Farbstoffe.

Abbildung 2 zeigt die unterschiedliche Farbstoffaufnahme auf die folgenden vier Fasertypen von Polyamid des Non-, Low-, Regular- und Deep-Dye-Typs.

Um zu beweisen, daß es sich hier nicht um eine Differenzierung durch Migration, das heißt um eine Farbstoffüberwanderung von einer Faser zur anderen, handelt, haben wir auch die vorher zerlegten Garne separat bedruckt und die gleichen Differenzen in der Farbtiefe erreicht.

zusammen einzelne Garne auseinandergezogen



Abb. 2: Anionische Farbstoffe auf Differential-Polyamid-Teppichware

Legende: 1 Non Dyeing Polyamid 3 Regular Dyeing Polyamid
2 Low Dyeing Polyamid 4 Deep Dyeing Polyamid

Beim nächsten Versuch wurden Säure- und kationische Farbstoffe getrennt und in Mischungen auf dieselbe Ware gedruckt. Mit dem kationischen Farbstoff erhält man umgekehrte Differenzen in der Farbtiefe im Vergleich zum Säurefarbstoff. Mit der Mischung aus sauren und kationischen Farbstoffen erzielt man eine annähernd gleichmäßige Anfärbung (Abb. 3).

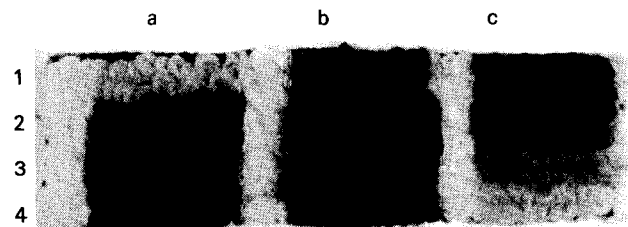


Abb. 3: Differential-Polyamid-Teppichware, bedruckt mit anionischen und kationischen Farbstoffen sowie deren Mischungen

Legende: 1 Non Dyeing Polyamid 3 Regular Dyeing Polyamid
2 Low Dyeing Polyamid 4 Deep Dyeing Polyamid

a Anionischer Farbstoff (Contrastrot)
b Anionischer und kationischer Farbstoff zusammen
c Kationischer Farbstoff

Da die Affinität der Dispersionsfarbstoffe für PA grundsätzlich nicht von der Ladung der charakteristischen Gruppen der Faser abhängig ist, sind die vier PA-Fasertypen praktisch gleich angefärbt worden (Abb. 4).

Da gegenwärtig für bedruckte PA-Teppiche Fasern aus Regular-PA 6 und 66 im Einsatz sind, nehmen wir im nächsten Kapitel auf diese Fasern Bezug.

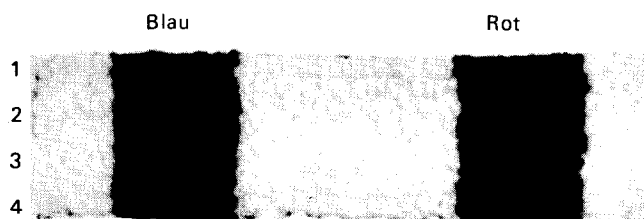


Abb. 4: Dispersionsfarbstoffe im Druck auf Differential-Polyamid-Teppichware

Legende: 1 Non Dyeing Polyamid 3 Regular Dyeing Polyamid
2 Low Dyeing Polyamid 4 Deep Dyeing Polyamid

KOLORISTIK DES POLYAMID-TEPPICHDRUCKS. TECHNOLOGIE

Die voluminöse Ware selbst, aber auch die unterschiedlichen und beschränkten Fixiermöglichkeiten zwingen uns, besondere Überlegungen anzustellen. Wegen des großen Energie-, Zeit- und Kostenaufwands wird die bedruckte Ware ohne Zwischentrocknen mit Dampf fixiert. Die Fixierzeit ist aus maschinentechnischen Gründen möglichst kurz zu halten. Als oberste Grenze kann allgemein mit 10 Minuten gerechnet werden.

1. Koloristik

a) Verwendete Farbstoffklassen. Farbstoffauswahl, geforderte Echtheiten

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß die Polyamide hauptsächlich mit anionischen Farbstoffen bedruckt werden. Ausnahmsweise π und um spezielle Effekte zu erzielen – greift der Kolorist zu den Dispersions- und zu den kationischen Farbstoffen. Die Pigmentfarbstoffe mit den entsprechenden Bindern werden ausnahmsweise beim PA-Nadelfilzdruck eingesetzt. Die resultierenden verminderten Reibechtheiten setzen deren Anwendung eine Grenze.

Von den anionischen Farbstoffen finden wir für PA-Teppichdruck praktisch alle möglichen Klassen im Einsatz. Der größte Teil setzt sich jedoch aus den Säure- und aus den 1:2-Metallkomplex-Typen zusammen. Substantiv- und Reaktivfarbstoffe dienen als Ergänzung für den obigen Zweck. Bei der Auswahl von anionischen Farbstoffen sind die folgenden Punkte zu beachten:

Die Löslichkeit der anionischen Farbstoffe stellt ein Schlüsselproblem dar, da man wegen der großen Einsatzmengen an Farbstoffen nach einer einfachen Arbeitsmethode sucht. Oft arbeitet man mit Stammlösungen, die in großen Behältern mehrere Tage stehen gelassen werden, bevor sie für den Druck verwendet werden.

Bei sorgfältiger Auswahl der Farbstoffe ist diese Arbeitsweise gesichert.

Als alternative Arbeitsmethode dient die einfache Einstreuung der Farbstoffe in eine Stammverdickung. Dies ist mit Flüssigmarken ohne weiteres möglich. Der Einsatz von Flirssigmarken erfordert jedoch das Hantieren mit großvolumigen Mengen, und dabei entsteht hier auch die Möglichkeit einer Sedimentierung. Diese Aspekte bringen die Frage nach einer idealen Handelsform mit sich. Die Meinungen der Fachleute gehen hier jedoch auseinander. Die Anwendung von Dispersionsfarbstoffen durch Einstreuen (von Granulat- und Flüssigmarken) ist ohne Schwierigkeiten möglich.

Die geforderten Echtheiten einer Textilware hängen stets vom Verwendungszweck ab. Dementsprechend wird bei Teppichware das Hauptgewicht auf ausreichende Ucht-, Naß- und Reibechtheiten gelegt. Diese sind bei richtiger Farbstoffauswahl und Anwendungstechnik ohne Schwierigkeiten zu erzielen.

Die Fixierzeit ist beim Teppichdruck so niedrig wie möglich zu halten. Die anionischen Farbstoffe werden zwischen 4 und 10 Minuten mit Sattdampf fixiert. Die Fixierung in nassem Zustand ist einem Färbvorgang ähnlich. Den in der Druckpaste gleichmäßig verteilten Farbstoffmolekülen wird ermöglicht, ihre individuellen Eigenschaften zu manifestieren. Dies bringt das Problem der Mischbarkeit mit sich. Das Aufziehvermögen der miteinander verwendeten Farbstoffe soll gleich oder wenigstens ähnlich sein. Das Auftreten einer unterschiedlichen Migration wird dadurch vermieden. Die Auswahl dieser Farbstoffe soll und kann entsprechend diesen Voraussetzungen getroffen werden.

b) Auswahl der Verdickungen

Bei der Ausführung eines Druckes ist es notwendig, mit den Farbstoffen Druckpasten herzustellen, um eine lokalisierte Anfärbung zu erzielen. Die an die Druckpaste gestellten Anforderungen für Teppichdruck ergeben sich aus

der Tatsache der eigenartigen Struktur der bedruckbaren Warenqualität und der Fixierung im nassen Zustand. Die Zahl der sich im Handel befindenden Druckverdickungen ist enorm. Die Auswahl der für Teppichdruck geeigneten Verdickungsmittel ist den vom Prozeß abhängigen Bedingungen anzupassen. Neben kommerziellen Aspekten sollen die folgenden beachtet werden:

- Die Verdickung soll einfach ansetzbar (kaltwasserlöslich) und nach dem Dämpfen leicht entfernbar sein.
- Sie soll gute Stabilität und unveränderte Viskosität gegen die verwendeten Farbstoffe und Chemikalien aufweisen.
- Die Verdickung soll die Farbstoffübertragung auf die Faser wunschgemäß vermitteln (Durchdruck, scharfe Konturen, kein Frosteffekt usw.).

Wegen der voluminösen und aufgelockerten Struktur der Teppiche ist mit erhöhter Kapillaraktivität in den verschiedenen Richtungen zu rechnen. Das Problem des vollständigen Durchdrucks besteht ebenfalls. Die teils vorteilhaften Bedingungen der Naßfixierung bringen auch Nachteile mit sich. Um die Druckschärfe und dadurch das Druckbild während des Dampfprozesses zu bewahren, soll die Druckpaste eine gewisse Thixotropie aufweisen, und die Viskosität soll sich bei der Dämpftemperatur nicht wesentlich ändern. Die Auswirkungen dieser Eigenschaften sind in Abbildung 5 dargestellt.



Abb. 5: Einfluß der verwendeten Verdickungen beim Polyamid-Flockteppichdruck

Links: Verdickung geeignet
Rechts: Verdickung ungeeignet, fließt aus

Die obenerwähnten Forderungen sind bei den ausgewählten Johannisbrotkernmehl-Derivaten, Guar- und Carub-Gummiarten oder Polysacchariden anzutreffen.

Die Verwendung von Halbemulsionen ist – abgesehen von der Feuergefahr und den vermehrten Bestrebungen bezüglich Umweltschutz – nicht beliebt.

Beim PA-Nadelfilz-Teppichdruck existiert eine Tendenz, das Bedrucken dieser Teppichart ohne nachträgliches Auswaschen auszuführen. In diesem Falle ist der Trockensubstanzgehalt der Druckpaste niedrig zu halten. Durch Einsatz von Emulsionen ist dieses Ziel mit besserem Erfolg erreichbar.

Man kann feststellen, daß im heutigen Teppichdruck die richtig ausgewählten Kernmehlderivate den Einsatz von Emulsionssystemen unnötig machen. Es ist jedoch den Teppichdruckern zu überlassen, aus den breitgestreuten Möglichkeiten, das für ihre technischen und wirtschaftlichen Anforderungen passende Verdickungssystem auszuwählen.

c) Verwendete Chemikalien und Hilfsmittel

Die Anwendung von Lösungsmitteln beim PA-Teppichdruck ist für anionische Farbstoffe im allgemeinen nicht erforderlich. Wenn nötig, können Harnstoff, Thiodiäthylenglykol oder andere organische Lösungsmittel verwendet werden. Benzylalkohol, in der Verdickung voremulgiert, kann bezüglich Fixierzeit und Farbausbeute eine vorteilhafte Wirkung ausüben.

Die Frage der Zugabe von Säure bzw. Säurespendern ist etwas eingehender zu überdenken. Um die Fixierung der anionischen Farbstoffe zu fördern, ist im allgemeinen ein niedriger pH-Bereich erforderlich. Dieser liegt zwischen 3 und 5 und muß während der Dämpfperiode für eine gewisse Zeit existieren. Die drei verschiedenen Wege, diesen pH-Wert zu sichern, sind die folgenden:

Einsatz von

- Ammonsalzen anorganischer oder organischer Säuren oder von
- flüchtigen Säuren oder von
- nichtflüchtigen Säuren.

Der wesentliche Unterschied ergibt sich aus dem Charakter dieser Chemikalien. Die Ammonsalze senken den pH-Wert nach ihrer Zersetzung im Dampf. Die nichtflüchtigen freien Säuren erhalten den Wert, und die flüchtigen freien Säuren ändern ihn in Richtung pH 7. Bezüglich der Auswahl unter diesen drei Möglichkeiten und deren Kombinationen gibt es verschiedene Meinungen. Tatsache ist, daß in der Praxis alle Varianten zum Zuge kommen.

Bei den meisten Qualitäten sind Antifrostmittel einzusetzen. Ein Koazervierungsmittel, wie zum Beispiel Lyogen®V, behebt zumeist das Auftreten des Grauschleiers. Es ist zu bemerken, daß selbst der Frosteffekt farbstoffspezifisch ist.

Quellmittel sind im allgemeinen beim PA-Teppichdruck nicht notwendig. Der Einsatz von Benzylalkohol, der gleichzeitig als Lösungs- und als Quellmittel wirkt, ist von verschiedenen Seiten befürwortet worden.

Da die Druckpasten - zumeist wegen der eingesetzten Antifrostmittel - schäumen, ist der Einsatz eines Antischaummittels oft unvermeidbar. Die Zugabe von solchen auf Basis höherer Alkohole bzw. Silikone wird in der Praxis angewendet.

Arbeitet man mit hartem Wasser, ist der Einsatz eines Sequestrierungsmittels vom Typ EDTA zu empfehlen.

d) Die Zusammensetzung der Druckpasten

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich die Komponenten der verwendeten Druckpasten.

Als Richtlinie können folgende Rezepturen dienen:

Druckansatz für PA-Tufted-Ware

Farbstoff	x g
Harnstoff	50 g
Wasser	y g
Verdickung*	300-400 g
Essigsäure konz.	15 g
Lyogen V	10 g
	<hr style="width: 100px; margin-left: 0;"/>
	1000 g

* z. B. Johannisbeerbrotkernmehl-Derivat

Beim PA-Nadelfilz arbeitet man hauptsächlich mit dem gleichen Druckansatz. Ausnahmsweise - wenn das nachfolgende Auswaschen weggelassen wird - kann 50 g/kg Thioharnstoff eingesetzt werden. In diesem Fall muß man mit verminderten Lichtechtheiten rechnen.

Grundsätzlich enthält jede Druckpaste folgende Elemente: Farbstoff, Wasser, Verdickung, Säure oder Säurespender und eventuell Hilfsmittel gegen Frosteffekt.

Eine einheitliche Druckrezeptur anzugeben ist nicht nur nicht möglich, sondern würde die Bewegungsfreiheit der Druckerei-Koloristen in ihrem Vorgehen einschränken.

2. Technologie

a) Farbauftragungsmöglichkeiten

Es war natürlich, daß bei den Anfängen des Teppichdrucks die vorhandenen Textildruckeinrichtungen beigezogen wurden. Anhand der folgenden Abbildungen können die Konstruktionsmerkmale der für Druckpastenauftrag entwickelten Auftragswerke ersehen werden (Abb. 6-9).

Die klassischen Rouleaux-Druckanlagen mit der Tief-Gravur konnten ohne Veränderung für das Bedrucken von schmalen Nadelfilzqualitäten dienen (Abb. 6a).

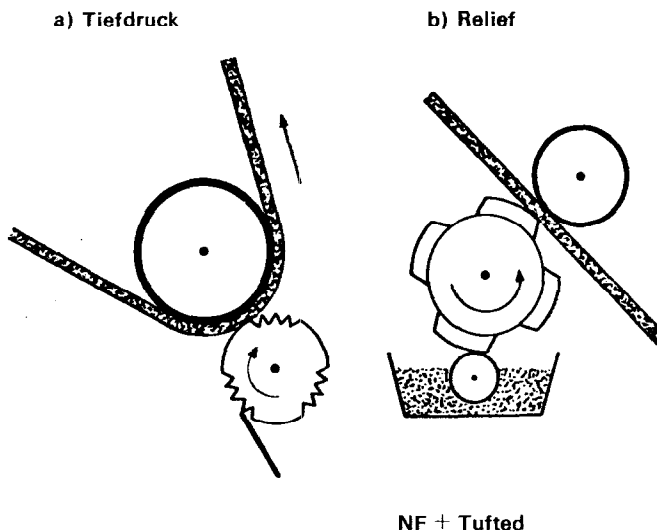


Abb. 6: Mechanik des Druckvorgangs im Teppichdruck
1. Rouleaudruck-Prinzip

Die reliefartig aus Schaumgummi auf einer Holzwalze gebildeten Motive tragen die Druckpaste auf den Teppich auf. Die Firma Stalwart konstruierte ihre Druckanlage auf diesem Prinzip (Abb. 6b).

Der nach unten gerichtete Teppichflor kann durch örtliches Tauchen bemustert werden. Dieses sogenannte Deep-Dye-Druckverfahren wurde von der Firma Deep-Dye-Process AG, Chur, Schweiz, erfunden (Abb. 7).

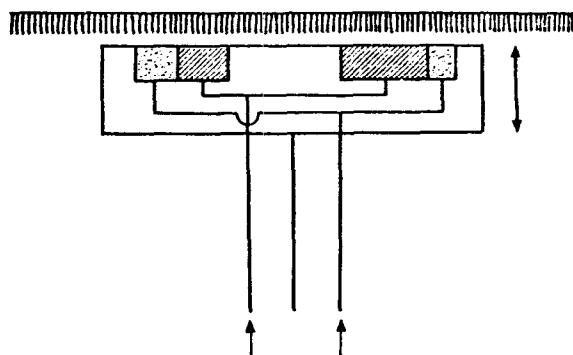


Abb. 7: Mechanik des Druckvorgangs im Teppichdruck
2. Stempeldruck-Prinzip für Tufted-Teppiche

Bei den verschiedenen Schablonendruckmethoden wird die Druckpaste durch ein feines Sieb, das flach oder zylindrisch geformt ist, durchgepreßt oder durchgesaugt.

Bei der ursprünglichen Flachtextil-Filmdruckanlage (Abb. 8/1) wird dies mit einer horizontal beweglichen Gummirakel durchgeführt. Mit dieser Anlage ist nur Nadelfilzware zu bedrucken.

Die Bradford Dyers Association konstruierte eine speziell für Teppichdruck geeignete Anlage, wobei eine Vakuumeinrichtung verwendet wird (Abb. 8/2). Die Druckdecke ist aus perforiertem Stahl segmentweise zusammengestellt, unter der sich eine Saugvorrichtung befindet. Dadurch kann die Druckpaste bis zum Teppichfond durchgesaugt werden.

Die Flach-Filmdruckmaschinen mit Magnetrollsystem sind sowohl in original unveränderter Form in Gebrauch (Abb. 8/3) als auch für Teppiche konstruiert. Es kommen hier

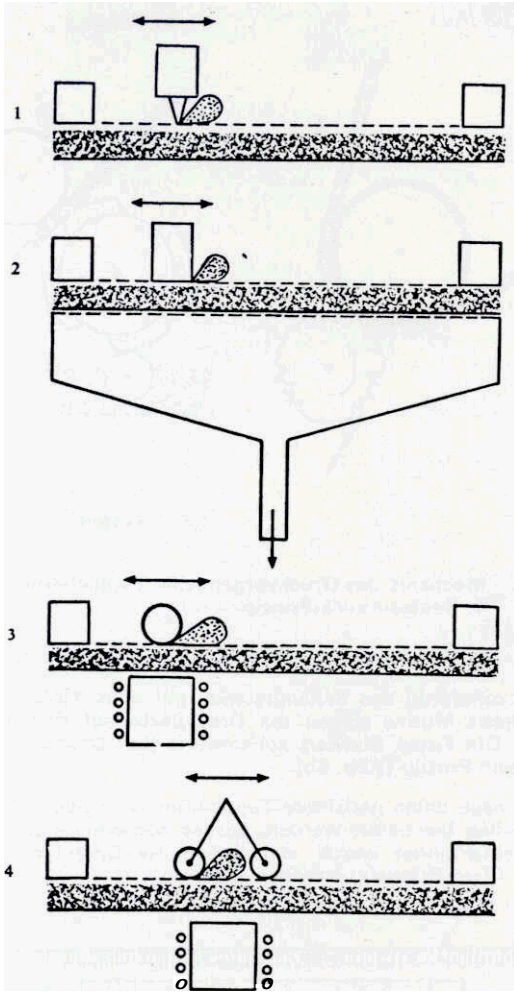


Abb. 8: Mechanik des Druckvorgangs im Teppichdruck 3. Flach-Schabionendruck-Methoden

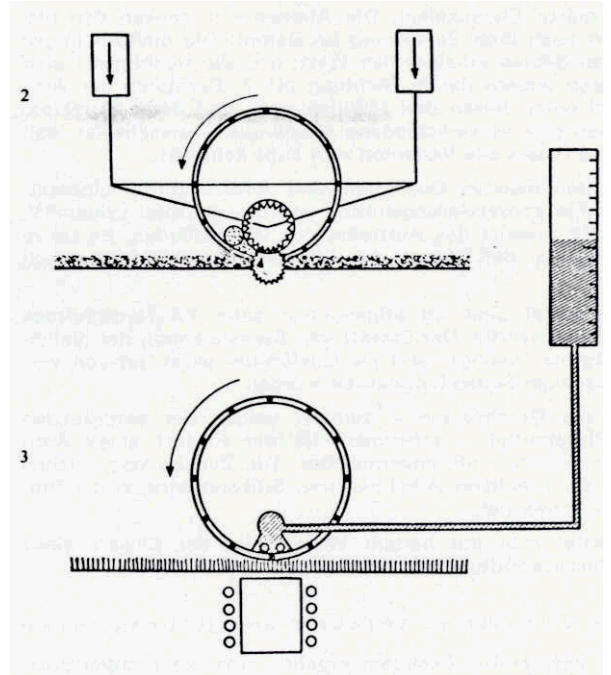
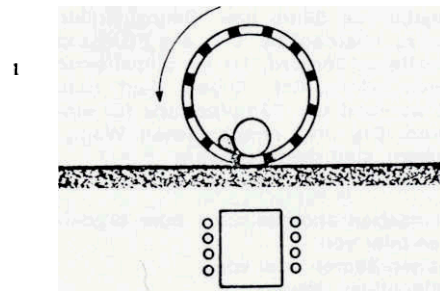


Abb. 9: Mechanik des Druckvorgangs im Teppichdruck 4. Rotationsfilmdruck-Methoden

Rollraken mit erhöhtem Durchmesser in Einzel- oder in Zwillingsausführung zum Einsatz (Abb. 8/4). Ein verstärktes Magnetfeld rieht die Rollraken und bewegt sie (z. B. P. Zimmer, Kufstein. TDA-62).

Im Fall der Rotationsanlagen werden Rundschablonen eingesetzt, in welchen Rollraken mit vergrößertem Durchmesser liegen (Abb. 9/1). Beim Magnetrollsystem ist das Magnetfeld verstärkt und kann in mehreren Stufen oder

stufenlos eingesetzt werden. Auf diesem Prinzip aufgebaute Maschinen sind bei den Firmen Johannes Zimmer, Kiagenfurt. und Peter Zimmer, Kufstein, in Verwendung.

Die Druckanlage der Firma Mitter und Co. (Abb. 9/21) arbeitet mit einem durch Luftdruck funktionierenden Farbauftragsystem. Die im Innern der Schablone liegende Rollrakei wird angetrieben, und durch Veränderung des Zahnradübersetzungsverhältnisses kann ihre Geschwindigkeit

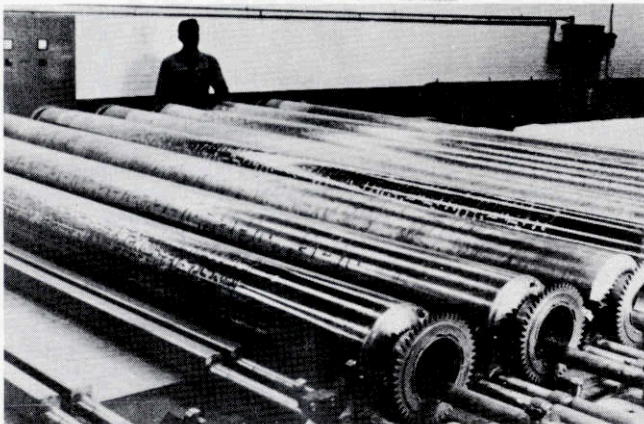


Abb. 10: Rotations-Teppichdruckanlage/TRSDM (P. Zimmer, Kufstein/Österreich)

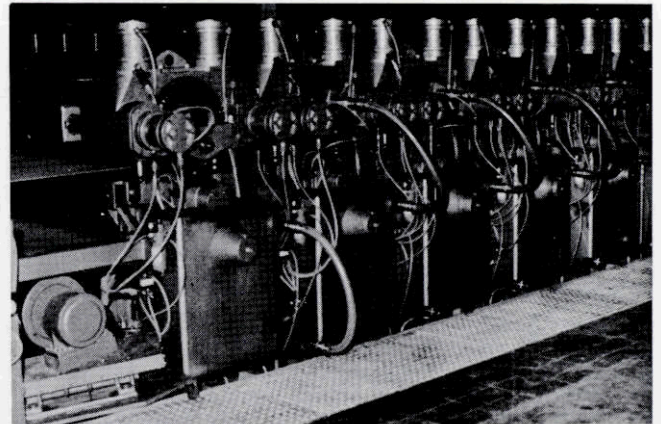


Abb. 11: Rotations-Teppichdruckanlage, Gesamtansicht (Mitter & Co., Schloß Holte/BRD)

auch mit Plus- oder mit Minusfriktion eingestellt werden. Die ganze Einheit wird mittels vier Luftdruckzylindern (stufenlos einstellbar) wunschgemäß an den Teppich leicht angepreßt.

Als neueste Idee wurde eine Farbauftragmethode, die auf dem von der Druckpastenkolonne ausgeübten hydrostatischen Druck aufgebaut ist, von der Firma Peter Zimmer entwickelt (Abb. 9/3). Durch eine sogenannte Schlitzrakel wird die Druckpaste durch die Druckwalze in die Ware geführt bzw. gepreßt.

Die Niveauhöhe der einzelnen Druckpastenkolonnen kann beliebig eingestellt werden. Bei diesem System wird die Magnetkraft nur zum Schließen der Lücke zwischen Rakel und Zylinder benützt. Die Abbildungen 10 bis 12 stellen einige Druckanlagen im Betrieb dar.

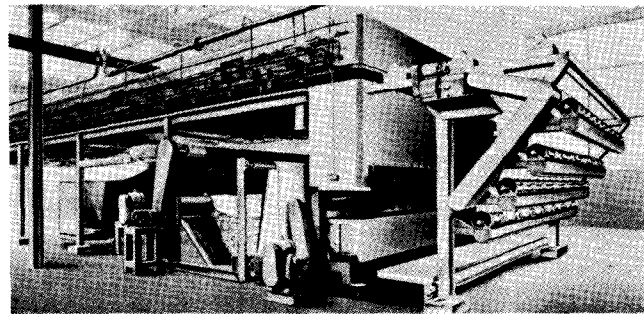


Abb. 12: Kombinierte Druck- und Kontinuanlage nach Stalwart

b) Fixierung der Drucke

Das schon erwähnte Charakteristikum des Teppichdrucks, daß man nach dem Druck ohne Zwischentrocknen fixiert, bietet als einfachste Möglichkeit die Fixierung durch Dampf. Das Fixieren erfolgt dabei im allgemeinen unter Verwendung von Satttdampf in nach verschiedenen Prinzipien aufgebauten Dämpfern. Abbildung 13 stellt einige Dämpferkonstruktionen schematisch dar.

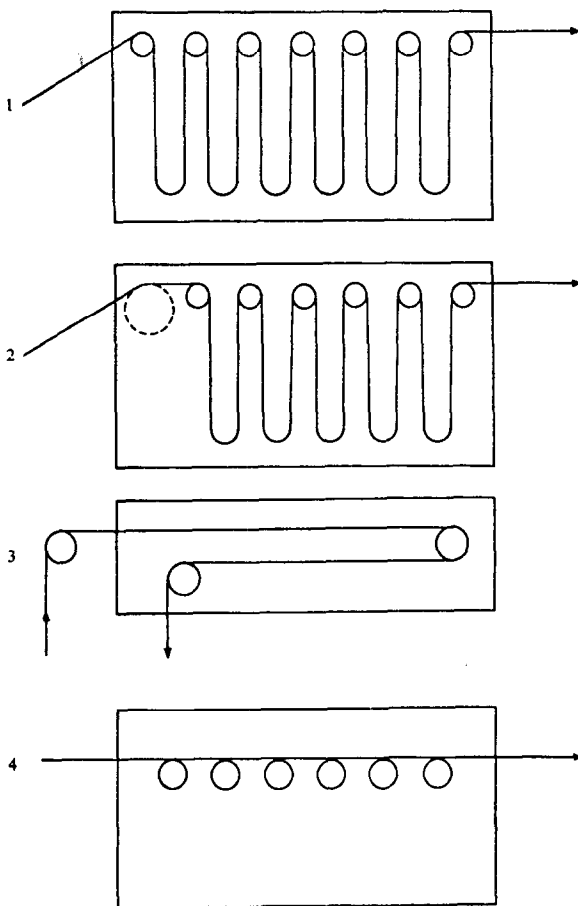


Abb. 13: Schematische Darstellung der Dämpferkonstruktionen für Teppichdruck

- Legende: 1 Hängeschleifendämpfer
- 2 Hängeschleifendämpfer mit Saugtrommel
- 3 Horizontaldämpfer mit Umleitung
- 4 Horizontaldämpfer ohne Berührung der Druckseite

In der Praxis baut man Dämpfer auch als Kombinationen dieser Elemente, zum Beispiel wird die Kombination von Horizontal- und Hängeschleifendämpfer befürwortet. Bei weiteren Entwicklungen werden Vorheizungs-elemente mit Infrarotstrahlen bzw. mit überhitztem Dampf eingesetzt. Für die Fixierung benötigt man – wie schon gesagt – eine Zeit von 4 bis 10 Minuten.

c) Nachbehandlung der Drucke

Die bedruckten, fixierten Teppiche werden – von wenigen Ausnahmefällen abgesehen – ausgewaschen. Da die Ware vor der Fixierung nicht getrocknet wird, sind die Rückstände der Druckpaste verhältnismäßig einfach entfernbar. Dies geschieht durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wobei auf Anwendung von Chemikalien verzichtet wird.

Da die Waschanlagen im wesentlichen denjenigen im übrigen Textilbereich entsprechen, wird hier auf dieses Gebiet nicht weiter eingegangen.

Bei der Herstellung des Nadelfilzteppichs ist es üblich, die Ware zumeist nach der Fixierung bzw. nach dem Auswaschen mit einer Kunstharzemulsion zu verfestigen. Durch diesen Prozeß wird der Widerstand gegen Abnutzung erhöht. Die Reibechtheiten werden auch verbessert, dagegen werden die Lichtechtheiten dadurch oft vermindert.

SPEZIELLE DRUCKVERFAHREN

1. Reservedruck – Sandospace® R-Verfahren

In den bisherigen Ausführungen wurde das Bedrucken der PA-Teppiche mittels direktem Druckverfahren erörtert. Bei diesem Verfahren werden die Farbstoffe zusammen mit den notwendigen Chemikalien in eine Druckverdickung eingetragen und direkt auf die ungefärbte Ware mit irgendeiner Drucktechnik aufgetragen. Mit nachfolgender Fixierung und eventuellem Auswaschen ist der eigentliche Druckvorgang beendet.

Wie im Textildruck ist auch beim Bedrucken von verschiedener Teppichware die Idee des Reservedrucks aufgetaucht. Beim Reservedruck des Teppichs wird die Ware zunächst mit einer Paste, die Reservierungsmittel enthält, bedruckt und anschließend nach den notwendigen Manipulationen ausgefärbt. Wenn wir auf das am Anfang Gesagte zurückkommen, ergibt es sich, daß, um bei der PA-Faser einen Reserveeffekt zu erzielen, dies nur durch die Blockierung der Aminogruppen möglich ist. In der Theorie und auch in der Praxis soll während des Färbeprozesses infolge des Aufdrucks des Reservierungsmittels auf den bedruckten Stellen die Farbstoffaufnahme total oder teilweise verhindert werden.

Die Firma SANDOZ AG hat diese Lösung aufgegriffen und das Sandospace® R-Verfahren auch auf dem Gebiet des Teppichdrucks eingeführt. Sandospace® R selbst ist ein farbloser

Reaktivfarbstoff, der in neutralem bis schwach alkalischem Medium bei kurzer Sattedampfeinwirkung an den Aminogruppen der PA-Faser durch chemische Reaktion fixiert wird. Die so zustandegekommene Verbindung ist beständig und der Reserveeffekt dauernd. An den mit Sandospace® R bedruckten Stellen wird jedoch nicht nur die Säureanfärbbarkeit ausgeschlossen, sondern auch durch die mit den Sandospace® R-Molekülen gleichzeitig eingebauten Sulfogruppen die basische Anfärbbarkeit ermöglicht.

Da aber – wie schon erwähnt – die Säurefarbstoffe teilweise außer den Aminogruppen auch an anderen Stellen durch andere Kräfte fixiert werden können, ist die sorgfältige Auswahl der für die Ausfärbung der Sandospace® R-Drucke eingesetzten Farbstoffe notwendig. Die Dispersionsfarbstoffe selbst werden durch die Sandospace® R-Behandlung bzw. durch den Druck in ihrer Fixiermöglichkeit nicht beeinflusst.

Aus der oben erwähnten Situation ergibt sich die Möglichkeit, ausgewählte Säure- und Dispersionsfarbstoffe b.m. basische Farbstoffe gezielt einzusetzen (bei der Ausfärbung einzeln oder in Kombination). Dadurch werden eigenartige Effekte erzielt. Durch Einsatz von Nykontrast-Farbstoffen sind die größtmöglichen Kontraste zu erzielen.

Bei Abbildung 14 wurde PA 6-Tufted-Material mit 30 g/kg Sandospace® R bedruckt. Dadurch wurden die Aminogruppen vollständig blockiert. Bei der Ausfärbung wurde eine Flotte eingesetzt, die neben den Säurekomponenten (Gelbbraun und Bordeaux) auch zwei Dispersionsfarbstoffe enthielt (Rot und Rosa).

Wie ersichtlich, wurden die reservierten Stellen von den Dispersionsfarbstoffkomponenten in einem brillanten Rosaton angefärbt. Offensichtlich hatten die Dispersionskomponenten auch zum Ausfall des Grundfarbtons beigetragen.

Abbildung 15 zeigt die Differenz, die von der Faserstruktur bewirkt werden kann. Eine reguläre und eine Ultradeep-PA-Faser wurden gleichzeitig mit der gleichen, 30 g/kg Sandospace® R enthaltenden Druckpaste bedruckt, gleichzeitig fixiert und mit denselben Farbstoffen unter den gleichen Bedingungen ausgefärbt. Die Differenzen in der Farbtiefe und in den Farbtönen sind die Konsequenz des verschieden hohen Gehalts an Aminogruppen.

Es ist unmöglich, im Rahmen dieses Referates auf weitere Einzelheiten des Reservedrucks einzugehen. Ich hoffe, daß damit wenigstens das Prinzip deutlich gemacht wurde.



Abb. 14: Polyamid-Teppich: Reservedruck mit Sandospace® R. Einbadige Färbung mit Säure- und Dispersionsfarbstoffen

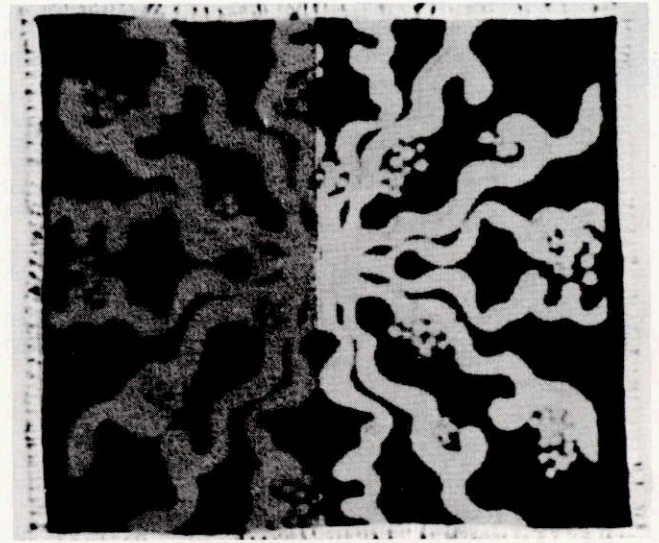


Abb. 15: Polyamid-Teppich: Reservedruck mit Sandospace® R (PA 6 regulär und extratief)

2. Das Bedrucken von Differential-PA-Teppichmaterialien

Als weiteres Spezialgebiet ist noch das Bedrucken von PA-Teppichen, die aus verschiedenen modifizierten Fasern hergestellt werden, zu erwähnen. Abbildung 16 zeigt die Differenz zwischen Färben und Bedrucken solcher Ware mit anionischen Farbstoffen. Obwohl beim Teppichdruck eine hohe Druckpasteneufnahme besteht und in nassem Zustand fixiert wird, ist die Möglichkeit der Überwanderung beschränkt. Dadurch sind die erreichten Differentialeffekte von der Farbaufnahmefähigkeit abhängig, das heißt, daß bei diesem Verfahren durch einen Farbstoffverlust die gewünschten Effekte erreicht werden. Durch Einsatz verschiedener Farbstofftypen – anionische, kationische oder Dispersionsfarbstoffe – sind interessante Effekte erzielbar.

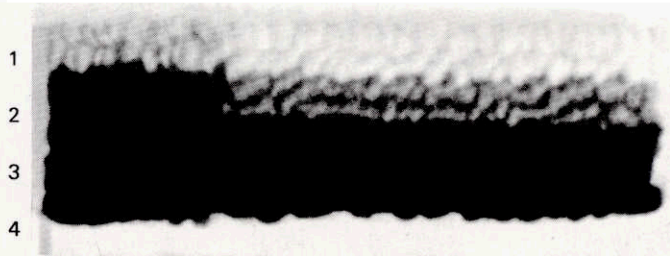


Abb. 16: Vergleich zwischen Drucken und Färben von Polyamid-Differential-Teppichware mit anionischen Farbstoffen

Legende: 1 Non Dyeing Polyamid
2 Low Dyeing Polyamid
3 Regular Dyeing Polyamid
4 Deep Dyeing Polyamid

Abbildung 17 zeigt einen Druck auf PA 6-Differentialware (non, regular, deep). Die angewendeten Druckpasten enthielten basische oder anionische Farbstoffe bzw. deren Mischungen. Die erzielten Farbtöne entsprechen dem unterschiedlichen Aufziehvermögen der verschiedenen Farbstoffe auf die entsprechenden Fasern.



Abb. 17: Differential-Polyamid-Teppichware (Non-, Low-, Deep-Dyeing-Polyamid), bedruckt mit Sandospace® R. Einbadige Ausfärbung mit Säure-, Dispersions- und basischen Farbstoffen

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Das Gebiet des Teppichdrucks steht in konstanter Entwicklung und hängt entscheidend von der Zusammenarbeit folgender Beteiligten ab:

Faserhersteller,
Teppichhersteller,
Maschinenfabrikanten,
Farbstoffhersteller

und last but not least vom Dessinateur, dessen Leistungen das Steigen oder Fallen eines Teppichdruckunternehmens stark beeinflussen können.

Diskussion

Albrecht: Vielen Dank, Herr Koltai, für Ihren interessanten Überblick über das Gebiet des Polyamidteppichdrucks. Allein die große Zahl der Zuhörer hier im Raum wird bestimmt die Diskussion beleben, und ich darf Sie daher bitten, Fragen oder Ergänzungen zu diesem Vortrag vorzubringen.

Schneider: Es ist bekannt, daß die größten europäischen Teppichhersteller Druckanlagen angeschafft haben. Bis heute muß man aber feststellen, daß auf dem Gebiet der Tuftingteppiche kaum bedruckte Teppiche angeboten werden, während man beim Nadelfilzbelag die Beobachtung machen kann, daß eine einzige Kollektion produziert und sofort verkauft wird. Es ist anzunehmen, daß eine einzige Kollektion produziert und sofort verkauft wird. Es ist anzunehmen, daß den Teppichherstellern technische Schwierigkeiten zu schaffen machen. Können Sie vielleicht kurz auf diese Schwierigkeiten eingehen?

Koltai: Die einzige Schwierigkeit, die es dabei gibt, ist der Durchdruck. Dieser wird praktisch bis zu einer gewissen Florhöhe erreicht, dann geht es nicht weiter. Sofern ich Sie richtig verstanden habe, sagten Sie, daß fast keine bedruckten Tuftingteppiche auf dem Markt seien?

Schneider: Es werden fast keine auf dem Markt angeboten.

Koltai: Das stimmt nur für den europäischen Markt. Im angelsächsischen Raum, z. B. in England, werden sie schon lange fabriziert und angeboten. Ich habe von dort wunderschöne bedruckte Teppiche mitgebracht, die mit einer BDA (Bradford Dyers Association)-Maschine bedruckt worden sind, wobei der Durchdruck mit der Saugmethode ganz einfach zu erreichen ist.

Man hat aber auch schon getuftete Teppiche auf den Markt gebracht, die auf der Stalwart sowie auf Rotationsschablonendruckmaschinen hergestellt waren. Dabei wurde auch annehmbarer Durchdruck erreicht. Doch besteht das Problem des Durchdruckes immer noch. Alle Ma-

schinenhersteller sind bestrebt, dieses Problem zu lösen, und sie sind dem Ziel bereits nahe.

Albrecht: Herr Koltai, darf ich in diesem Zusammenhang noch einmal auf diese unterschiedliche Situation in Kontinentaleuropa und in England zurückkommen? In England hat sich der zellulosische Teppich vielleicht viel länger und in viel größerer Menge entwickelt und viel länger gehalten als auf dem Kontinent. Ich könnte mir vorstellen, daß sich aus diesem Grunde eben dort der Teppichdruck stärker etablieren konnte, der jetzt von der zellulosischen Teppichware auf die Polyamidteppichware transferiert wird, um die vorhandenen Maschinen zu beschäftigen. Oder sehen wir das falsch?

Ich glaube, das ist mit ein Hintergrund zu dieser Frage, der sehr wichtig ist, für meine Begriffe, oder gibt es noch einen anderen Grund? Sie haben gar nichts über den Griff der Ware gesagt – der Teppich wird zwar mit Füßen getreten, er wird aber mit den Händen gekauft. Spielt das nicht vielleicht auch eine Rolle?

Koltai: Hier einen Zusammenhang zu sehen ist nicht einfach. In England und den USA hat man zehn Jahre früher mit dem Teppichdruck begonnen, und die technische Entwicklung ist daher in diesen Ländern weiter fortgeschritten.

Die klimatischen Verhältnisse mögen dazu beigetragen haben, ebenso die Geschmacksrichtung. Selbst bei der Bemusterung zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Kontinent und England, wo man von der Zellulosefaser und deren Mischungen sich auf reine Polyamidfasern umstellt. Der Marktanteil ist aber schwer zu schätzen.

Albrecht: Der ist aber in einer Größenordnung, die sicher nennenswert ist. Nicht 2, 3 Prozent . . .

Koltai: Nein, 30 oder 40%.

Albrecht: Schönen Dank.

Jakob: Herr Koltai, mich würde im Anschluß an die erste Frage interessieren, wie Sie die Perspektiven des Teppichdrucks in Europa – England und die USA ausgenommen, wo die Verhältnisse ja sowieso etwas anders liegen – einschätzen? Welchem Verfahren geben Sie dabei den Vorzug? Sollte man lieber – und dafür haben Sie ja heute gesprochen – den fertigen Teppich bedrucken, oder wäre es nicht günstiger, das Teppichgarn zu bedrucken?

Die Schwierigkeiten liegen, wenn ich Sie richtig verstanden habe, in der Erreichung eines guten Durchdrucks bei einer guten Randschärfe. Ich kann mir vorstellen, daß dieses Problem nicht allein durch verschieden starken Anpreßdruck erreicht wird, sondern daß es dazu neuer Maschinensysteme bedarf. Genügen die von Ihnen dargestellten schematischen Prinziplösungen diesen Anforderungen?

Koltai: Garndruck oder Teppichdruck, beide haben Vor- und Nachteile. Vor allem ist die Bemusterungsmöglichkeit nicht gleich. Von der letzten Entwicklung von Crawford-Pickering habe ich nicht gesprochen, da dieses Gebiet zum Garndruck gehört, und ich wollte nur vom Stückteppichdruck sprechen. Beim Garndruck hat man ganz andere Verhältnisse in der Lagerhaltung als beim Stückdruck. Selbst die Produktionsgeschwindigkeiten sind verschieden. Es spielen bei diesem Vergleich so viele Komponenten zusammen, daß man gar nicht sagen kann, das eine oder das andere System sei besser oder günstiger. Meiner Meinung nach werden alle Systeme, mit denen man Teppichgarne bzw. Teppichstücke kolorieren kann, Einsatz finden.

Hinsichtlich des Durchdrucks kann man heute noch nicht voraussehen, wie sich die Lage entwickelt und welche Lösung zum Ziel kommen wird. Es ist ein Wettrennen. Vorläufig liegen sie Kopf an Kopf, alle haben schon ein vorläufiges Ziel erreicht.

Albrecht: Wir haben hier – im Unterschied zu England, was ja schon mehrfach anklagt – auf dem Kontinent die Möglichkeit, die Druckerei auf dem Nadelfilz-Fußbodenbelag zu entwickeln und Kenntnisse zu erwerben und mit diesen Kenntnissen nachher auf die Florware überzugehen.

Ein erheblicher Teil an Kenntnissen wird auch in Frankreich zum Beispiel auf dem Gebiet des Flockteppichdrucks erworben. Es ist durchaus denkbar, daß man so wirklich einiges lernt und daß man das, was man dort gelernt hat, dann nachher auf die Tuftingware überträgt.

Ein so großer, stark expandierender Markt braucht einfach viele Verfahren, und man kann in diesem Augenblick nur sehr schwer sagen, was sich trendmäßig entwickeln wird.

Schomakers: Zu der Frage von Herrn Schneider, warum bedruckte Teppiche in Europa weniger auf dem Markt zu finden sind, möchte ich ergänzen, daß wir seit einem halben Jahr eine Produktionssteigerung von 100.000 m² im Monat verzeichneten, inklusive Achtelzollware, Shags und Differentialqualitäten.

Dann habe ich noch eine Bemerkung zum Stand der beiden Drucke. Sie zeigten in einem Dia den Verlauf beim Dämpfen und was Sie dabei auf den Viskositätsabfall der Verdickung im Dämpfer zurückführen. In der Produktion haben wir festgestellt, daß das keine konstant bleibende Verdickung ist, daß die Viskosität im Dämpfer bis zu 80, 90 Prozent ruhig abfallen kann, daß aber allein die Frage der Atmosphäre im Dämpfer entscheidend ist und nicht die Frage des Viskositätsabfalls der Verdickung.

Koltai: Unter idealen Dampfbedingungen könnte es keinen Einfluß haben, ob die Viskosität der Druckpaste abfällt oder nicht. Wenn diese aber ungünstig sind, dann könnte es schon einen Einfluß haben. Ich habe vielleicht vorher nicht deutlich genug betont, daß auch in Europa – außer durch Ihre Firma, welche eine führende Position auf diesem Gebiet einnimmt – bereits bedruckte Teppiche hergestellt werden, inbegriffen getuftete Teppiche.

Albrecht: Ich darf grundsätzlich noch einmal Herrn Koltai für seinen Vortrag und für die vielen Anregungen, die er uns vermittelt hat, danken. Wir müssen auch in dieser Beziehung gemeinsam unsere eigene Position auf dem Kontinent überprüfen und versuchen dahinterzukommen, weshalb es wo anders geht, um daraus die entsprechenden Konsequenzen zu ziehen.

Prüfung und Beurteilung des elektrostatischen Verhaltens textiler Bodenbeläge

Ing. Josef Oxé und Dr. Rudolf Keller

CIBA-GEIGY AG, Basel-Rosental

Textile Bodenbeläge finden heute in großem Ausmaß Verwendung. Trotz Anerkennung der technologischen Vollwertigkeit treten Mängel auf, die oft als unangenehm empfunden oder für sensible Menschen zum Problem werden können. Im Vordergrund steht die **elektrostatische Aufladung** von Personen, die durch das Begehen von Teppichen in relativ trockenen Räumen hervorgerufen wird.

Die Anstrengungen, die mit dem Ziel unternommen wurden, das Entstehen störender elektrostatischer Ladungen beim Begehen von Teppichböden auszuschließen, hatten gleichzeitig eine Konfrontation mit dem Verhalten des ausgerüsteten Teppichs gegenüber **Trockenschmutz** (soiling) zur Folge. So war dem Fachmann bisher bekannt, daß er bei der Ausrüstung mit Antistatica das Problem der Anschmutzung in Kauf nehmen mußte.

In jahrelanger Arbeit ist es nun gelungen, ein **Produkt** zu entwickeln, mit dem eine gute antielektrostatische Ausrüstung durchgeführt werden kann und zugleich nicht nur eine erhöhte Verschmutzungsneigung ausgeschaltet, sondern sogar eine verschmutzungshemmende Wirkung erreicht wird.

Um dem allgemeinen Trend nach erhöhter Hygiene entgegenzukommen, beinhaltet diese Ausrüstung zugleich einen guten **bakteriostatischen Effekt**.

Die Erarbeitung des Ausrüstungsproduktes mit dreifachem Effekt setzte – besonders im Hinblick auf die elektrostatische Aufladung – eine exakte **Meßtechnik** voraus. Wir begnügten uns nicht bloß mit der Ausarbeitung einer Prüfmethode, die eine praxisgerechte Beurteilung der geprüften Teppichstücke ermöglicht, sondern setzten uns mit den physikalischen Vorgängen und Größen im Rahmen der gesamten Problematik der elektrostatischen Meßtechnik grundlegend auseinander. Die heute als Ergebnis aus verschiedenen Meßmethoden angeführten Einheiten wie Volt (V) Coulomb (Q), Feldstärke (Vm⁻¹) wurden, gestützt auf das MKSA-System (Meter, Kilogramm, Sekunde, Ampere), miteinander verglichen.

Labormethoden zur Bestimmung der Verschmutzungsneigung von Teppichen sind heute in verschiedenen Arten bekannt. Wir stellten uns die Aufgabe, eine Methode, die eine gute Korrelation zum praktischen Begehen zeigt, auszuarbeiten. Die vorliegenden Resultate stützen sich auf farbmétrische Kennzahlen. Die Auswertung erfolgte einmal mit Hilfe der Gesamtdifferenz ΔE nach Hunter, zum anderen – um die Tendenz von Farb- und Helligkeitsänderungen aufzuzeigen – mit den Einzelfarbdifferenzen ΔL , Δa und Δb , ebenfalls nach Hunter.

Für die Ermittlung der hygienischen Aktivität der ausgerüsteten Teppichmuster gelten die bekannten biologischen Richtlinien.

1. EINLEITUNG

Textile Bodenbeläge aus Synthefasern finden heute in großem Ausmaß Verwendung. Trotz Anerkennung der technologischen Vollwertigkeit treten Mängel auf, welche oft als unangenehm empfunden oder für sensible Menschen zum Problem werden können. Im Vordergrund steht die **elektrostatische Aufladung** von Personen, die durch das Begehen von Teppichen in relativ trockenen Räumen hervorgerufen wird.

Die Anstrengungen, die mit dem Ziel unternommen wurden, das Entstehen störender elektrostatischer Ladung beim Begehen von Teppichböden auszuschließen, hatten gleichzeitig eine Konfrontation mit dem Verhalten des ausgerüsteten Teppichs gegenüber **Trockenschmutz**, dem „soiling“, zur Folge. So war dem Fachmann bisher bekannt, daß er bei der Ausrüstung mit Antistatica das Problem der Anschmutzung in Kauf nehmen mußte.

Seit relativ kurzer Zeit steht dem Ausrüster das Produkt **Tinorex® TC** zur Verfügung, mit dem eine gute antielektrostatische Ausrüstung durchgeführt werden kann und zugleich nicht nur eine erhöhte Verschmutzungsneigung ausgeschaltet, sondern sogar eine verschmutzungshemmende Wirkung erreicht wird. Um dem allgemeinen Trend nach erhöhter Hygiene entgegenzukommen, beinhaltet diese Ausrüstung zugleich einen guten bakteriostatischen Effekt.

Die verschmutzungshemmende Wirkung ist mit dem Auge feststellbar und durch einen Begetest leicht nachzuprüfen. Der Bereich der biologischen Aktivität ist durch die eingesetzten Wirkstoffe gegeben, und die Wirksamkeit kann z. B. mit Hilfe des sogenannten Hemmzonentests optisch dargestellt werden.

Textile floor coverings are widely used today. In spite of their recognized technological perfection, faults do occur that may well worry sensitive people. The main problem is the **electrostatic charching** of persons when walking on carpets in relatively dry rooms.

Attempts made to eliminate the formation of disturbing electrostatic loads when walking on carpeted floors resulted in a confrontation with the **soiling** of such finished carpets. Thus the expert knew that when he applied a finish of antistatic agents, he would have to put up with the problem of soiling.

After many years' work, one has succeeded in developing a **product** on which a good antistatic finish can be applied not only without an increase in soiling, but which actually showed a soiling-inhibiting effect.

In order to meet the general trend for increased hygiene, this finish also provides a good **bacteriostatic effect**.

The development of a finish product with a triple effect required, especially in view of electrostatic charching a most accurate **measuring control**. We were not content simply with a test method that would enable practical assessment of the tested carpet pieces, but dealt basically with the physical processes and figures within electrostatic measuring control. The units mentioned today as a result of various measuring techniques such as volt (V), coulomb (Q), field intensity (Vm⁻¹) had – based on the MKSA system (meter, kilogramme, second, ampere) – been compared with one another.

Various laboratory techniques to determine the tendency of carpets to soil are known today. We set ourselves the task to work out a method that should show a good co-relation to actual walking on it. The present results are based on dye-metric characteristic figures. The assessment was done once with the help of the total difference ΔE according to Hunter, and another time – so as to show the tendency of colour type and brightness variations – with the single colour difference ΔL , Δa , Δb , also according to Hunter.

In order to determine the hygienic activity of the finished carpet sample, the known biological guide-lines are applied.

Es ist dagegen nicht möglich, das elektrostatische Verhalten von Bodenbelägen durch unsere Sinnesorgane unmittelbar wahrzunehmen, es sei denn, durch den elektrischen Schlag. Die Bestimmung des elektrostatischen Verhaltens setzt deshalb eine praxisnahe und durchdachte Meßtechnik voraus.

Aus der Literatur sind eine Reihe von Prüfvorschlägen bekannt, wobei besonders auf die neueren Arbeiten von H. Bayer und L. Meckel¹ sowie F. Abke und G. Satlow² hingewiesen wird. Außer der „AATCC-Testmethode 134–1969“ besteht aber keine Prüfnorm für die Prüfung und Bewertung von textilen Bodenbelägen. Es wird deshalb an vielen interessierten Stellen nach unterschiedlichen Prüfverfahren gearbeitet. Zur Interpretation der Ergebnisse werden die physikalischen Einheiten, wie Feldstärke (Vm⁻¹), Coulomb (C), Volt (V) und noch oft der Widerstand (Ω), als alleiniger Wert benutzt. Obwohl die angeführten Einheiten im Einheitensystem SI (Système international = erweitertes MKSA-System) exakt erfaßt und voneinander ableitbar sind, lassen sich die Resultate aus verschiedenen Prüfungen nicht miteinander vergleichen. Diese Tatsache bewirkt Unsicherheit, und dies umso mehr, als für die gleiche Einheit, z. B. Volt, unterschiedliche Schlagzonen angegeben werden.

2. Überblick über die Prüfungen und Messungen, die eine zusammengefaßte Beurteilung von textilen Bodenbelägen ermöglichen

Das Entstehen störender elektrostatischer Ladungen beim Begehen von textilen Bodenbelägen kann man sich gemäß Abbildung 1 vorstellen. Zwischen der Oberfläche des Bodenbelages und der Schuhsohle findet eine Ladungstrennung statt, und die schreitende Person wird über den Widerstand Ω_2

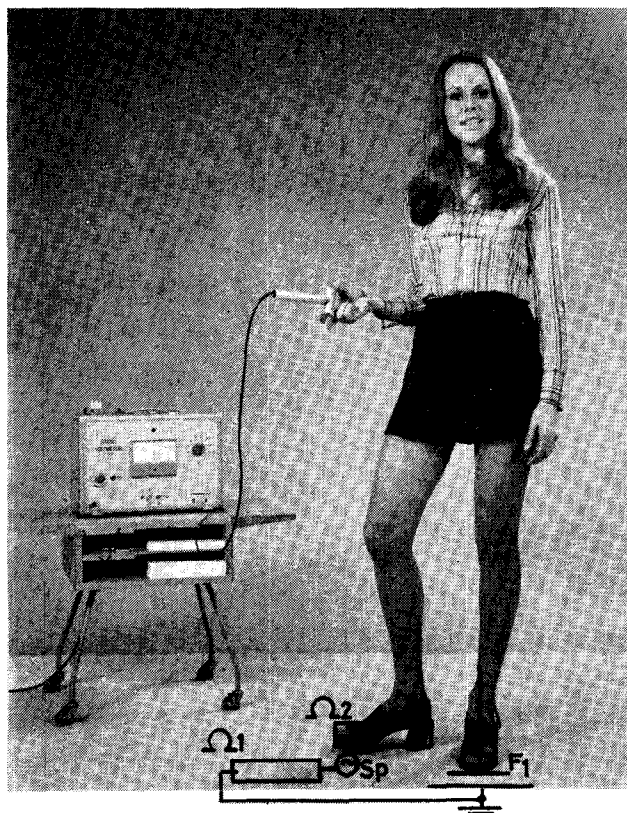


Abb. 1: Das Entstehen elektrostatischer Ladung während des Gehens

der Schuhsohle und dem zu vernachlässigenden, relativ kleinen Eigenwiderstand aufgeladen. Die Entladung wird wieder durch Ω_2 und den Teppichwiderstand Ω_1 bestimmt. Der Teppich wirkt somit einerseits als „Stromquelle“, andererseits aber als Isolationsmaterial zwischen den beiden Kondensatorflächen „Mensch“ und „Masse“ und ermöglicht so überhaupt erst eine elektrostatische Aufladung.

Es ist naheliegend, einen Teppich im Hinblick auf das Entstehen elektrostatischer Ladungen durch einfaches Gehen, entsprechend Abbildung 1, zu prüfen, und es ist verständlich, daß diese Prüfmethode vielerorts angewendet wird. Bei diesem sogenannten praktischen Begehtest schreitet eine Testperson über den zu prüfenden Teppich, wobei sie über eine Zuleitung mit einem Meßgerät verbunden ist. Hier kann das Meßergebnis abgelesen werden, und es liegt so nach kurzer Zeit und mit verhältnismäßig geringem Aufwand ein Resultat vor, das von beachtenswerter Aussagekraft ist, sofern sich die Aussage auf Vergleichsmessungen, auf grundsätzliche Unterschiede oder auf den hinweisenden Vergleich mit Erfahrungswerten beschränkt.

Die Einschränkung in der Aussagekraft wird klar, wenn man sich statt der bildlichen Darstellung in Abbildung 1 das technische Schema in Abbildung 2 vergegenwärtigt.

Bei der gewählten und dargestellten Meßanordnung ist der Kondensator Mensch/Teppich/Masse (F_1) der Eingangskapazität des Meßgerätes (F_3) und der ebenfalls einen Kondensator darstellenden Zuleitung F_2 parallel geschaltet. Die durch das Gehen abgetrennte Ladungsmenge C , die sich beim Gehen ohne Anschluß an das Meßgerät nur auf der Kapazität des Menschen befindet, wird bei dieser Meßanordnung auf mehrere Kondensatoren verteilt. Da nach der Formel

$$C = F \cdot V \quad (1)$$

die Ladung (C) an dem Kondensator (F) eine Spannung (V) hervorruft, ist bei gleicher Ladungsmenge die erzeugte Spannung an der wesentlich größeren Gesamtkapazität der Meßanordnung erheblich tiefer als an dem deutlich kleineren Kondensator Mensch/Teppich/Masse.

Die Höhe des gemessenen Potentials wird, abgesehen von der Kapazität des Kondensators, durch die Widerstände Ω_1 und

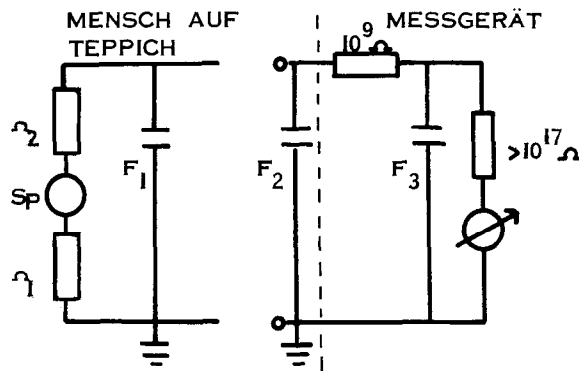


Abb. 2: Meßanordnung zur Bestimmung elektrostatischer Aufladung

- Ω_2 = Mensch in Schuhen
- Ω_1 = Teppichwiderstand
- Sp = Stromquelle zwischen Schuhsohle und Teppich
- F_1 = Mensch auf Teppich
- F_2 = abgeschirmte Zuleitung vom Menschen zum Meßinstrument
- F_3 = Eingangskapazität des Meßinstrumentes

Ω_2 sowie durch die abgetrennte Ladung pro Zeiteinheit bestimmt. Eine praxisnahe und allgemeingültige Beurteilung textiler Bodenbeläge ist somit dann gegeben, wenn folgende Messungen und Bestimmungen durchgeführt werden:

- Der praktische Begehtest, der neben der größenordnungsmäßigen Beurteilung des geprüften Teppichs die Bestimmung der abgetrennten Ladungsmenge pro Schritt unter Berücksichtigung der Gangart ermöglicht.
- Die Ermittlung des Teppichwiderstandes.
- Die Ermittlung des Widerstandes der Schuhsohle.
- Die Bestimmung der die Meßergebnisse beeinflussenden Kapazitäten.
- Die maximale Aufladung.
- Die Schrittfrequenz.

Die an Hand der ermittelten Werte errechnete Schrittfrequenz gibt an, wie schnell eine Person auf dem geprüften Teppich höchstens gehen kann, damit sie bei einer Berührung mit der Masse keinen elektrischen Schlag erhält. Eine Schrittfrequenz von z. B. 2 Hertz (Hz) besagt, daß unter den geprüften Bedingungen bei einer Schrittfolge von 0,5 s kein störendes Potential gebildet wird. Da eine Schrittfolge von 0,5 s als normal angesehen werden kann, wird der so beurteilte Teppich in der Praxis keinen Anlaß zur Reklamation geben. Folglich ist die Schrittfrequenz eine kennzeichnende Größe, die im Hinblick auf das elektrostatische Verhalten praxisnahe über die Qualität des geprüften Teppichs Auskunft gibt.

Einen großen Einfluß auf die Höhe der elektrostatischen Aufladung hat bekanntermaßen auch die relative Luftfeuchtigkeit. Bei dieser an sich bekannten Feststellung interessierte es zu wissen, mit welcher relativen Luftfeuchtigkeit in unseren Breiten zu rechnen ist.

In Basel ermittelten wir während der Wintermonate Januar/Februar in geheiztem Raum eine relative Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 30%.

Mit fortschreitender Jahreszeit steigt die relative Luftfeuchtigkeit auf ca. 60% an.

In höher liegenden Gebirgsorten, z. B. St. Moritz, maßen wir während den Wintermonaten eine relative Luftfeuchtigkeit von 20%.

3. DER PRAKTISCHE BEGEHTEST

Mit dieser Prüfmethode wird das Entstehen elektrostatischer Ladungen durch Gehen mit verschiedenen Schuhen, bei verschiedener Schrittart, beobachtet. Das Resultat reicht in vielen Fällen aus, besonders wenn grundsätzliche Unterschiede, wie sehr

geringe oder sehr starke elektrostatische Aufladungen, festgestellt wurden, um – gestützt auf Erfahrungswerte – eine praxisnahe Beurteilung abzugeben. Das Testergebnis wird in Volt angeführt, wobei, wie erwähnt, die Höhe des Potentials von der Meßanordnung abhängig ist.

Durchführung des Begehtests:

Meßgerät: Static-Voltmeter der Firma Rothschild-Meßinstrumente, CH-8002 Zürich

Zubehör: Tastelektrode
Labograph E 478, Firma Metrohm AG, CH-9100 Herisau
Testschuhe mit Gummi-, Leder- oder PVC-Sohle

Prüfklima 30% relative Luftfeuchtigkeit
21–22° C

Schlagzone: 1000–1500 Volt

Eine Testperson schreitet maximal 40 Sekunden über den zur Prüfung vorliegenden Teppich von ca. 200×100 cm, wobei sie über die Tastelektrode mit dem Prüfgerät verbunden ist (Abb. 3).



Abb. 3: Der praktische Begehtest

Der Teppich liegt mit seinem Schaumstoffrücken auf einer geerdeten Metallplatte. Zuerst wird der Teppich mit den Testschuhen im Normalschritt begangen, wobei unter Normalschritt ein Gehen ohne Schlurfen mit einer Schrittfolge von ca. 0,5 s pro Schritt zu verstehen ist. Anschließend erfolgt die Prüfung im Schlurfschritt. Bei dieser Schrittart wird bei einer Schrittfolge von ca. 0,6 s die Schuhsohle über die Teppichoberfläche gezogen.

Es ist wichtig, bei der Durchführung des Begehtests auf ein genügend großes Teppichmuster zu achten. Bei einem kleinen Muster können die Resultate von den tatsächlich zu erreichenden Werten abweichen, und das umso mehr, je öfter der Begehtest durchgeführt wird.

Der an das Prüfgerät gekoppelte Labograph E 478 registriert das pro Schritt entstandene Potential in Abhängigkeit zur Zeit. Bei Erreichen der am Static-Voltmeter meßbaren maximalen Aufladung von 5000 Volt wird das Gehen sofort eingestellt, da sich andernfalls die Eingangskapazität durch Funkenentladung entladen kann und die Testperson einen empfindlichen Schlag erhält. Dieses Abstoppen der Gehbewegungen schließt zugleich ein zu hohes Aufladen der Testperson aus. Durch schlurfendes Gehen werden auf PA-Teppichen Potentiale von 15.000 bis 20.000 Volt erzeugt. Berührt die Testperson in einem derart geladenen Zustand einen Massekontakt, so können durch die plötzliche Entladung länger andauernde Schmerzen, z. B. am Arm, oder momentanes Unwohlsein die Folge sein.

Als Ergebnis liegt nach Abschluß des Begehtests eine Aufzeichnung entsprechend Abbildung 4 vor. Hier wurden zwei Teppiche mit Ledersohlen im Normalschritt begangen. Bei Teppich 1 konnte praktisch keine, bei Teppich 2 dagegen eine sehr starke Aufladungsneigung beobachtet werden.

Ein derartig klares Ergebnis erübrigt an sich jede weitere Prüfung.

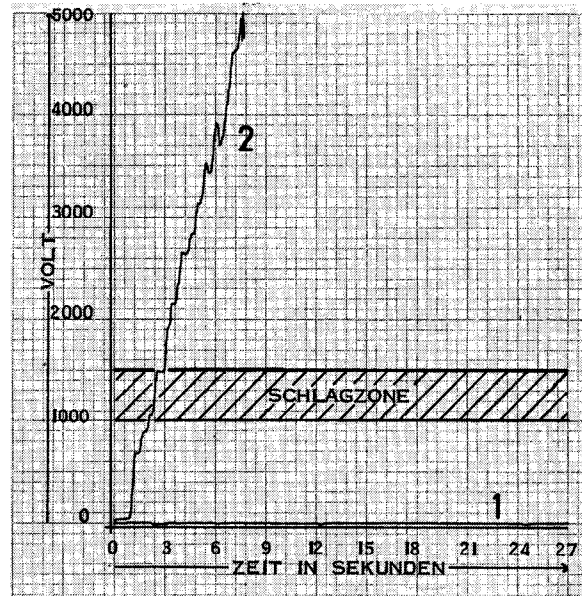


Abb. 4: Das aufgezeichnete Resultat aus einem praktischen Begehtest

- 1 = Teppich mit sehr gutem,
- 2 = mit sehr schlechtem elektrostatischem Verhalten

4. DER TEPPICHWIDERSTAND

1. Die Bedeutung des Teppichwiderstandes

Wird ein aufgeladener Kondensator über einen Widerstand entladen, so nimmt die Spannung anfangs erst rasch, allmählich aber immer langsamer ab. Der zeitliche Verlauf dieses Entladevorgangs – in Abbildung 5 mit einem Beispiel dargestellt – läßt sich mathematisch durch eine Exponentialfunktion exakt beschreiben.

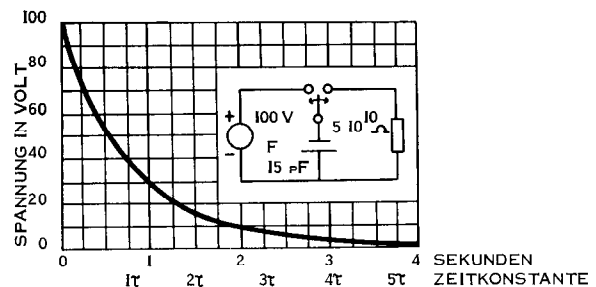


Abb. 5: Der zeitliche Verlauf einer Kondensatorentladung

Es gilt die Beziehung

$$v = V_0 \cdot e^{-\frac{s}{\Omega \cdot F}} \tag{2}$$

Darin bedeuten

- v die Restspannung zur Zeit s,
- V₀ die Spannung, auf die der Kondensator aufgeladen ist,
- e die Basis der natürlichen Logarithmen (2,718),
- s die Zeit vom Augenblick des Entladens an und
- F die Kapazität des Kondensators.

Hierbei ist $\Omega \cdot F$ die Zeitkonstante τ in Sekunden, wobei die Kapazität in Farad und der Widerstand in Ohm eingesetzt werden. Die Zeitdauer der Entladung ist somit von der Größe des Kondensators und des Widerstandes bestimmt, dagegen hat die Höhe der angelegten Spannung (V_0) keinen Einfluß. Nach einer Zeiteinheit von 1τ ist der Kondensator auf ca. 37% Restspannung entladen. Nach 5τ gilt der Kondensator praktisch als entladen.

Der Teppichwiderstand wird heute allgemein zur teilweisen oder zur gesamten Beurteilung des elektrostatischen Verhaltens von Teppichen herangezogen. Allerdings wird zwischen dem sogenannten Oberflächen- und dem Durchgangswiderstand unterschieden. Nach Abbildung 1 stellt aber der Teppich als Dielektrikum den Isolationswiderstand zwischen dem System Mensch/Masse dar, und wir ziehen es vor, nur von einem im gesamten wirksamen Teppichwiderstand zu sprechen.

Abgesehen von der Größe der Kapazität ist somit der Teppich- oder Ableitwiderstand für die Abklingzeit des am Menschen liegenden Potentials verantwortlich.

Diese Ansicht wurde auch schon von F. Mayer³, Topf und Wegener⁴ vertreten. Die Zeitkonstante besitzt somit nicht nur bei der Beschreibung und Berechnung des Zeitverhaltens vieler frei ablaufender Ausgleichs-, Abkling-, Regel-, Trägheits- und Schaltvorgänge große technische Bedeutung, sondern es sollte auf diese kennzeichnende Größe auch bei der elektrostatischen Beurteilung von textilen Bodenbelägen nicht verzichtet werden, da erst mit der Zeitkonstante der ermittelte Teppichwiderstand in Nutzanwendung gebracht werden kann.

Beispiel 1

Die Kapazität einer Testperson wurde zu 250pF bestimmt, der Teppichwiderstand betrug $5 \cdot 10^9 \Omega$. Mit einem Schritt erzeugte die Person an sich selbst ein Potential von 2000 Volt. Wie hoch ist die Restspannung, wenn die Testperson 0,75 s auf dem Teppich steht? Wie lautet die Zeitkonstante, die Halbwertszeit, und nach welcher Zeit ist die Testperson praktisch entladen?

Mathematische Lösung:

Nach Formel (2) ist

$$v = 2000 \cdot e^{-\frac{0,75}{2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^9}} = 1098 \text{ Volt}$$

Die Restspannung beträgt somit nach 0,75 Sekunden 1098 Volt.

Die Zeitkonstante $\tau = \Omega \cdot F$ wird aus $5 \cdot 10^9 \cdot 2,5 \cdot 10^{-10}$ zu 1,25 s bestimmt.

Die Halbwertszeit aus $0,693 \cdot \tau$ ergibt 0,866 s.

Die Testperson ist daher nach $5 \cdot \tau = 6,25$ s praktisch entladen.

Lösung mit der Tafel „Ausgleichsvorgänge“:

Die wichtigen Zeitgrößen, wie Zeitkonstante, Halbwertszeit, $1/10$ oder $9/10$ Zeit, sind in den üblichen Tabellen nicht vorhanden und müssen immer erst errechnet werden. Um diese wiederkehrende Berechnung zu ersparen, sind die wichtigsten Werte der Ausgleichsvorgänge in Abbildung 6 angeführt. Hier ist u. a. zu ersehen, daß die vielfach verwendete Halbwertszeit aus $\tau \cdot 0,693$ bzw. daß τ aus der Halbwertszeit $\cdot 1,443$ zu ermitteln ist. Es wird auch gezeigt, daß nach $5 \cdot \tau$ die Kapazität bis auf 0,5% Restspannung entladen ist.

In Beispiel 1 hat die Zeitkonstante den Wert 1,25 s. Der Abklingzeit von 0,75 s entsprechen $0,6 \tau$, und für diesen Wert kann auf der Tafel in Abbildung 6 ein Absinken der Ausgangsspannung von 100% auf ca. 55% Restspannung abgelesen werden. 55% von 2000 Volt entsprechen 1100 Volt.

2. Die Bestimmung des Teppichwiderstandes

Die zu messenden Widerstände auf dem Gebiet der textilen Bodenbeläge liegen relativ hoch, in der Regel zwischen 10^9

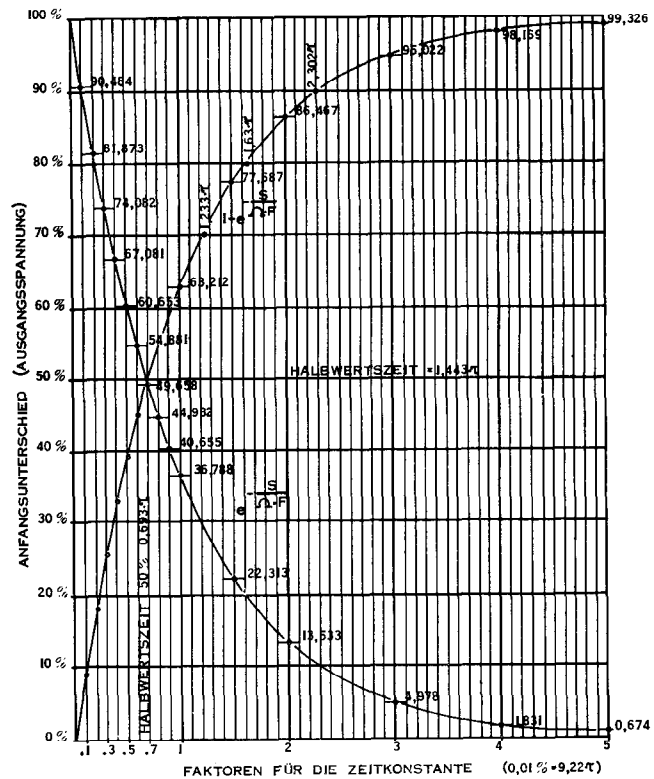


Abb. 6: Ausgleichsvorgänge

und 10^{13} Ohm. Derart große Widerstände benötigen zu ihrer Bestimmung spezielle Meßverfahren. Die Industrie liefert z. B. Megohmmeter, die eine unmittelbare Widerstandsmessung erlauben. Bekannt ist in diesem Zusammenhang das Arbeiten mit der Ringlelektrode (DIN-Entwurf).

Als besonders geeignetes Meßverfahren ist auch das elektrometrische Verfahren anzusehen, da hiermit Messungen – bei Verwendung des in der Regel vorhandenen Elektrometers, Static-Voltmeters usw. – unter Einbeziehung der Kapazität des „Menschen“ durchgeführt werden können. Im Prinzip wird bei diesem Meßverfahren eine bekannte Kapazität F mit einer Gleichspannungsquelle auf eine bekannte Spannung V_0 aufgeladen.

Nach Abnehmen der Spannungsquelle findet eine Entladung des Kondensators über den unbekanntem Widerstand Ω_x statt. Infolgedessen fällt die Spannung vom Anfangswert V_0 auf einen bestimmten Endwert V innerhalb einer Meßzeit s .

Sind alle diese Werte bestimmt, so ist

$$\Omega_x = \frac{s}{F \cdot \ln \frac{V_0}{V}} \tag{3}$$

Wir führten Vergleichsmessungen mit einem Megohmmeter und der Kondensatorentlademethode durch und gelangten zu sehr interessanten Ergebnissen. Stellvertretend für eine Fülle von Resultaten wird nachfolgendes Beispiel angeführt (Tab. 1).

Beispiel 2

Meßmethoden (Tab. 1):

Meßbedingungen:

Klima: 30% relative Luftfeuchtigkeit
21–22° C

Teppichmaterial (Tabelle 2):

Tabelle 1: Gegenüberstellung der verglichenen Meßmethoden

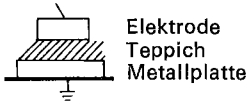
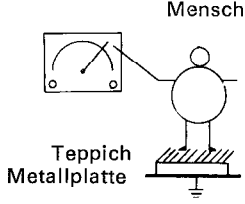
	Messung mit Megohmmeter	Kondensatorentlademethode
Meßgerät	WTW-Multi-Megohmmeter, Modell MOM 11 WTW-Multi-Megohmmeter,	Influenz-E-Feldmesser Fa. ELTEX-ELEKTRONIK, CH-4000 Basel
Meßanordnung	 Elektrode Teppich Metallplatte	 Mensch Teppich Metallplatte
Meßkapazität		Meßgerät und Zuleitung Mensch 100 pF xpF
Elektrode	Durchmesser: 10 cm Fläche: 78,6 cm ²	
Elektroden-gewicht	2,3 kg	
Angelegte Gleichspannung	1000 V	bis ca. 18.000 V
Masse	Metallplatte 2 m ² , geerdet	Metallplatte 2 m ² , geerdet
Teppichgröße	2 m ²	2 m ²

Tabelle 2: Gegenüberstellung des zur Prüfung verwendeten Teppichmaterials

	Teppich (interne Bezeichnung.)	
	Nr. 3	Nr. 4
Polmaterial	PA-6,6	PA-6,6
Polgewicht	555 g/m ²	460 g/m ²
Polart	Schlingen	Schlingen
Träger	Polypropylen	Jute
Rücken	Latex	Jute
Teppichhöhe*)	0,83 cm	0,52 cm
Kapazität der Testperson auf dem Teppich	190 pF	300 pF

*) bei Belastung mit einer Testperson von 70 kg Gewicht auf einer Fläche von 400 cm²

Ergebnisse:

Bei gleicher Meßspannung stimmen die Resultate aus der Kondensatorentlademethode und dem Meßverfahren mit dem Megohmmeter gut überein (Abb. 7). Messungen bei höheren Spannungen bestätigen aber die bereits von Topf und Wegener⁴ beschriebene Beobachtung, daß der Teppichwiderstand stark spannungsabhängig ist. Die in Abbildung 7 eingetragenen Widerstandswerte wurden aus der abgeklungenen Spannung in Abhängigkeit von der Zeit nach der Formel (3) errechnet.

Es drängt sich nun allerdings die Frage auf, ob sich der Teppichwiderstand in dem aufgezeigten Ausmaße wirklich ändert oder ob der Mensch oder das Schuhsohlenmaterial verfälschend auf das Ergebnis einwirken. Wir haben deshalb an einem weiteren Teppich (Nr. 5) nochmals Messungen durchgeführt, und zwar wurden bestimmt:

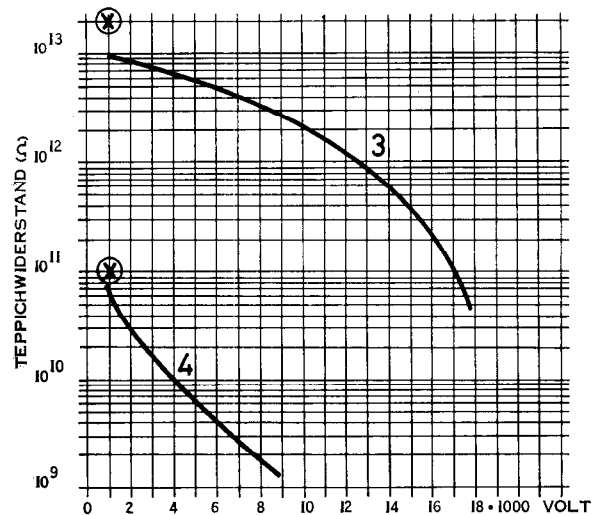


Abb. 7: Der Teppichwiderstand in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

- ⊗ Messung mit dem Megohmmeter
- Kondensatorentlademethode (Kurven)
- 3 Teppich Nr. 3, Tabelle 2
- 4 Teppich Nr. 4, Tabelle 2

- a) Der Teppichwiderstand nach der Kondensatorentlademethode, wobei die Testperson in Verbindung mit dem Meßgerät aufgeladen und die Abklingzeit gemessen wurde. Die Testperson stand in Lederschuhen auf dem Teppich.
- b) Wie a, anstelle der Testperson wurde die Elektrode von 10 cm Ø und 2,3 kg Gewicht in einen Lederschuh gestellt und die Abklingzeit gemessen.

c) Wie a und b, die Elektrode stand aber direkt auf dem Teppich.

Die Resultate (Abb. 8) bestätigen auch hier die Abhängigkeit des Teppichwiderstandes von der angelegten Spannung. Wird bei der Beurteilung der Ergebnisse die größere Auflagefläche bei Versuch a (zwei Schuhe) berücksichtigt, so haben die unterschiedlichen Meßbedingungen a-c keinen nennenswerten Einfluß auf die Widerstandsprüfung.

Die Nutzenanwendung der Erkenntnis über den spannungsabhängigen Widerstand liegt in der Berechnung der Abklingkurve einer aufgeladenen Person.

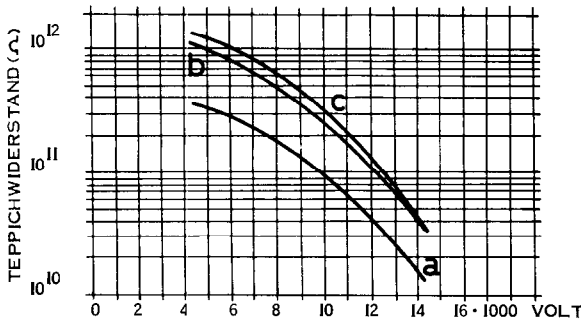


Abb. 8: Unterschiedliche Meßbedingungen bei der Bestimmung des Teppichwiderstandes in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

Beispiel 3

Eine Testperson bildet auf dem in Beispiel 2 beschriebenen Teppich Nr. 4 eine Kapazität von 300 pF. Beim Gehen im Schlurfschritt mit einer Schrittweite von 0,75 m entsteht ein maximales Potential von ca. 8000 Volt. Nach Stillstand sank die Spannung in dem mit der Kurve 6 aufgezeichneten Verhältnis zur Zeit ab (Abb. 9).

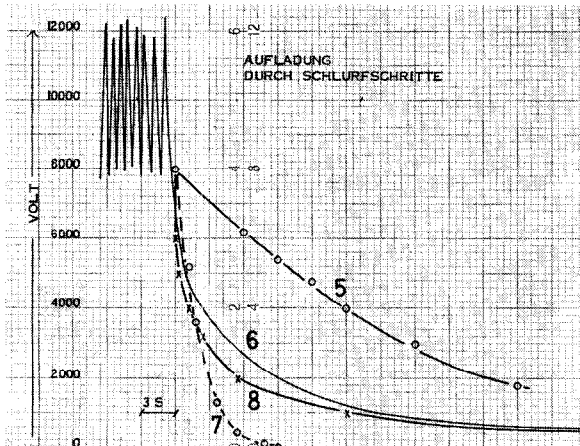


Abb. 9: Das Abfließen einer elektrostatischen Ladung über einen spannungsabhängigen Teppichwiderstand

- 5 = Errechnete Abklingkurve mit dem bei 1000 Volt ermittelten Widerstandswert
- 6 = Abklingen der Spannung an der durch Gehen aufgeladenen Testperson
- 7 = Errechnete Abklingkurve mit dem bei 5000 Volt ermittelten Widerstandswert
- 8 = Errechnete Abklingkurve mit dem für den jeweiligen Spannungsbereich gültigen Widerstandswert

Würde das Abklingen der Spannung nach Formel 2 unter Verwendung des üblicherweise mit dem Megohmmeter bei einer bestimmten Spannung ermittelten Widerstandswertes errechnet, im vorliegenden Fall $1 \cdot 10^{11} \Omega$, so läge als Resultat der von der Kurve 6 stark abweichende Verlauf der Kurve 5 vor. Verwendet man den mittleren Widerstand von $6 \cdot 10^9 \Omega$

(Abb. 7, Kurve 4; zwischen 1000 und 10.000 Volt), so nähert man sich dem tatsächlichen Kurvenverlauf im oberen Spannungsbereich schon beachtlich (Abb. 9, Kurve 7). Eine verhältnismäßig sehr gute Übereinstimmung ist dann gegeben, wenn die Berechnung der für jeweils 1000 Volt Spannungsunterschied gültige Widerstandswert eingesetzt wird (Kurve 8).

Berechnungshinweise:

Kurve 5

Zeitkonstante $\tau = \Omega \cdot F$
 $= 1 \cdot 10^{11} \cdot 3,0 \cdot 10^{-10} = 30 \text{ s}$
 Nach Abbildung 6 ist bei 0,1 $\tau = 3 \text{ s}$ die Spannung auf 90,5% Restspannung, bei 0,2 $\tau = 6 \text{ s}$ auf 81,8% Restspannung usw. abgesunken.

Kurve 7

Zeitkonstante $\tau = 6 \cdot 10^9 \cdot 3,0 \cdot 10^{-10} = 1,8 \text{ s}$
 $0,693 \cdot \tau = 1,25 \text{ s} = 50\% \text{ Restspannung} = 5000 \text{ Volt}$
 $1 \cdot \tau = 1,8 \text{ s} = 37\% \text{ Restspannung} = 3700 \text{ Volt}$
 $2 \cdot \tau = 3,6 \text{ s} = 13,5\% \text{ Restspannung} = 1350 \text{ Volt}$

Kurve 8

Die Abklingzeit wurde für jeweils 1000 Volt nach der von der Formel (3) abgeleiteten Beziehung

$$s = \Omega_x \cdot F \cdot \ln \frac{V_0}{V}$$

ermittelt. Zum Beispiel fließt die Spannung von 6000 Volt auf 5000 Volt in 0,274 s ab.

5. DIE BESTIMMUNG DER KAPAZITÄT

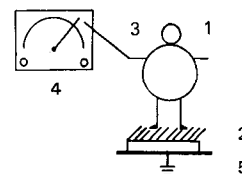
Zur mathematischen Auswertung einzelner Meßergebnisse ist es unumgänglich notwendig, die an der jeweiligen Messung beteiligten Kapazitäten genau zu kennen. Die Eingangskapazität des Meßgerätes ist durch Herstellerangaben in der Regel bekannt, jedoch ist zu bedenken, daß z. B. die Zuleitung von der Testperson zum Meßgerät eine beachtliche Kapazität darstellt. Für unsere Prüfungen wurde ein abgeschirmtes Kabel mit einer Kapazität von 85 pF/m verwendet.

Eine weitere, besonders von dem zur Prüfung vorliegenden Teppich abhängige Kapazität wird durch die Testperson auf dem Prüfobjekt gebildet. Messungen ergaben, daß je nach Teppichart, Schuhart und Körpergewicht die auf dem Teppich stehende Person eine stark unterschiedliche Kapazität bilden kann. In der Praxis ist mit Größen von durchschnittlich 100-400 pF zu rechnen.

1. Meßsprinzip zur Bestimmung der Kapazität

- Meßgerät: Static-Voltmeter
- Kapazität des Gerätes mit Tastelektrode = 375 pF
- Spannungsquelle: 0-5000 Volt
- Meßkondensator: 560 pF

Eine Testperson (1) steht auf dem zu prüfenden Teppich (2), wobei sie über die Tastelektrode (3) mit dem Meßgerät (4) verbunden ist. Der Teppich ist über einer geerdeten Metallplatte (5) ausgelegt, und es ergibt sich so nachfolgende Meßanordnung:



Nach dem Aufladen des Static-Voltmeters und der Testperson auf eine beliebige Spannung, z. B. 100 Volt, und anschließendem Abnehmen der Spannungsquelle wird der Kondensator von z. B. 560 pF dem Meßgerät parallelgeschaltet. Ein Teil der Ladung fließt auf den bekannten Kondensator ab, wodurch die am Meßgerät angezeigte Spannung entsprechend abfällt.

Die unbekannte Kapazität wird errechnet nach der Beziehung:

$$F_x = \frac{F}{\frac{V_0}{V} - 1} \quad (4)$$

Beispiel 4

Eine Testperson wird zusammen mit dem Static-Voltmeter auf 180 Volt aufgeladen. Nach dem Parallelschalten des Meßkondensators fällt die Spannung auf 100 Volt ab. Wie groß ist nun die Kapazität der Testperson auf dem zu prüfenden Teppich?

Angelegte Spannung V_0 = 180 Volt
 Spannung V nach Anlegen der Meßkapazität von 560 pF = 100 Volt

$$F_x = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{\frac{180}{100} - 1} = 700 \text{ pF}$$

700 pF-375 pF (Tastelektrode) = 325 pF
 Die Testperson bildet auf dem Teppich eine Kapazität von 325 pF.

2. Praktische Auswertung

Nach dem beschriebenen Verfahren bestimmten wir von 40 Personen in verschiedenen Schuhen und auf verschiedenen Teppichen die Kapazität. Die Prüfung wurde in einem klimatisierten Raum bei 30% relativer Luftfeuchtigkeit und 22° C vorgenommen.

Tabelle 3 stellt das zusammengefaßte Resultat aus der Vielzahl von Meßergebnissen, nach Körpergröße der Testpersonen geordnet, dar:

Auf Grund der einzelnen Werte in Tabelle 3 kann festgestellt werden:

- Die Kapazitäten schwanken sehr beachtlich zwischen ca. 100 und 400 pF.
- Die Kapazitätsunterschiede sind zurückzuführen auf

- die Art des Teppichs,
- das Schuhmaterial.
- Das unterschiedliche Körpergewicht hat bei der Verwendung von gleichen Schuhen keinen großen Einfluß.
- Erwartungsgemäß wurden auf dem dicksten Teppich die relativ kleinsten Kapazitäten gemessen.

6. DIE ELEKTROSTATISCHE AUFLADUNG

Es ergibt sich aus den Kondensatorgesetzen, daß der Auf- und Entladevorgang nach einer e-Funktion verläuft. Die am Kondensator auftretende Spannung V steigt nach der Beziehung

$$v = V_0 \left(1 - e^{-\frac{s}{\Omega \cdot F}} \right) \quad (5)$$

exponentiell an.

Der Wert V_0 ist gleich dem der angelegten Spannung. Wir glauben, daß die Aufladung von Personen durch Gehen auf einem Teppich nach diesen Gesetzen verläuft, und versuchen, diese Annahme mit den folgenden Ausführungen zu begründen.

1. Die maximal mögliche Aufladung

Die Bildung eines Potentials von 4000 Volt pro Schlufschritt, wobei das Mittel aus den ersten zwei bis drei Schritten genommen wird, mit Schuhen, die mit Ledersohlen besohlt sind, ist auf einem relativ hochflorigen PA-Teppich bei 30% relativer Luftfeuchtigkeit als durchaus normal anzusehen. Wird für die Schuhsohle z. B. ein Widerstand von $5 \cdot 10^9 \Omega$ zugrunde gelegt und für die gehende Person eine Kapazität von 250 pF angenommen, so entspricht das einer Zeitkonstante von 1,25 s. Da das Potential durch einen Schritt in ca. 0,1 s = 0,08 τ gebildet wird - was nach der Abbildung 6 ca. 7% der maximalen Aufladung entspricht -, sind theoretisch maximale Spannungen von 55.000 bis 60.000 Volt möglich.

Die von uns tatsächlich gemessenen maximalen, elektrostatiscen Spannungen liegen jedoch nur bei ca. 20.000 Volt. Die Begründung der limitierten Aufladung ist darin zu suchen, daß oberhalb einer gewissen Feldstärke bei einem Kondensator Funkenüberschlag eintritt und daß bis zu diesem Punkt der Teppichwiderstand immer kleiner wird.

Tabelle 3: Der Einfluß von Teppichart und Schuhsohle auf die Kapazität des Menschen

Testperson Nr.	Körpergröße	Körpergewicht	Teppich 4 eigene Schuhe	Testschuhe*)	Teppich 6 eigene Schuhe	Testschuhe*)	Teppich 7 eigene Schuhe	Testschuhe*)
1	183 cm	65 kg	268 pF	285 pF	196 pF	185 pF	131 pF	161 pF
2	178 cm	78 kg	275 pF	262 pF	275 pF	202 pF	265 pF	155 pF
3	175 cm	88 kg	264 pF	251 pF	171 pF	201 pF	119 pF	113 pF
4	174 cm	75 kg	302 pF	258 pF	285 pF	190 pF	218 pF	176 pF
5	170 cm	70 kg	317 pF	286 pF	264 pF	241 pF	186 pF	131 pF
6	166 cm	58 kg	341 pF	350 pF	319 pF	207 pF	216 pF	175 pF
7	165 cm	51 kg	337 pF	291 pF	308 pF	219 pF	265 pF	185 pF
8	165 cm	52 kg	359 pF	297 pF	330 pF	263 pF	287 pF	186 pF
9	165 cm	55 kg	361 pF	331 pF	302 pF	224 pF	298 pF	186 pF
10	152 cm	47 kg	309 pF	297 pF	285 pF	235 pF	219 pF	153 pF
Ø	-	-	313 pF	290 pF	273 pF	216 pF	220 pF	162 pF

*) Für alle Personen das gleiche Paar Testschuhe

Tabelle 4: Hinweise auf die Teppiche Nr. 4, 6 und 7 aus Tabelle 3

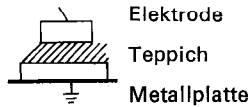
Teppich Nr.	Polmaterial	Träger	Rücken	Polgewicht	Polhöhe	Teppichhöhe bei 70 kg/400 cm² Belastung
4	PA	Jute	Jute	460 g/m²	2,7 mm	5,2 mm
6	PA	Jute	Latex	430 g/m²	1,7 mm	5,7 mm
7	PA	Polypropylen	Latex	1300 g/m²	10 mm	10,4 mm

Der Versuch, die maximal mögliche Aufladung auf dem zur Prüfung vorliegenden Teppich mittels einer Durchschlagsprüfung zu ermitteln, drängte sich auf. Bei entsprechenden Messungen, im Vergleich zum praktischen Begehstest, fanden wir unsere Überlegungen mit den beispielsweise in Abbildung 10 und 11 dargestellten Ergebnissen bestätigt.

Bestimmung der Durchschlagsspannung

Meßgerät: Influenz-E-Feldmesser
 Zubehör: Labograph E 478
 Spannungsquelle 0–20.000 Volt

Meßanordnung:



An die gewichtsbelastete Elektrode wird die Spannungsquelle angelegt und die Spannung so lange gesteigert, bis der geprüfte Teppich „durchschlägt“. Die Durchschlagsspannung ist deutlich zu erkennen (Abb. 10). Die Durchschlagsspannung liegt bei dem geprüften Teppich Nr. 8 je nach Gewichtsbelastung zwischen ca. 13.000 und 17.000 Volt.

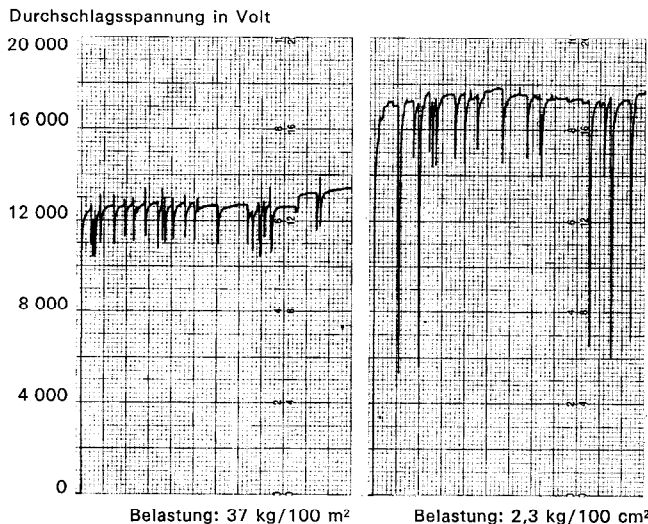


Abb. 10: Die Durchschlagsspannung als Hinweis auf die maximal mögliche Aufladung (Teppich Nr. 8)

Eine höhere Gewichtsbelastung hat eine verminderte Durchschlagsspannung zur Folge, da der Abstand der beiden entgegengesetzten Ladungen vermindert wird. Für die vergleichsweise Begehversuche wurden zwei Personen mit unterschiedlicher Körpergröße, aber gleicher Schuhgröße gewählt (Abb. 11).

	Testperson 1	Testperson 2
Körpergewicht	90 kg	50 kg
Schuhgröße	42	42
Belastung pro 100 cm ²	45 kg	25 kg

Beide Personen erzeugten pro Schritt ein hohes Potential (Abb. 11). Nach bereits drei Schritten erreichte die schwerere Testperson 1 (links) ein Potential von ca. 10.000 Volt und die leichtere Testperson 2 (rechts) ein solches von ca. 14.000 Volt. Trotz intensiven Gehens konnte das Potential nicht weiter gesteigert werden, da die vom jeweiligen Gewicht abhängige Durchschlagsspannung erreicht war.

2. Der Einfluß der Gangart auf die elektrostatische Aufladung

Nach unseren Beobachtungen hat ein schnelles Schreiten eine stärkere Aufladung zur Folge als ein langsames Gehen. Einerseits findet bei rascher Schrittfolge pro Zeiteinheit öfter ein Ladungstrennungsprozeß statt, andererseits kommt bei längerer Verweilzeit die leitende Wirkung des Teppichwiderstandes stärker zur Geltung. Die Tatsache, daß die größere Anzahl von

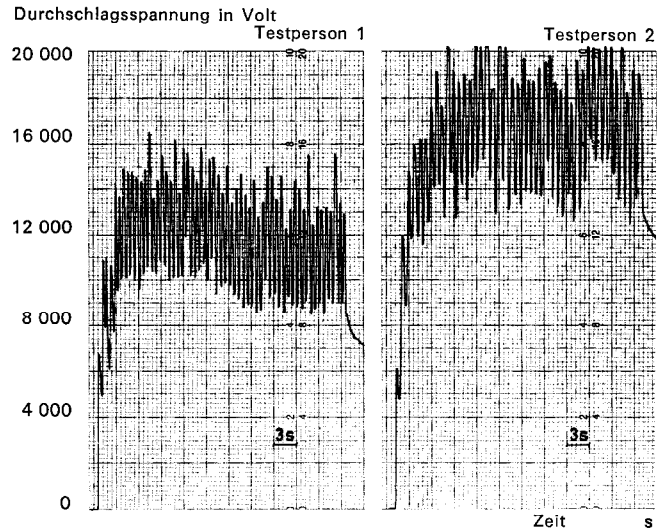


Abb. 11: Die durch die Durchschlagsspannung limitierte maximale Aufladung im Begehstest

Kontaktstellen zwischen Teppich und Schuhsohle durch rascheres und intensiveres Gehen die Aufladungen noch bedeutend steigert, ist nur zu verständlich.

Abbildung 12 gibt mit dem Begehversuch auf dem Teppich Nr. 4 ein Ergebnis aus einer Reihe von Begehversuchen wieder. Der PA-Teppich wurde in zwei Schrittrarten mit Schuhen, die mit Leder besohlt waren, begangen.

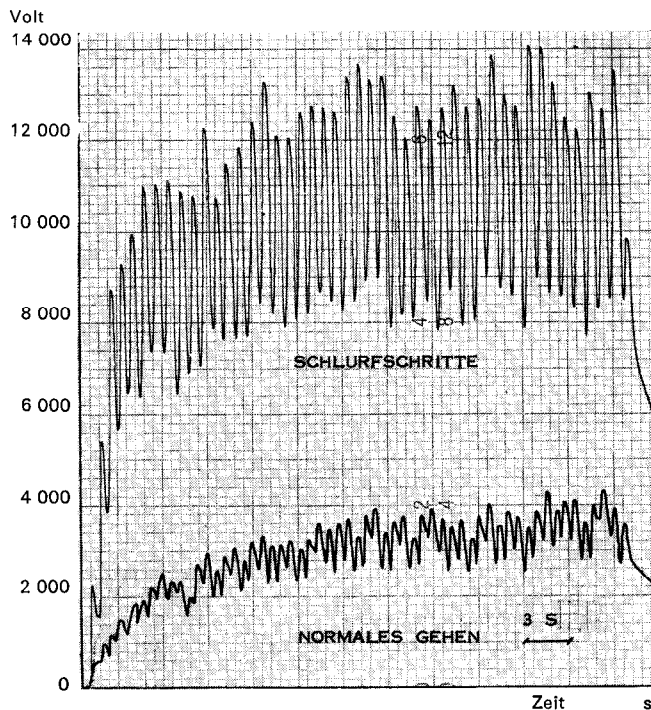


Abb. 12: Der Einfluß der Gangart auf die elektrostatische Aufladung

Wir stellten hier wie bei allen Begehversuchen fest, daß durch Gehen im Schlurfschritt ein höheres Potential erzeugt wird als im Normalschritt.

3. Der Einfluß der Schuhsohlen auf die elektrostatische Aufladung

Die handelsüblichen Schuhsohlen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Gummisohlen,
2. sogenannte synthetische Sohlen,
3. Ledersohlen.

Die Gruppen 1 und 2 bieten in sich selbst noch starke Unterschiede; so ist z. B. bei Gummisohlen zwischen solchen aus Naturgummi und solchen aus Hartgummi zu differenzieren. Der Begriff Ledersohle ist dagegen klar umrissen, wenngleich das Leder als Naturstoff ausgeprägten Abweichungen unterworfen ist.

Im Verlauf von Routinebegehungen entstand der Eindruck, daß mit Gummisohlen die geringsten, mit Ledersohlen die höchsten elektrostatischen Aufladungen entstehen. Die Gruppe 2 lag den Ledersohlen nahe. Eine Versuchsreihe mit 360 Begehungen sollte die Beobachtung bestätigen.

Beispiel 5

Versuchsanordnung

Anzahl der Testpersonen: 6
 Schuhpaare pro Testperson: 60
 Schuhart: Straßenschuhe
 Aufteilung in Sohlenart: 20 Paar Gruppe 1, 20 Paar Gruppe 2, 20 Paar Gruppe 3
 Anzahl der Begehungen: 360
 Prüffart: Begehtest
 Schrittart: Schlurfschritt

Ergebnisse:

Die Resultate der Versuchsreihe sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Hier sind die Anzahl der Begehungen angeführt, in denen das jeweils aufgezeigte Potential durch schlurfendes Gehen erreicht wurde.

Tabelle 5: Einfluß der Schuhsohlenart auf die elektrostatische Aufladung, Schlagzone 1000–1500 Volt

Sohlenart	Aufladung in Volt					
	< 1500	1500–2000	2000–3000	3000–4000	4000–5000	> 5000
Gummi	25%	8%	17%	17%	12%	21%
sog. synth.	7%	7%	10%	7%	7%	62%
Leder	–	2%	5%	5%	19%	69%

Bei den 120 Begehversuchen in Schuhen mit Ledersohlen wurde 106mal ein Potential von 4000 bis 5000 Volt oder darüber gebildet, das heißt, es wurden zu 88% sehr starke Aufladungen beobachtet. In 12% der Fälle lag die Aufladung etwas bis deutlich tiefer, die Schlagzone wurde jedoch bei allen Begehungen überschritten.

Das Gehen in Schuhen mit sogenannten synthetischen Sohlen hat ebenfalls überwiegend eine sehr starke Aufladung zur Folge. 83mal (69%) zeigte das Instrument eine Spannung von 4000 bis 5000 Volt oder darüber an. 29mal (24%) lag die Spannung zwischen 1500 bis 4000 Volt, und 8mal (7%) wurde trotz Schlurfschritt die Spürbarkeitszone nicht überschritten. Noch günstiger verhalten sich, besonders im Vergleich zur Ledersohle, die Gummisohlen. Nur in 33% der Fälle wurde eine sehr starke Aufladung beobachtet; 30mal (25%) blieb die Aufladung unter dem Bereich der Schlagzone.

Es bestätigte sich somit die bei den Routinebegehungen gemachte Beobachtung, daß durch Ledersohlen wesentlich stärkere elektrostatische Aufladungen erzeugt werden als durch Gummisohlen. Die Gruppe der sogenannten synthetischen Sohlen – von einigen Ausnahmen abgesehen – liegt den Ledersohlen sehr nahe. Hervorgehoben sei noch, daß mit glatten Schuhsohlen höhere Aufladungen erzeugt werden als mit Profilsohlen. Die geringsten Aufladungen wurden beim Gehen mit Krepptsohlen beobachtet.

Die Ergebnisse können damit begründet werden, daß einmal je nach stofflicher Verschiedenheit der Reibkörper Teppich/Schuhsohle eine unterschiedliche Neigung der Potentialbildung vorliegt. Zum anderen macht sich die Schuhsohlenform – z. B. glatt oder gerippt – bemerkbar, und nicht zuletzt hat der Widerstand der Schuhsohle einen großen Einfluß. Größenordnungsmäßig kann mit folgenden Widerständen gerechnet werden, wobei selbstverständlich Abweichungen möglich sind:

Gummisohlen $10^{12} - 10^{13} \Omega$
 sog. synthetische Sohlen $10^{10} - 10^{11} \Omega$
 Ledersohlen $10^9 - 10^{10} \Omega$

Wird eine Testperson über die jeweiligen Schuhsohlenarten durch Anlegen einer konstanten Spannung aufgeladen, so vollzieht sich die Aufladung umso langsamer, je höher der Schuhsohlenwiderstand ist (Abb. 13).

Ist der Teppichwiderstand kleiner als der Schuhsohlenwiderstand, so ist die Aufladung über die Schuhsohle umso geringer, je tiefer der Teppichwiderstand ist.

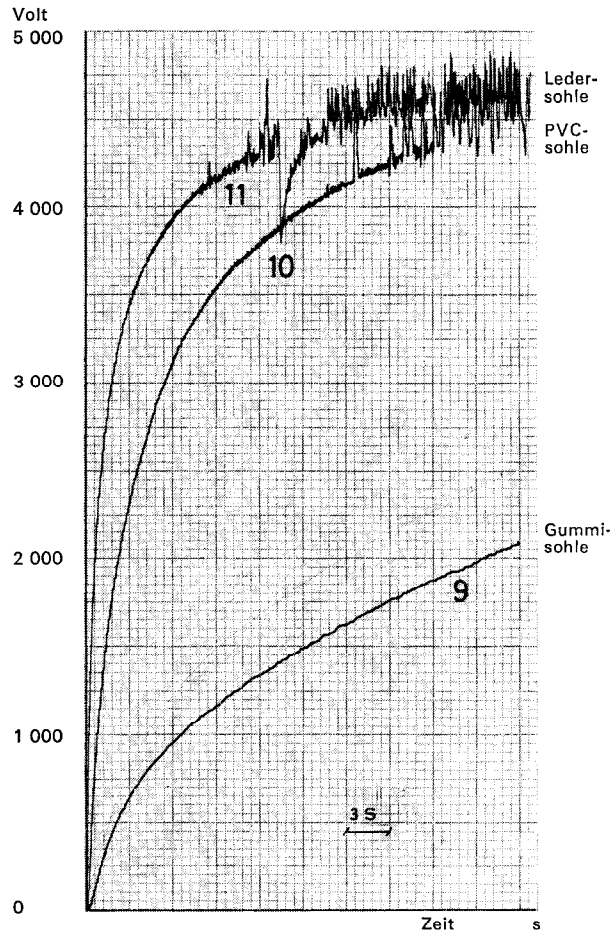


Abb. 13: Der Einfluß des Schuhsohlenwiderstandes auf die elektrostatische Aufladung

7. DIE SCHRITTFREQUENZ

In Anlehnung an die Berechnung der in der Impulstechnik wichtigen Kippfrequenz läßt sich die zulässige Schrittfolge, die ein Überschreiten der Schlagzone ausschließt, errechnen. Die Größe kann direkt als Maß für das elektrostatische Verhalten eines textilen Bodenbelages herangezogen werden.

1. Die Kippfrequenz

Die Abbildung 14 zeigt eine Glimmlampen-Kippschaltung, die aus der Glimmlampe G, dem Kondensator F und dem Widerstand Ω_1 besteht. Legt man an die Anordnung eine Gleichspannung V_0 , so wird F über Ω_1 geladen. Die am Kondensator auftretende Spannung V steigt nach der Beziehung (5) exponentiell an. Hat V den Wert der Zündspannung V_z der Glimmlampe erreicht, so zündet diese, und F entlädt sich über den relativ kleinen Innenwiderstand Ω der Glimmlampe. Dieser Vorgang dauert so lange, bis V die Löschspannung V_L der Glimmlampe unterschreitet. Dann beginnt von neuem die Aufladung von F über Ω_1 . Die Glimmlampe blinkt.

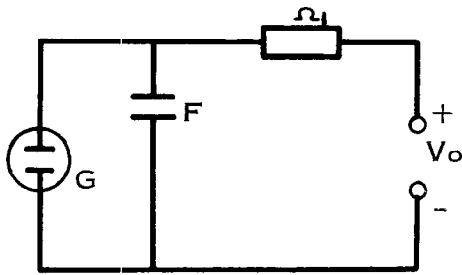


Abb. 14: Vereinfachte Darstellung einer Blinklichtanlage

Die Geschwindigkeit der Auf- und Entladung wird wieder durch die Zeitkonstante bestimmt. Die Berechnung erfolgt nach der Beziehung:

$$f = \left[F \left(\Omega_1 \cdot \ln \frac{V_0 - V_L}{V_0 - V_z} + \Omega \cdot \ln \frac{V_z}{V_L} \right) \right]^{-1} \quad (6)$$

Es bedeuten:

- f = Kippfrequenz in Hertz
- F = Kapazität in Farad
- Ω_1 = Widerstand in Ohm, über den die Aufladung erfolgt
- Ω = Widerstand in Ohm, über den die Entladung erfolgt
- V_0 = die angelegte Spannung in Volt
- V_z = Zündspannung
- V_L = Löschspannung

In Abbildung 15 ist der Verlauf einer Kippfrequenz dargestellt.

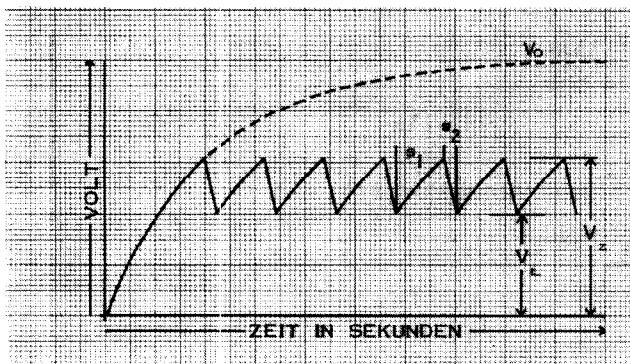


Abb. 15: Der Auf- und Entladevorgang an einem Kondensator

- s_1 = Dauer der Aufladung in Sekunden (Hinlaufzeit)
- s_2 = Dauer der Entladung in Sekunden (Rücklaufzeit)

2. Die Errechnung der Schrittfrequenz

Analog zur Kippfrequenz läßt sich die Schrittfrequenz errechnen. Die Aufladung ist durch die Größe des Schuhwiderstandes (Ω_1) und den Kondensator Mensch/Teppich/Masse (F), die Entladung aus der gleichen Kapazität, dem Teppichwiderstand (Ω) und der Schrittgeschwindigkeit gegeben. Ist der Schuhsohlenwiderstand größer als der Teppichwiderstand, so wird die Entladung selbstverständlich durch den Schuhsohlenwiderstand bestimmt.

Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge wurde auf einem Teppich ein Begetest durchgeführt. Anhand der in der Tabelle 6 zusammengefaßten Werte soll mit Beispiel 6 die Schrittfrequenz errechnet werden.

Beispiel 6

Die zulässige Schrittfrequenz im Schlurfschritt

Aus der pro Schritt abgetrennten Ladungsmenge wird das an der Testperson liegende Potential nach Formel 1 errechnet.

Es beträgt 2000 Volt. Die maximale Aufladung beläuft sich nach Formel 5 auf 16.500 Volt. Der Schuhsohlenwiderstand wurde zu $5 \cdot 10^9 \Omega$ bestimmt.

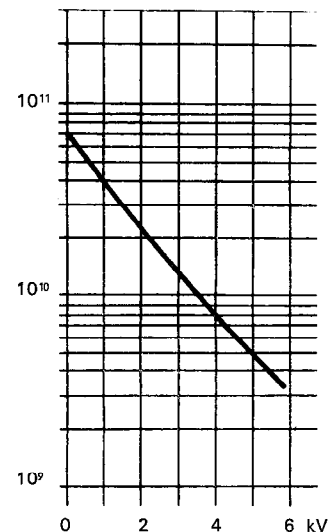
Werden als Grenzaufladung 3000 Volt – die Mitte der durch den Teppich gegebenen Schlagzone von 2500 bis 3500 Volt beim Gehen ohne Kontakt zum Meßinstrument – zugrunde gelegt, so errechnet sich folgende Schrittfrequenz:

$$f = \left[1,6 \cdot 10^{-10} \left(5 \cdot 10^9 \cdot 2,302 \cdot \log \frac{16.500-1000}{16.500-3000} + 1,5 \cdot 10^{10} \cdot 2,302 \log \frac{3000}{1000} \right) \right]^{-1}$$

$$f = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ Hz}$$

Tabelle 6: Einzelne Meßergebnisse zur Berechnung der Schrittfrequenz

	Normalschritt	Schlurfschritt
Kapazität		
- der Testperson		160 pF
- des Meßgerätes mit Tastelektrode		375 pF
erzeugtes Potential/Schritt*)	ca. 160 Volt	ca. 600 Volt
abgetrennte Ladung/Schritt*)	ca. $8,55 \cdot 10^{-8} \text{ C}$	ca. $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ C}$
Schrittfolge	ca. 0,65 s	ca. 0,65 s
Schuhsohlenwiderstand		ca. $5 \cdot 10^9 \Omega$
Schuhsohle		Leder
Teppichwiderstand (Ω)		



*) Das Potential pro Schritt ist der Mittelwert aus den ersten 2 bis 3 Schritten im Begetest. Die abgetrennte Ladung errechnet sich aus dem Potential nach Formel (1).

Die Aufladung verläuft in

$$s_1 = 1,6 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^9 \cdot 2,302 \cdot \log \frac{16.500-1000}{16.500-3000} = 0,11 \text{ s}$$

die Entladung in

$$s_2 = 1,6 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \cdot 10^{10} \cdot 2,302 \cdot \log \frac{3000}{1000} = 2,66 \text{ s}$$

Die Testperson überschreitet bei einer Schrittfolge von 2,77 s die gesetzten Limite nicht.

Die zulässige Schrittfrequenz im Normalschritt

Wird die Aufladungs- und Entladungszeit bei dieser Gangart in der vorher beschriebenen Art errechnet, so ergibt sich für

$$s_1 = 0,244 \text{ s,}$$

$$s_2 = 0,475 \text{ s.}$$

Es ergibt sich aus den Kondensatorenengesetzen, daß mit steigender Aufladung die Gegenspannung am Kondensator immer größer wird, das heißt, die Spannungszunahme pro Schritt wird bei steigendem Potential immer kleiner. Deshalb werden für die Spannungszunahme im Normalschritt in dem Bereich von 2470 bis 3000 Volt auch bereits 0,244 s statt, wie zu Beginn des Begehtests, 0,1 s benötigt. Das Ergebnis bedarf somit einer Korrektur. In die neue Berechnung wird die für 0,1 s angenähert gültige Spannungszunahme eingesetzt (220 Volt):

$$f = \left[1,6 \cdot 10^{-10} \cdot \left(5 \cdot 10^9 \cdot 2,302 \cdot \log \frac{4500-2780}{4500-3000} + 1,5 \cdot 10^{10} \cdot 2,302 \cdot \log \frac{3000}{2780} \right) \right]^{-1} \quad f = 3,4 \text{ Hz}$$

Die Aufladung verläuft in die Entladung in

$$\sim 0,11 \text{ s,}$$

$$\sim 0,18 \text{ s.}$$

Bei einer Schrittfolge von 0,29 s überschreitet die Testperson die Grenzspannung nicht. Der Verlauf der Auf- und Entladung in Abhängigkeit von der Schrittart und der errechneten Schrittfolge ist in Abbildung 16 eingezeichnet.

Es ist zu ersehen, daß im berechneten Beispiel die Testperson im Normalschritt in den die Aufladung stark fördernden Lederschuhen sehr rasch gehen muß, um überhaupt die Grenzspannung zu erreichen. Zugleich wird aber auch der große Einfluß der Gangart auf die Höhe des gebildeten Potentials deutlich.

Tabelle 7: Resultate der Prüfung an unausgerüsteten und ausgerüsteten Teppichen

Prüfung auf das elektrostatische Verhalten	Teppich unausgerüstet			Teppich mit Tinorex TC ausgerüstet		
	Ledersohle	Gummisohle synth.	synth. Sohle	Ledersohle	Gummisohle synth.	synth. Sohle
Kapazität						
Meßgerät und Tastelektrode						
320 pF						
Testperson	200 pF	145 pF	230 pF	310 pF	200 pF	250 pF
errechnetes Potential pro Schritt (Formel 1)						
Normalschritt	950 Volt	65 Volt	240 Volt	31 Volt	16 Volt	26 Volt
Schlurfschritt	2300 Volt	160 Volt	1200 Volt	190 Volt	5 Volt	120 Volt
Widerstand der Schuhsohle	$5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$
Widerstand des Teppichs in Ω						
Durchschlagsspannung 35 kg/100 cm ²	17.000 Volt			7000 Volt		
Schrittfrequenz (Hz)						
Normalschritt	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	> 2	> 2	> 2
Schlurfschritt	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	> 2	> 2	> 2

Beurteilung: Die Schlagzone liegt bei dem geprüften Teppich in dem Bereich von 2500 bis 3500 Volt.

Unausgerüsteter Teppich: Beim Gehen im Normalschritt werden auf diesem Teppich starke elektrostatische Aufladungen verursacht.

Ausgerüsteter Teppich: Selbst im extremen Schlurfschritt kann dieser Teppich in einer Schrittfolge von ca. 0,5 s (> 2,0 Hz) begangen werden, ohne daß bei einer Berührung mit Masse eine störende Entladung stattfindet.

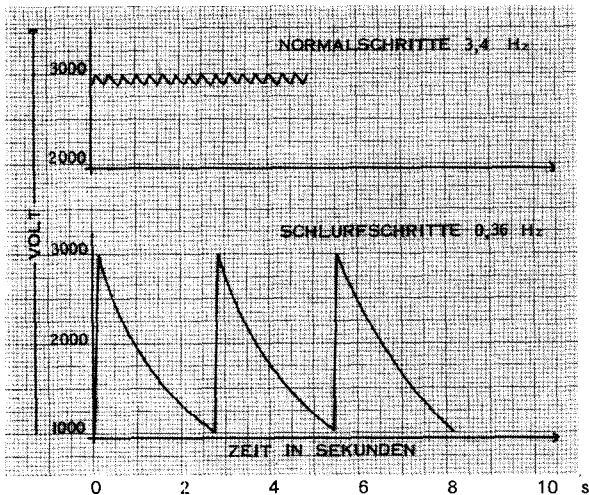


Abb. 16: Verlauf der Auf- und Entladung in einem bestimmten Spannungsbereich in Abhängigkeit von der Schrittart und Schrittfolge

3. Schlußfolgerung

Eine Schrittfrequenz von 2 Hz = 2 Schritte pro Sekunde kann als normale Gehgeschwindigkeit angesehen werden. Errechnet man aus den einzelnen Prüfergebnissen diese oder eine höhere Schrittfrequenz, wobei zur Berechnung die mit der kritischen Ledersohle in Zusammenhang stehenden Werte herangezogen werden, so ist der geprüfte textile Bodenbelag als gut antielektrostatisch wirksam zu beurteilen. Dies umso mehr, als die Schrittfrequenz nur die mögliche Gehgeschwindigkeit im Bereich der Schlagzone ausdrückt und die Gehzeit bis zur Erreichung der Spannungsgrenze unberücksichtigt bleibt.

Würde der in Beispiel 6 beschriebene Teppich nach den heute üblichen Richtlinien geprüft – Bestimmen der maximalen Aufladung durch extremes Reiben oder schlurfendes Gehen sowie Prüfen des Teppichwiderstandes – und beurteilt, so würde er zumindest als sehr bedenklich eingestuft. In Wirklichkeit wird dieser Teppich, bei dem eine Schrittfrequenz von 3,4 Hz beim Gehen im Normalschritt ermittelt wurde, in der Praxis kaum Anlaß zur Klage geben.

8. DIE PRÜFMETHODEN IN DER PRAXIS

Auf Grund der hier vorgestellten theoretischen und in der Praxis erhärteten Überlegungen prüfen wir die uns zur Beurteilung des elektrostatischen Verhaltens zugehenden textilen Bodenbeläge nach den beschriebenen und nachfolgend nochmals zusammengefaßt angeführten Methoden:

- **Der Begehtest nach 3.**
Der Begehtest dient zur allgemeinen Orientierung. Aus dem von der Meßanordnung abhängigen Resultat wird die pro Schritt abgetrennte elektrostatische Ladung bestimmt und daraus das in der Praxis pro Schritt zu erwartende Potential in Volt errechnet [Formel (1)].
- **Die Bestimmung des Teppichwiderstandes nach 4.**
Da den Widerstandswerten von über 5000 Volt für die Beurteilung keine Bedeutung zukommt, können auch diese Werte mit dem Static-Voltmeter ermittelt werden. Bei der Messung trägt die Testperson Schuhe mit Ledersohlen. Ist der Teppichwiderstand kleiner als der Widerstand der Ledersohle, so wird die Elektrode nach 4.2. auf den Teppich gestellt und mit dem Static-Voltmeter verbunden.
- **Die Bestimmung der Kapazität nach 5.**
Die Messungen werden an der Testperson in Schuhpaaren mit verschiedenen Sohlen durchgeführt.
- **Die Bestimmung der maximal möglichen Aufladung mittels der Durchschlagsspannung nach 6.**
- **Die Errechnung der Schrittfrequenz nach 7.**

Als Beispiel werden in der Tabelle 7 die Ergebnisse einer Teppichprüfung zusammengefaßt. Diese Ergebnisse sind praxisbezogen und von der Meßanordnung unabhängig.

Literatur:

1) Beyer H., Meckel L.: „Beitrag zum elektrostatischen Verhalten textiler Bodenbeläge“; Z. ges. Textilind. 72 (1970), 8, S. 610–617
 2) Abke F., Satlow G.: „Prüfverfahren zur Bestimmung des elektrostatischen Verhaltens textiler Fußbodenbeläge“; Z. ges. Textilind. 72 (1970), 8, S. 618–621

3) Mayer F.: „Anforderungen und Möglichkeiten der Teppichflor-Ausrüstung“; Textilveredlung 5 (1970), 4, S. 178–291
 4) Wegener W., Topf W.: „Die elektrostatische Aufladung von textilen Fußbodenbelägen, ihre Messung und Beseitigung“; Chemiefasern 20 (1970), S. 300–306

Diskussion

Köb: Das war ein kleiner Auszug aus den Schwierigkeiten, die sich ergeben, wenn man ein sonst so einfach aussehendes Sachgebiet exakt erfassen will.

Ich möchte allerdings nur eine Frage der Diskussion vorausschicken: Sie haben nicht erwähnt, welches Klima Sie vorgesehen hatten – was halten Sie dabei für richtig? Wahrscheinlich ist die Prüfung von synthetischen Fasern nicht so sehr von der Feuchtigkeit abhängig wie beispielsweise die von Viskose.

Oxé: Ich habe das Prüfklima nicht im besonderen erwähnt, da ich als bekannt voraussetzte, daß ein Klima von 30 Prozent Luftfeuchtigkeit bei 22° C das geeignete Prüfklima darstellt. Wir führten zu unserer Orientierung Messungen in den Alpen in 2000 m Höhe durch und ermittelten eine Feuchtigkeit von ca. 20 Prozent. Diese relative Luftfeuchtigkeit scheint mir als Prüfklima doch etwas zu extrem, denn normalerweise sind in den Gebieten, wo die Teppiche eingesetzt werden, die Verhältnisse eher den 30 Prozent Luftfeuchtigkeit angepaßt.

Köb: Um von Standardwerten ausgehen zu können, legten Sie eine Metallplatte unter den Teppich. Kann man eine Ableitung nach unten – selbstverständlich vorausgesetzt, daß der Teppich diese Ableitung nach unten bietet – als eine der Praxis angepaßte Situation auffassen? Oder müßte man hier schon sagen, eine Metallplatte unter dem Teppich ist zwar eine gute Standardvoraussetzung für die Messung an Teppichen, entspricht aber nicht den Verhältnissen der Praxis, wo der Teppich auf einer Asphalt- oder auf einer Holzunterlage liegt.

Oxé: Selbstverständlich gibt es Ausnahmen. Im großen und ganzen haben wir aber festgestellt, daß es keine Rolle spielt, ob Sie eine Asphalt- oder eine Metallplatte unter den Teppich legen. Sie haben praktisch immer das gleiche Potential. Wenn wir uns aber hier bemühten, die Zusammenhänge physikalisch zu erklären, so war ein exakter Gegenpol zu schaffen.

Köb: Also, es ist kein Schritt gegen die Praxis.

Meckel: Wir haben auch eine ganze Menge von Messungen an Teppichen mit den verschiedensten Unterlagen gemacht. Verschiedene Leitfähigkeiten in den Unterlagen spielen im allgemeinen keine große Rolle, es sei denn, Sie haben einen sehr gut ableitenden Teppich, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Unterlage liegt, oder Sie haben ein ganz stark isolierendes Material als Unterlage. In diesen ganz seltenen Fällen kann das von Einfluß sein. Ich hätte aber noch eine weitere große Bitte: Würden Sie bitte vorführen, wie Ihr Schlurfschritt aussieht?

Oxé: Das ist ja immer ein großes Problem.

Meckel: Dieser Schritt, mit dem Sie die letzten Kurven erhalten haben.

Oxé: Unter „Normalschritt“ verstehen wir ein Gehen, bei dem man sich bemüht, die Schuhe möglichst wenig über die Oberfläche des Teppichs zu ziehen. Unter „Schlurfschritt“ verstehe ich, wenn die Person richtig über den Teppich schlurft.

Meckel: Könnten Sie, bitte, einmal konkret vorführen, wie Sie diese Messung gemacht haben? Können Sie ein paar solcher Schritte vorzeigen?

Oxé: Ganz konkret würde man also so gehen. Es ist allerdings darauf zu achten, daß die Teppichproben immer in einer Größe von mindestens 2 m² vorliegen. Beim Gehen auf einem kleinen Stück müßte man ja ganz extrem mit den Schuhen reiben, und diese Verhältnisse wären dann absolut wirklichkeitsfremd.

Meckel: Es ist also ein ganz großer Unterschied in der Art der Schlurfschritte, und darum können Sie nicht allgemein von Schlurfschritten reden und von praxisfremden Ergebnissen! Sie pendeln zum Beispiel bei Ihrem Schlurfschritt mit dem Bein! Man kann aber einen Schlurfschritt auch so durchführen – und so haben wir es bei allen Prüfungen gemacht –, daß man nur „schleicht“. In dem Moment, wo Sie aber immer wieder die Ladungen trennen, bekommen Sie auch immer wieder andere Ergebnisse! Wir haben zum Beispiel festgestellt, daß die Resultate bei den Schlurfschritten, so durchgeführt, gegenüber den bei Gehschritten nicht stark verschieden sind, sondern nur den Vorteil zeigen, daß die Streuung bei vielen der Testpersonen wesentlich geringer ist. Sie hatten ferner auf den Gummieinfluß hingewiesen und gesagt, daß natürlich bei jeder Gummiart die Verhältnisse anders liegen. Sie wissen aus unseren Diskussionen, daß wir einen Gummi mit einer ganz anderen Leitfähigkeit verwenden als Sie. Ich möchte nun aber nur auf eines hinweisen: Die Tabelle, die Sie gezeigt haben, die scheint doch nur für Polyamidteppiche zu gelten oder für mit Tinorex® ausgerüstete Polyamidteppiche. Oder gilt diese Tabelle auch für solche aus Polypropylen, aus antistatischen Polyamidfasern, aus Stahlfaserbeimischungen usw.? Wie sehen Sie die Dinge?

Oxé: Selbstverständlich, Herr Professor Meckel, stimme ich mit Ihnen überein, daß der Schlurfschritt auf gar keinen Fall klar definiert ist. Ich glaube, daß man das gar nicht kann. Man hat hier eben Menschen zur Hand, und daher wird der Schlurfschritt von Mal zu Mal variieren. Sie haben ja auch festgestellt, daß zwischen Normalschritt und Schlurfschritt ein Unterschied herrscht, und diesen Unterschied wollten wir hier aufzeigen.

Meckel: Meine Frage bezog sich ausschließlich auf diese Tabelle. Gilt diese Tabelle nur für einen bestimmten Teppich, also einen aus Polyamid beispielsweise, oder für alle Teppiche, die wir heute auf dem Markt finden?

Oxé: Das, was ich gezeigt habe, hat allgemeine Gültigkeit, obgleich ich sagen will, daß sich diese Arbeiten vorwiegend auf Polyamidteppiche beziehen. Ich möchte aber nicht so verstanden sein, daß bei einer anderen Teppichart, beispielsweise mit einer Stahlfaserzumischung oder aus einer Faser Mischung, die Art der Widerstandsmessung dann nicht mehr möglich ist. Die Höhe der Aufladung bezieht sich auf den Polyamidteppich.

Thale: Könnten Sie erklären, warum der Widerstand von der Spannung im Teppich abhängt?

Oxé: Ein Ohmscher Widerstand ist ein fester Begriff. Hier liegt aber ein System aus Mensch/Teppich/Masse vor, in das eine gewisse Feldstärkeentladung mit hineinspielt. – Das ist die einfachste Erklärung.

Methoden zur rationellen Färbung von Polyestertextilien unter besonderer Berücksichtigung charakteristischer Faser- und Farbstoffdaten

Dr. Wolfhard Beckmann, H. Hamacher-Brieden, H. J. Leckebusch, H. D. Wiegner

Farbenfabriken Bayer AG, Sparte Farben/Anwendungstechnische Abt., Leverkusen-Bayerwerk

Um „optimal“ zu färben, das heißt möglichst wirtschaftlich hinsichtlich Färbezeit und Kosten für Farbstoffe, Hilfsmittel, Energie sowie mit stets gleicher Sicherheit und Reproduzierbarkeit, muß der Färber die richtige Wahl beeinflussbarer Größen, zum Beispiel der Farbstoffe, der Temperaturführung sowie der Zusätze an Carrier oder Egalisiermittel, treffen. Dabei sind bestimmte, aus dem Färbemechanismus ableitbare Regeln sowie spezielle färbekinetische Eigenschaften von Färbegut und Farbstoffen möglichst quantitativ zu berücksichtigen.

Die Regeln betreffen die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Färbegeschwindigkeit, den Zusammenhang zwischen Egalität, Aufziehggeschwindigkeit und Flottenzirkulation sowie das Kombinationsverhalten der Farbstoffe.

Die färbekinetischen Eigenschaften werden durch geeignete Konstanten beschrieben:

- die Anfärbegeschwindigkeit für Fasern,
- die Fasersummenzahl S_F zusätzlich für kationisch färbbare Typen,
- die Standardfärbezeiten oder Diffusionskoeffizienten, Affinitätszahlen und eventuelle Kombinationskennzahlen für Farbstoffe.

Mit einer geeigneten Rechenmethode werden aus diesen Informationen sowie aus gewissen Vereinfachungen für jede Färbung die nach Farbton, Farbtiefe, Material und Färbeapparat günstigsten Färbebedingungen festgestellt.

1. EINLEITUNG

Rationelles Färben bedeutet, auf der Basis berechenbarer Zusammenhänge so zu färben, daß optimale Ergebnisse erwartet werden können. Hierzu dienen Methoden zur Berechnung der jeweils günstigsten Färbebedingungen hinsichtlich Temperaturverlauf, Zusätzen an Hilfsmitteln, Farbstoffauswahl, aber auch Vorschläge zur Verbesserung von apparativen Bedingungen.

Grundlagen für solche Berechnungsmethoden und Vorschläge sind die aus der Erfahrung und aus dem Färbemechanismus folgenden Gesetzmäßigkeiten sowie eine möglichst genaue Kenntnis von Faser-, Farbstoff- und Apparateigenschaften. Meist vereinfacht und schematisiert man diese Grundlagen zur Anwendung so stark, daß kaum noch zu erkennen ist, welche Annahmen bzw. Vernachlässigungen in einer Methode stecken. Dies mag notwendig sein, um den Normalfall rasch und sicher zu beherrschen, birgt jedoch Fehlerquellen und Schwierigkeiten, vor allem bei von der Methode nicht vorgesehenen Variationen (z. B. des Färbegutes), bei speziellen Vereinfachungen und bei der Suche nach der Ursache eventueller Fehlfärbungen.

Zu einer rationellen Färbemethode gehören daher nicht nur Vorschriften über den Rechengang und die Steuerung der Färbeapparate, sondern auch Erläuterungen der Voraussetzungen, auf denen die Methode beruht.

In dieser Arbeit werden die Prinzipien solcher Methoden zur Färbung von Textilien aus Polyester unter Berücksichtigung dieses Punktes besprochen und die Resolin®-S-Methode als spezielles Beispiel erläutert.

2. ZIELE RATIONELLER FÄRBEMETHODEN

Allgemeine Rezepte, wie sie in Musterkarten zu finden sind, führen hinsichtlich des Färbeverlaufs zu folgenden Nachteilen:

- große und nicht vorhersehbare Variation der Färbezeit,
- Totzeit vor Beginn des Aufziehens – Gefahr für Flottenstabilität,
- unkontrollierte Färbegeschwindigkeit; zu rasch, daher Anfangsunegalität – Egalisierzeit nötig – oder zu langsam – verlängerte Baderschöpfungszeit,
- Unklarheit über Auswahl kombinierbarer Farbstoffe,
- Unklarheit über Dosierung von Hilfsmitteln.

Der Grund für diese Nachteile ist die starke Abhängigkeit des Färbeverlaufs von stets wechselnden auftragsspezifischen Größen,

In order to dye at "optimum conditions", i. e. most economically as to time, cost of dyes, auxiliary media, utilities and with uniform reliability and reproducibility, the dye-expert must choose the right dyes, temperatures and additions of carriers or auxiliaries. Certain rules to be deduced from the dyeing mechanism and special dye-kinetic properties of the material to be dyed and the dye stuffs must be taken into account quantitatively.

The rules concern the way the dye-rate depends on concentration and temperature, the relation between levelness and rate of absorption and liquor-circulation and the combination performance of dyes.

The dye-kinetic properties are described by suitable constants:

- the dyeing rate of fibres,
- the fibre-number S_F separately for cationic dyeable types,
- the standard dye times or diffusion coefficients and combination-characteristics of dyes.

By an appropriate calculating method the most favourable dyeing-conditions for each dyeing process according to colour-shade, colour-depth, material and dyeing apparatus are determined from this information and from certain simplifications.

ßen, wie Farbtiefe und -nuance, Färbegut und Eigenschaften der Färbeapparate.

Es ist das Ziel der hier besprochenen Methoden, diese Nachteile zu vermeiden, und zwar durch

- eine den jeweiligen auftragsspezifischen Größen angemessene optimale Wahl der vom Färber einstellbaren Bedingungen hinsichtlich
- Farbstoffauswahl,
- Temperaturführung,
- Carrierzusatz und
- Färbezeit bei Maximaltemperatur.

Diese Wahl wird getroffen durch angenähert quantitative Berücksichtigung aller für den Färbeverlauf wichtigen Gesetzmäßigkeiten und Materialeigenschaften.

3. GRUNDLAGEN

3.1 Annahmen

Die Grundlagen für diese Berücksichtigung sind größtenteils schon früher beschrieben^{1,2} und werden insoweit nur kurz, wo neuere Entwicklungen vorliegen, ausführlicher behandelt. Sie bestehen im wesentlichen in sinnvollen, das heißt hier einfach auswertbaren und hinreichend genauen Annahmen über die wirksamen Zusammenhänge. Bei der Resolin®-S-Methode handelt es sich um folgende:

- a) Dispersionsfarbstoffe ziehen auf Polyester nach einem Lösungsmechanismus auf, bei dem die Diffusion in der Faser geschwindigkeitsbestimmend ist; die Diffusionsgesetze gelten mit temperaturabhängigem, sonst annähernd konstantem Diffusionskoeffizienten.
- b) Das Färbegleichgewicht kann formal durch ein Verteilungsgleichgewicht beschrieben werden, der Verteilungskoeffizient hängt jedoch bei vielen Farbstoffen von den Bedingungen (Farbstoffangebot, Hilfsmittel, Färbezeit, Temperaturverlauf) ab.
- c) Chemisch verschiedene Farbstoffe ziehen unabhängig voneinander auf. Eine gegenseitige Beeinflussung der Farbstoffe (Carrierwirkung, Wechselwirkung der Dispergiersysteme, Konkurrenz um Plätze auf der Faser, Mischkristalle oder direkte molekulare Wechselwirkung) wird vernachlässigt, weil sie nicht berechenbar erschien und sich glücklicherweise als gering erwies.

- d) Die Farbstoffe ziehen bei geringerem Angebot rascher aus; die Farbstoffkonzentration auf der Faseroberfläche (mitbestimmend für die Färbegeschwindigkeit) wächst für die meisten Farbstoffe langsamer als proportional zum Angebot. (Carbonell¹ nimmt sogar eine konstante Oberflächenkonzentration an, vgl. hierzu 3.2.)
- e) Die Färbegeschwindigkeit wächst bei steigender Temperatur für alle Farbstoffe und Polyesterfasern mit der gleichen Aktivierungsenergie (ca. 45 kcal/Mol) an, das bedeutet bei einem Temperaturanstieg von 5° C eine Verdoppelung. Bei kationisch anfärbbarem PES liegen die entsprechenden Werte bei ca. 28 kcal/mol, und die Färbegeschwindigkeitsverdoppelung tritt bei einem Temperaturanstieg um 8° C ein.
Der Einfluß der Temperatur auf das Färbegleichgewicht wird vernachlässigt.
- f) Die Unterschiede in der Farbstoffaufnahme der verschiedenen PES-Materialien werden durch eine Faserkonstante, die Anfärbegeschwindigkeit V , beschrieben (vgl. hierzu 3.3, auch in bezug auf kationisch färbbares PES).
- g) Die Wirkung von Carriern auf die Färbegeschwindigkeit wird durch einen Beschleunigungsfaktor a beschrieben^{2, 3}, der vom Carriertyp und der eingesetzten Menge abhängt. Es ist

$$a = \frac{\text{Färbegeschwindigkeit mit Carrier,}}{\text{Färbegeschwindigkeit ohne Carrier,}}$$

gemessen im ansteigenden Teil der Aufziehkurven.

Eine ebenfalls vorhandene Abhängigkeit des a von der Temperatur und vom Material³ wird vernachlässigt.

- h) Die Färbung darf auch nach Baderschöpfung erst nach einer gewissen Durchfärbezeit t_D beendet werden, die zur Stabilisierung des Farbtons und der Echtheit dient; t_D hängt vom Farbstofftyp, der Faser und der maximalen Färbetemperatur ab (vgl. 3.4).
- i) Die Färbung wird von Anfang an egal, wenn die Flottenzirkulation (oder der Warenumlauf) rasch genug im Verhältnis zur Aufziehggeschwindigkeit des Farbstoffs erfolgt (vgl. 3.5).
- j) Die Farbstoffdispersionen sind während der Totzeiten vor Beginn des raschen Aufziehens besonders empfindlich.

Bei der von Sandoz vorgeschlagenen Methode⁴ werden die Annahmen d) und e) durch farbstoffspezifische, für eine starre, praxisnahe Heizvorschrift auf Standardmaterial gemessene Adsorptionskurven ersetzt, von denen angenommen wird, daß sie bis nahe an die jeweilige Baderschöpfung heran vom Farbstoffangebot unabhängig sind. Zur Berücksichtigung von Material und Carrier müssen dann anstelle der Annahmen f) und g) Korrekturen an den Kurven gemacht oder überhaupt andere Kurven benutzt werden.

3.2 Berücksichtigung von Farbstoffeigenschaften

Wichtig ist die Abhängigkeit der Färbegeschwindigkeit von der angebotenen Farbstoffmenge. Nach der Theorie² sollte darüber das Produkt

$$\text{Verteilungskoeffizient} \cdot \sqrt{\text{Diffusionskoeffizient}}$$

entscheiden, und man könnte die Farbstoffe danach einteilen. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch, weil der Verteilungskoeffizient in vielen Fällen nicht konstant ist. Es hat sich bei unseren Untersuchungen gezeigt, daß in Darstellungen der Färbegeschwindigkeit v (% vom Angebot je Minute) gegen das Angebot A für verschiedene Farbstoffe Überschneidungen auftreten, so daß sich die Farbstoffe diesbezüglich nicht streng nach nur einem Parameter ordnen lassen. Tut man dies zur Vereinfachung dennoch – wie bei der Resolin®-S-Methode, so sind in einigen Fällen Ungenauigkeiten in Kauf zu nehmen; man kann die Anordnung jedoch so vornehmen, daß diese Ungenauigkeiten nicht zu Unsicherheit, sondern nur zu einem gewissen Zeitverlust führen (Sicherheit vor Schnelligkeit, vgl. auch 3.4).

3.3 Berücksichtigung von Fasereigenschaften

Da die Aufnahmefähigkeit im Gleichgewicht für die meisten PES-Typen relativ hoch ist, interessiert in erster Linie die Ge-

schwindigkeit der Farbstoffaufnahme; diesbezüglich bestehen große Unterschiede. Wir haben festgestellt², daß man für jedes PES-Material eine von Farbstoffart, -konzentration und Temperatur (95–130° C) näherungsweise unabhängige Größe, die Anfärbegeschwindigkeit V , bestimmen kann, die dann als Basis für die Berücksichtigung der Materialeigenschaften dient. V ist ein Relativwert, proportional der in der Anfangsphase der Färbung (während der ersten 10 bis 30 Minuten) von der Faser aufgenommenen Farbstoffmenge je Zeiteinheit. Ein Faktor 2 in V bedeutet also cet. par. eine Verdoppelung der Aufziehggeschwindigkeit und entspricht daher gemäß Voraussetzung e) einer Temperaturdifferenz von 5° C. Dies wird hier ausgenutzt.

Eine entsprechende Konstante wurde auch für Acrylfasern vorgeschlagen⁵. Während jedoch bei Acrylfasern für Handelsmarken (z. B. für Dralon® HB oder Orlon® 75) stets mit dem gleichen V gerechnet werden kann – für verschiedene Titer treten entsprechende, aber praktisch unbedeutende Abweichungen auf –, ist bei PES-Handelsmarken mit großen Variationen in V zu rechnen, da V von den einzelnen Stufen der Vorbehandlung – Texturierung, Fixierung, Verstreckung – stark abhängt. V ist daher in der Färberei für jedes neue Material zu bestimmen, Literaturwerte sollten nicht verwendet werden. Kationisch färbbare Polyester haben normalerweise eine relativ hohe Anfärbegeschwindigkeit (bis zu $V = 8$); außerdem ist für sie ein Sättigungswert analog dem für Acrylfasern zu berücksichtigen⁶.

3.4 Notwendige Färbezeit bei Maximaltemperatur

Bei nicht oder wenig mattierten PES-Fasern erscheint eine Einzelfaser-Ringfärbung heller als eine durchgefärbte Faser mit der gleichen Menge aufgenommenen Farbstoffs. Dies läßt sich theoretisch als Folge ungleichmäßiger Farbstoffverteilung ableiten⁷ und praktisch leicht zeigen, wenn man eine Ringfärbung durch Thermosolieren in eine Durchfärbung umwandelt^{1, 8}. Die Farbtiefenunterschiede können bis zu 30% betragen. Außerdem sind manche Echtheiten bei starker Ringfärbung schlechter^{1, 8, 9}.

Ringfärbungen sind daher schlecht reproduzierbar – besonders dann, wenn nicht alle Farbstoffkomponenten gleichmäßig ringgefärbt sind (Nuancenänderung, besonders ausgeprägt bei kationischen Färbungen von PES⁴) – und oft unecht. Wir haben die Frage untersucht, wie lange man bei Maximaltemperatur färben muß, um eine hinreichend gute Durchfärbung zu erhalten. Es stellte sich heraus, daß die Durchfärbezeiten ungefähr wie aus den Annahmen e), f) und g) von Temperatur, Material und Carriermenge, ferner vom Diffusionskoeffizienten des Farbstoffs (auch von Schönplüg⁹ gefunden), aber kaum von der Farbstoffkonzentration abhängen. Bei 125° betragen die Zeiten 10 bis 90 Minuten.

3.5 Berücksichtigung von Apparateigenschaften

Apparativ bedingte Unegalität als Folge von Temperatur- oder Konzentrationsschwankungen hängen mit Größe und Gleichmäßigkeit der Umlaufgeschwindigkeit der Flotte bzw. Ware zusammen. So soll bei Kreuzspulfärbeapparaten die bei einem Flottenumlauf aufziehende Farbstoffmenge nicht mehr als ca. 2% vom Angebot betragen¹. Die Umlaufgeschwindigkeit bestimmt die maximal zu empfehlende Aufziehggeschwindigkeit und damit auch die Mindestzeit für die Baderschöpfung. Bei den in Tabelle 1 angegebenen Werten ist zu beachten, daß bei Ungleichmäßigkeiten in der Strömung, beispielsweise wegen Wickeldichteunterschieden der Spulen, die niedrigsten Um-

Tabelle 1: Maximal zu empfehlende Aufziehggeschwindigkeiten v_{\max} und daraus ableitbare Mindest-Baderschöpfungszeiten t_E als Funktion der Umlaufgeschwindigkeit U

U (min ⁻¹)	1	2	4	8
v_{\max} (% min)	2	4	8	16
t_E (min)	70*	55*	33*	16**
* enthält je 10 sec Anlauf- und Auslaufzeit				
** enthält je 5 sec Anlauf- und Auslaufzeit				

laufgeschwindigkeiten und nicht deren Durchschnittswerte gelten (vgl. 3.6). Wo die Umlaufgeschwindigkeit nicht eindeutig erfaßbar ist, zum Beispiel bei Haspelkufen, aber auch bei Jets, muß aus Praxisfärbungen abgeleitet werden, wie hoch die maximale Aufziehgeschwindigkeit oder die Mindestbaderschöpfungszeit ohne die Gefahr der Uegalität sein kann. Die danach zu empfehlende Aufziehgeschwindigkeit wird durch entsprechende Temperaturführung und Carrierdosierung eingestellt; geeignet ist eine danach gewählte konstante Heizgeschwindigkeit in einem jeweils berechneten Temperaturintervall (Resolin®-S-Methode⁴).

3.6 Weitere Bemerkungen zu Färbeapparaten

In Kreuzspulapparaten kann man die Innen-Außen-Uegalität infolge zu geringer Zirkulationsgeschwindigkeit (oder zu großer Aufziehgeschwindigkeit) unter Umständen wesentlich verringern, wenn man die Strömungsrichtung nach jedem kompletten Umlauf wechselt (Gaston Country Rapid Reversal System¹⁰). Die Ruhezeit der Flotten sollte jedoch im Verhältnis zur Strömungszeit kurz, die Temperaturdifferenzen in beiden Strömungsrichtungen gering (Wärmeaustauscher nicht zu dicht an der Ware) und die Strömungswiderstände der Spulen gleichmäßig sein.

Über die Zusammenhänge zwischen Strömungsgeschwindigkeit Q, Druckdifferenz P und den Spulendaten gibt die Darcy'sche Gleichung Auskunft:

$$\frac{Q}{P} = \frac{2 \pi h \sigma}{\eta e_{lg} \frac{r_a}{r_i}} = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Dabei bedeuten h, r_a, r_i Höhe und Radien der Spule, η die Viskosität der Flotte und σ die spezifische Durchlässigkeit der Spulenwicklung. R ist der Strömungswiderstand.

Die Forderung nach hoher Strömungsgeschwindigkeit Q bei nicht zu hoher Druckdifferenz – sonst Schädigung der Spulen, Kanalbildung – bedeutet hohe Werte von Q/P, also insbesondere eine möglichst große spezifische Durchlässigkeit σ und ein möglichst kleines Verhältnis von Außen- zu Innenradius der Spulen.

σ ist eine Funktion des Verhältnisses ρ = $\frac{\text{Wickeldichte}}{\text{Garndichte}}$ aus der sich der Einfluß von Wickeldichteunterschieden auf die Strömungsgeschwindigkeit abschätzen läßt. Tabelle 2 zeigt Zahlenbeispiele, bei denen Q ~ σ angenommen wurde, also konstante Spulendimensionen. Es zeigt sich: Je dichter die Wickel, desto stärker wirken sich Unterschiede aus. Wickeldichteunterschiede sollten so klein wie möglich sein.

Tabelle 2: Einfluß einer Schwankung der Wickeldichte um - 10% auf die Strömungsgeschwindigkeit Q als Funktion des Verhältnisses ρ = Wickeldichte/Garndichte

ρ	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Δ Q (%)	+ 28	+ 40	+ 50	+ 66	+ 90

Das Verhältnis der Spulendimensionen ist besonders bei kleinen Innenradien wichtig, die sich sehr ungünstig auf den Strömungswiderstand auswirken. Eine Spule mit r_i = 30 mm und r_a = 162 mm hat nur 72% des Strömungswiderstandes einer Spule mit r_i = 15 mm und r_a = 160 mm*; die Gewichte sind bei gleicher Wickeldichte gleich, die Außendimensionen nur wenig verschieden. Die Innenradien der Spulen sollten also möglichst groß sein.

Ein Färbeapparat für rationelles Färben von PES sollte möglichst auch noch folgende Forderungen erfüllen:

- Regelung von Temperatur und Heizgeschwindigkeit auf ± 1° C nach wählbaren Programmen,
- Ventile mit Proportionalregelung,
- hohe Maximaltemperatur (mindestens 130° C),

* ableitbar aus der Gleichung von Kosceny-Carman: $\sigma \sim \frac{(1-\rho)^3}{\rho^2}$

- Möglichkeit rascher Farbstoffzugabe, auch bei hoher Temperatur,
- Möglichkeit, die Flotte bei Maximaltemperatur oder knapp darunter abzulassen.

Damit vermeidet man Schwierigkeiten mit Obligomeren und macht in vielen Fällen eine reduktive Nachreinigung überflüssig; außerdem wird Zeit und, wenn geeignete Wärmeaustauscher und Ansatzbehälter vorhanden sind, auch Energie gespart.

4. BERECHNUNG OPTIMALER BEDINGUNGEN NACH DER RESOLIN®-S-METHODE

4.1 Rechengang

Alle Resolin®-Farbstoffe sind einer der vier Gruppen A, B, C, D zugeordnet (Tab. 3). Farbstoffe einer Gruppe zeigen etwa dieselbe Abhängigkeit der Färbegeschwindigkeit von der eingesetzten Farbstoffmenge (vgl. 3.2). Farbstoffe der Gruppe A ziehen bei gleicher Konzentration am schnellsten.

Tabelle 3: Gruppeneinteilung der Resolin®-Farbstoffe

Gruppe A	Resolingelb 5R Resolinorange 5R Resolinblau GRL
Gruppe B	Resolingelb 5GS Resolingelb NL Resolingelb RL Resolinorange 3GL Resolinorange RL Resolinscharlach 3GL Resolinrot FGGL Resolinrot FB Resolinblau FBL Resolindunkelblau BL Resolindunkelblau NL Resolinschwarz WL
Gruppe C	Resolinbrillantgelb 7GL Resolingelb GL Resolingelb 3GL Resolingelbbraun GLS Resolinscharlach RR Resolinbrillantrot BS Resolinrot RL Resolinrot BRL Resolinrot BBL Resolinrot BL Resolinrubin BL Resolinblau RRL Resolinblau FR Resolinblau BSL Resolinbrillantblau GL Resolinschwarz SL
Gruppe D	Resolingelb GRL Resolinbraun RRL Resolinbrillantrot BLS Resolinrotviolett FBL Resolinrotviolett BBL Resolinviolett RL Resolinblau BBL Resolinblau GGGL Resolinmarineblau GLS Resolinschwarz TLS

Für die Farbstoffe in jeder Gruppe wurde die Standardtemperatur T_{STAND} als Funktion des Farbstoffangebots A bestimmt (Tab. 4). T_{STAND} ist die Temperatur, bei der auf eine Faser mit V = 1 (s. 3.3) während der ersten 20 Minuten Färbezeit durchschnittlich 1% von A je Minute aufziehen.

Zur Berechnung geht man wie folgt vor:

- Man ermittelt wie üblich aus geeignet erscheinenden Farbstoffen eine Kombination, die den gewünschten Farbton ungefähr trifft.

Tabelle 4: Standardtemperatur T_{STAND} für das Färben von Polyester in °C

Farbstoff in %	Gruppe A	B	C	D
0,1	75	79	83	86
0,15	77	81	85	88
0,2	78	82	86	90
0,25	79	83	87	91
0,3	80	84	88	92
0,4	82	86	90	94
0,5	83	88	92	95
0,6	84	89	93	97
0,8	86	91	94	98
1,0	88	92	96	100
1,2	89	93	97	101
1,5	91	95	99	103
2,0	93	97	101	105
2,5	94	99	103	107
3,0	96	100	104	108
3,5	97	101	105	109
4,0	98	102	106	111
5,0	100	104	108	112
6,0	101	106	110	114
7,0	102	107	112	116
8,0	104	108	113	118
10,0	106	110	115	120
12,0	108	112	117	122
15,0	110	115	120	125

- Für jeden Farbstoff dieser Kombination bestimmt man die Gruppe und danach unter Berücksichtigung der erforderlichen Menge des einzelnen Farbstoffs die Werte für T_{STAND} (Tab. 3 und 4).

- Farbstoffe, die mit weniger als 10% vom Gesamtfarbstoffangebot eingesetzt sind, werden nur dann berücksichtigt, wenn ihre Nuance wesentlich von der anderer in größeren Mengen vorhandener Farbstoffe und vom gewünschten Farbton abweicht. (So wird z. B. eine kleine Menge Gelb X neben einer großen Menge Gelb Y nicht berücksichtigt, ebensowenig wie eine kleine Menge Grün X in einem Grünton aus Blau und Gelb.)

- T_{STAND} ist die Basis zur Berechnung der Start-Temperatur T_{START} und der Endtemperatur T_{END} des Aufziehbereichs (s. u.).

- Ergeben sich für die Einzelfarbstoffe der Kombination verschiedene Werte von T_{STAND}, so gilt deren niedrigster T_{STAND} (min) als Basis zur Berechnung von T_{START}, deren höchster T_{STAND} (max) als Basis zur Berechnung von T_{END}, Farbstoffe mit niedrigerem T_{STAND} ziehen in der Kombination vor.

T_{START} und T_{END} werden wie folgt berechnet:

$$T_{START} = T_{STAND} (min) + \Delta T_{FASER} - \Delta T_{CARR} \quad (2)$$

$$T_{END} = T_{STAND} (max) + \Delta T_{FASER} - \Delta T_{CARR} + 25^\circ C, \quad (3)$$

wobei ΔT_{FASER} eine aus Tabelle 5 abzulesende Korrektur für Fasern mit einer Anfärbegeschwindigkeit $V = 1$ ist und ΔT_{CARR} eine Korrektur, die bei Einsatz von Carriern gilt (s. u.)

Wird eine Faser mit $V = 1$ ohne Carrier gefärbt, so ist nach (2) T_{STAND} = T_{START} (vgl. Beispiel 1).

Haben alle Farbstoffe der Kombination gleiche Werte von T_{STAND}, so ist

$$T_{END} = T_{START} + 25^\circ C$$

Der Aufziehbereich der Farbstoffe liegt zwischen T_{START} und T_{END}; er umfaßt bei nicht zu rascher Heizung eine Spanne von 20 bis 25° C.

Tabelle 5: Temperaturkorrektur ΔT_{FASER} für Polyesterfasern mit unterschiedlicher Anfärbegeschwindigkeit V

V =	0,25	0,37	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	6	8
ΔT_{FASER}	+ 10	+ 7,5	+ 5	+ 2,5	0	- 2,5	- 5	- 7,5	- 10	- 12,5	- 15° C

Tabelle 6: Aufheizgeschwindigkeiten $\Delta T / \Delta t$

Zirkulationsapparate

U =	1	2	3	4/min	HT-Haspelkufe	Jet	HT-Paddel
$\Delta T / \Delta t =$	0,25-0,5	0,5-1	0,75-1,5	1-2	0,5-1	1-3	0,5-1° C/min

Tabelle 7: Färbezeit bei Maximaltemperatur T_{MAX} in Abhängigkeit der Farbstoffgruppe, Anfärbegeschwindigkeit V und Maximaltemperatur T_{MAX}

Anfärbegeschwindigkeit V	Färbezeit in Minuten bei											
	120° C Gruppe			125° C Gruppe			130° C Gruppe			135° C Gruppe		
	A	B+C	D	A	B+C	D	A	B+C	D	A	B+C	D
0,25	120	240	480	60	120	240	30	60	120	15	30	60
0,5	60	120	240	30	60	120	15	30	60	10	15	30
1	30	60	120	15	30	60	10	15	30	10	10	15
2	15	30	60	10	15	30	10	10	15	10	10	10
4	10	15	30	10	10	15	10	10	10	10	10	10
8	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Bei Carriereinsatz mit Beschleunigungsfaktor a = 2 sind die Zeiten zu halbieren, bei a = 4 (und höher) zu vierteln.

Eine Mindestzeit von 10 Minuten sollte jedoch nicht unterschritten werden.

Unterhalb und oberhalb des Aufziehbereichs kann die Temperatur rasch erhöht werden. Im Aufziehbereich wird sie gleichmäßig mit der aus Tabelle 6 abzulesenden günstigsten Aufheizgeschwindigkeit erhöht. Dabei spielen der Färbeapparat und das Färbegut, nicht aber Farbstoffe und Hilfsmittel eine Rolle.

Die Maximaltemperatur T_{MAX} der Färbung sollte höher oder gleich T_{END} sein. Die Färbezeit bei Maximaltemperatur dient zur Einzelfaser-Durchfärbung und ist der Tabelle 7 zu entnehmen.

Liegt T_{MAX} unterhalb T_{END} , dann sollte ein Carrier eingesetzt werden, um zu lange Färbezeiten zu vermeiden. Die notwendige Carriermenge C_{CARR} ergibt sich aus der Temperaturdifferenz

$$\Delta T_{CARR} = T_{END} - T_{MAX} \quad (4)$$

und zwar liest man aus Tabelle 8 den zu ΔT_{CARR} gehörigen Beschleunigungsfaktor a ab

Tabelle 8: Temperaturkorrektur ΔT_{CARR} für das Färben bei Hochtemperatur

Carrierbeschleunigungsfaktor a	$\Delta T_{CARRIER}$
2	5° C
3	8° C
4	10° C
6	13° C
8	15° C

und danach aus Tabelle 9 die zu a gehörige Carriermenge.

Tabelle 9: Notwendige Carriermenge zur Erzielung eines Beschleunigungsfaktors a

a	Carrier in Prozent, bezogen auf das Warengewicht			
	Levegal®PT	Levegal®D	Levegal®TBE	Levegal®OPS
2	1,0	1,0	1,5	1,5
3	1,5	1,5	2,2	2,6
4	2,2	2	3	3,7
6	3,2	3,1	4	5,8
8	4	4	5	7,5

Obige Werte gelten für ein Flottenverhältnis von 1:20. Für ein Flottenverhältnis von 1:10 kann die Carriermenge um 10% erniedrigt, für ein Flottenverhältnis von 1:40 um 10% erhöht werden.

4.2 Rechenbeispiele

- a) PES-Fasergarn, Anfärbegeschwindigkeit $V = 1$; Kreuzspulfärbeapparat, Umlaufgeschwindigkeit $U = 2$ /min
Maximale Färbetemperatur $T_{MAX} = 130^\circ C$

Farbstoffe	Gruppe	T_{STAND}	ΔT_{FASER}	ΔT_{CARR}	T_{START}
0,5 % Resolingelb RL	B	88°	0	0	88°
0,35% Resolinrot FB	B	85°	0	0	85°
0,1 % Resolinblau FBL	B	79°	0	0	79°

Starttemperatur (2) $T_{START} (min) = 79^\circ C$
Endtemperatur (3) $T_{END} = 88^\circ + 25^\circ C = 113^\circ C$
Aufziehbereich 79 113° C
Heizgeschwindigkeit (Tab. 6) 1° C/min
Durchfärbezeit (Tab. 7) 15 min

Färbezeiten:
Farbstoffzugabe bei 79° C (oder knapp unterhalb)
von 79° auf 113° in 34 min
von 113° auf 130° in 9 min
bei 130° 15 min
58 min

* Netto-Zeiten ohne Anlauf-Auslauf-Kühlzeiten usw.

Die Farbstoffe sind in dieser Kombination nicht ideal kombinierbar, das Blau wird vor dem Gelb ziehen.

- b) Strickware aus texturiertem PES, Anfärbegeschwindigkeit $V = 0,5$, Jet-Färbemaschine
maximale Färbetemperatur $T_{MAX} = 130^\circ C$

Farbstoffe	Gruppe	T_{STAND}	ΔT_{FASER}	ΔT_{CARR}	T_{START}
3,0% Resolinorange 3 GL	B	100°	+ 5°	0	105°
1,8% Resolinrot BRL	C	100°	+ 5°	0	105°
1,0% Resolinblau BSL	C	96°	+ 5°	0	101°

Starttemperatur (2) $T_{START} (min) = 101^\circ C$
Endtemperatur (3) $T_{END} = 105^\circ + 25^\circ = 130^\circ C$
Aufziehbereich 101° 130° C
Heizgeschwindigkeit (Tab. 6) 2° C/min
Durchfärbezeit (Tab. 7) 30 min

Färbezeiten:
Farbstoffzugabe bei 101° C (oder knapp darunter)
von 101° bis 130° in 15 min
bei 130° C 30 min
45 min

Falls die Farbstoffzugabe nur bei tieferer Temperatur möglich ist, kann mit Farbstoff rasch auf 101° C geheizt werden.

- c) PES-Nähgarn, Anfärbegeschwindigkeit $V = 0,25$, Kreuzspulfärbeapparat, Umlaufgeschwindigkeit $U = 2$ /min
maximale Färbetemperatur $T_{MAX} = 130^\circ C$

Farbstoffe	Gruppe	T_{STAND}	ΔT_{FASER}	T_{START}
5% Resolinrot BRL	C	108°	+ 10°	118°
2% Resolinorange 3 GL	B	97°	+ 10°	108°

Starttemperatur (2) $T_{START} (min) = 107^\circ C$
Endtemperatur (3) $T_{END} = 118^\circ + 25^\circ = 143^\circ C$
Aufziehbereich von 107° bis 143° C

Da T_{END} oberhalb T_{MAX} liegt, sollte ein Carrier eingesetzt werden; nach (4) ist

$$T_{CARR} = T_{END} - T_{MAX} = 143^\circ - 130^\circ = 13^\circ C$$

Tabelle 5 ergibt für dieses ΔT_{CARR} einen Beschleunigungsfaktor von $a = 6$, und nach Tabelle 4 sind dafür 3,2% Levegal PT notwendig. Danach ergibt sich folgende neue Berechnung:

Farbstoffe	Gruppe	T_{STAND}	ΔT_{FASER}	$-\Delta T_{CARR}$	T_{START}
5% Resolinrot BRL	C	108°	+ 10°	-13	105° C
2% Resolinorange 3 GL	B	97°	+ 10°	-13	94° C

Starttemperatur $T_{START} (min) = 94^\circ C$
Endtemperatur (3) $T_{END} = 105^\circ + 25^\circ = 130^\circ C$
Aufziehbereich von 94 bis 130° C
Heizgeschwindigkeit (Tab. 6) 1° C/min
Durchfärbezeit (Tab. 7) 15 min

Färbezeiten: Von 94 bis 130° in 36 min
bei 130° 15 min
51 min

Die Farbstoffe sind in dieser Kombination nicht ideal kombinierbar, wie sich aus den Unterschieden in T_{START} ergibt. Da sie jedoch nuancenmäßig nicht stark differieren, ist daraus keine erhöhte Gefahr für die Egalität abzuleiten. Bei hochverstreckten Materialien ist oft a geringer als normal. Aus diesem Grund sollte die notwendige Durchfärbezeit im Labor überprüft werden.

Wenn das Garn aus Festigkeitsgründen nicht mit Carrier gefärbt werden soll, so ist eine Aufteilung der Farbstoffe zu empfehlen:

c ₁) Farbstoffe	Gruppe	T_{STAND}	ΔT_{FASER}	T_{START}
1 % Resolinrot BRL	C	96°	+ 10°	106°
1 % Resolinrot BBL	C	96°	+ 10°	106°
1 % Resolinrubin BL	C	96°	+ 10°	106°
1,5% Resolinscharlach 3 GL	B	95°	+ 10°	105°
1,5% Resolinorange 3 GL	B	95°	+ 10°	105°

Starttemperatur (2) $T_{START} = T_{STAND} (min) = 105^\circ C$
Endtemperatur (3) $T_{END} = 106^\circ + 25^\circ = 131^\circ C$
Aufziehbereich von 105 bis 131° C
Heizgeschwindigkeit (Tab. 6) 1° C/min
Durchfärbezeit (Tab. 7) 60 min

Färbezeiten:

Farbstoffzugabe möglichst bei 105° C oder knapp darunter
 von 105° auf 130° in 25 min
 bei 130° $\frac{60 \text{ min}}{85 \text{ min}}$

Die Farbstoffe sind in dieser Zusammenstellung gut kombinierbar.

4.3 Spezielle Hinweise

Anionische Dispergiermittel sind zur Verbesserung der Dispersionsstabilität zu empfehlen, die Mengen ergeben sich aus Tabelle 10; sie sind auf die Flottenmenge bezogen.

Tabelle 10: Hilfsmittelmengen für die Resolin®-S-Methode

Farbstoffmenge (%)	Dispergiermittel Avolan®RS (g/l)	Migrierhilfsmittel Levegal®HTN (%)
bis 0,3	1	1
0,3-1	1-2	0,75
1-2	1-2	0,5
2-3	2	0,25
über 3	3	0

Nichtionogene farbstoffaffine „Migrierhilfsmittel“ können in hohen Farbstoffkonzentrationen Agglomerationen begünstigen und sollten daher nur in folgenden Fällen eingesetzt werden:

- in hellen Farbtönen, speziell bei ungünstigen apparativen Bedingungen (ungleichmäßige Temperaturverteilung, langsame Flottenumwälzung), bei streifigfärbender Ware oder dichtgeschlagenen Webwaren, hochgedrehten Zwirnen, Dichteunterschieden bei Wickelkörpern (die Mengen ergeben sich aus Tabelle 10 und sind auf das Warengewicht bezogen);
- bei Farbstoffnachsätzen im HT-Bereich (s. u.).

Zur Stabilisierung des pH-Wertes sind je nach Wasser 0,5 bis 1 g/l Na-Acetat oder Monoatriumphosphat zuzusetzen. Dann wird mit Essigsäure auf pH 4,5 . . . 5 eingestellt.

Das Abkühlen vor einem Farbstoffnachsatz erhöht die Sicherheit hinsichtlich der Egalität, ist jedoch zeitraubend. Wird bis auf die für die nachzusetzende Farbstoffmenge berechnete Starttemperatur gekühlt, so ist die Egalität auch ohne Migrierhilfsmittel normalerweise gesichert, wenn anschließend entsprechend Tabelle 6 aufgeheizt wird. Kühlt man nur wenig oder setzt bei Maximaltemperatur nach, dann sollten dem Bad vor dem Nachsatz (oder bereits zu Beginn der Färbung) 0,5 bis 1 g/l Levegal® HTN zugegeben werden. Der Einfluß des Nachsatzes auf die Egalität hängt dann jedoch so stark von betriebs- und partieszpezifischen Größen ab, daß hier keine weiteren Vorschriften gegeben werden sollen.

Bei streifigfärbendem Material können die dafür bekannten Behandlungsprinzipien^{2, 11, 12} mit der Resolin®-S-Methode kombiniert werden.

5. SCHLUSSWORT

Die Resolin®-S-Methode hat sich bereits in der Praxis bewährt. Nach den „Schnellfärbemethoden“ für Acrylfasern ist damit auch für Polyester die Möglichkeit geboten, die für jede einzelne Färbepartie günstigsten Färbebedingungen auszusuchen. Auch sind die maschinentechnischen Voraussetzungen und Verbesserungsmöglichkeiten weitgehend bekannt. Wir färben nach Methoden, wie sie hier beschrieben wurden,

schneller,
sicherer und
schonender.

Literatur:

- 1) J. Carbonell, U. Lerch; Textilveredlung 4, 229 (1969)
- 2) W. Beckmann, H. Brieden; Chemiefasern 20 (7), 553 (1970)
- 3) W. Beckmann, H. Hamacher-Brieden; The Dyer and Col., im Druck, Vortrag zur AATCC Techn. Jahrestagung Boston 1971
- 4) Sandoz-Firmenschrift SB_018-70: „Zum Thema des rationellen Färbens von Polyesterfasern“
- 5) W. Beckmann; Z. ges. Textilind. 71, 603 (1969)
- 6) W. Beckmann, H. Hamacher-Brieden; Bayer-Farben-Revue 22 (im Druck)
- 7) D. A. Garrett, R. H. Peters; J. Text. Inst. 47, T 166 (1956)
- 8) R. Kuth, W. Beckmann; Vortrag Textilforschungsanstalt Krefeld, 21. 4. 1970
- 9) M. Hammoudeh, E. Schönpflug; Melliand Textilber. 52, 1063 (1971)
- 10) F. Clifford; „Gaston County Rapid Reversal Package Dyeing Technique“; Firmenschrift der Gaston County Dyeing Machine Comp. Stanley, North Carolina, USA
- 11) J. Andriessen, J. v. Soest; Textilveredlung 3, 618 (1968)
- 12) W. Beckmann, K. Langheinrich; Melliand Textilber. 51, 316 (1970)

Diskussion

Köb: Es ist Herrn Dr. Beckmann gelungen, uns hiermit ein System vorzutragen, das ein Denkmodell ist, in dem wissenschaftliche Erkenntnisse und praktische Erfahrungen gekoppelt sind, um dieses komplexe Problem in eine überschaubare Form zu bringen. Außerdem ermöglicht es, Gegebenheiten, die sich für den Carrier oder für die Faser ergeben, durch eine Maßzahl zu erfassen und dann daraus Voraussagen für einen Färbeprozess zu machen.

Wir sind uns alle einig, daß dies ein Modell ist, das uns an das Optimum heranführt, das aber in der Praxis vielleicht schon nach vier Wochen, in denen man dasselbe getan hat, davon etwas abweicht. Es ist aber sicher weitaus besser, mit $\frac{3}{4}$ -Genauigkeit vorausschauen zu können, als vollständig in der Luft zu hängen. Ansonsten könnte man immer nur dasselbe wie am Vortrag tun oder sich auf überlange Färbezeiten einstellen in der Annahme, das wäre dann richtig. In dieser Hinsicht ist die wissenschaftliche Durchdringung mit praktischen Faktoren sicher eine wertvolle Hilfe, um eine optimale Arbeit erreichen zu können.

Berger: Zu Beginn Ihres Vortrags haben Sie die Resolin® S-Methode mit anderen Schnellfärbemethoden für Polyacrylnitrilfasern verglichen. Ich glaube, daß hier für den Praktiker schon ein Unterschied besteht, da Sie bei Acrylfasern gegebene Fasersummenzahlen für die einzelnen Provenienzen haben, und daß der Lohnfärber bei der Resolin® S-Methode bereits vorher bestimmen muß, wie die Aufziehgeschwindigkeit – bedingt durch die jeweilige Fixiertemperatur bzw. den Streckungsunterschied und dgl. – der vorliegenden Faser ist.

Außerdem haben Sie für die Resolin® S-Methode ein spezielles Hilfsmittel auf den Markt gebracht bzw. in anderen Veröffentlichungen erwähnt, wovon hier nicht die Rede war. Wurde dieses Hilfsmittel speziell für dieses Verfahren ausgearbeitet, um einen einheitlichen Wert zu bekommen, weil Sie wissen, daß verschiedene Färbereihilfsmittel auf die Aufziehgeschwindigkeit gewisse Einflüsse haben?

Beckmann: Zu der ersten Frage möchte ich sagen: Sie haben vollkommen recht, daß die Schwankungen bei den Färbegeschwindigkeiten von Polyesterfasern so groß sind, daß eine Bestimmung von Partie zu Partie in der Färberei notwendig erscheint und zumindest häufiger sein müßte als bei Acryl. Wir haben aber eine relativ einfache und sichere Methode dafür, und die würde zu einem solchen Verfahren gehören.

Das Hilfsmittel, das wir im Zusammenhang mit dieser Methode anbieten, ist nicht wesentlich in dem Sinn, daß es ohne dieses Hilfsmittel nicht ginge. Es handelt sich hier um ein Dispergierhilfsmittel. Jeder Färber setzt Dispergierhilfsmittel zu. Es handelt sich hier um ein anionisches Hilfsmittel. Es hat einen relativ geringen Einfluß auf die Färbegeschwindigkeit, und wenn Sie lieber mit einem anderen Mittel färben wollen, dann können Sie das tun.

Van der Smissen: Wenn die Optimierungsbedingungen am besten erfüllt sind, dann ist die Bedingung für ein egaltes Färben gegeben, und man könnte damit auch die Färbezeiten verkürzen. Soweit das Material in den Affinitätseigenschaften egal ist, wäre das auch möglich. Wenn Sie aber nun dem Färber ein Material vorlegen, das nicht absolut gleich ist – und wir haben gestern im Vortrag von Herrn Professor Valk gehört, wieviele Temperatureinflüsse die Affinität des Materials beeinflussen können, das heißt, wenn materialbedingte Unterschiede vorhanden sind –, sollten wir dann auf die Migrationszeiten lieber nicht verzichten?

Beckmann: Natürlich nicht. Eine solche Methode kann Unterschiede im Material nicht ausgleichen. Wenn solche vorliegen, dann müssen Sie eben andere Maßnahmen ergreifen. Meine kürzeste Antwort darauf wäre: Verlängerung der Färbezeiten, Erhöhung der Maximaltemperatur und unter Umständen Zusatz von Carrier. Dabei kommt es auf die Art der Materialunterschiede an, die aber dem Färber gar nicht bekannt sind. – Das ist ein äußerst kompliziertes Problem, aber eigentlich von dem heute besprochenen unabhängig.

Richter: Sicher wird manchen Färber eines davon abhalten, sofort Ihr System in der Praxis anzuwenden, und zwar die Tatsache, daß man für das Aufstellen von Rezepten, beispielsweise für eine Trichromie, vier Gelb und vier Blau und vier Rot auf Lager legen muß, um daraus Kombinationen zusammenzustellen, die so gleichmäßig wie ein einheitlicher Farbstoff aufziehen. Außerdem muß man nach diesem System Farbstoffe kombinieren, die in ihrer Themofixierbarkeit sehr verschieden sind und die sich auch im Markieren von Materialunterschieden sehr unterscheiden.

Sie kommen im Rahmen Ihrer Arbeiten auf vier Gruppen – bei früheren Veröffentlichungen waren es fünf – durch eine Annahme, die meiner Meinung nach weder nötig noch zweckmäßig ist, nämlich die, daß sich die Aufziehgeschwindigkeiten von Dispersionsfarbstoffen gegenseitig überhaupt nicht beeinflussen. Man kann durch Kombinationsfärbungen feststellen, daß kleine Farbstoffmengen in einer Kombination langsamer ziehen, als wenn man sie allein färbt. Diese Tatsache ermöglicht es, aus vier Gruppen zu drei oder zu zwei Gruppen zu gelangen, das heißt also, es ist ein Effekt vorhanden, der uns eigentlich entgegenkommt. Ich würde daher sagen, diese Annahme könnte man noch variieren, weil sie dem Färber sicher um vieles sympathischer sein könnte.

Beckmann: Im Prinzip bin ich Ihrer Auffassung: je weniger Gruppen, umso besser. Sie können ja einmal versuchen, mit weniger Gruppen auszukommen. Aber je weniger Werte diese Farbstoffgröße annehmen kann, umso gleichartiger werden Ihre Färbebedingungen ausfallen, im Extremfall führt das wieder auf ein Standardrezept.

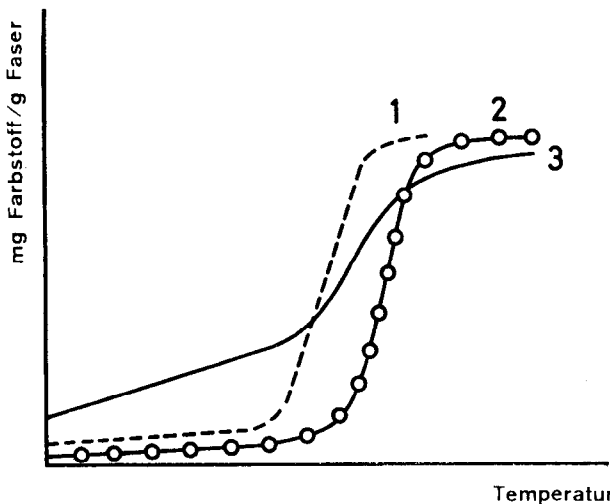
Nun aber zur Kombinierbarkeit. In unserer Vorschrift steht, daß Farbstoffmengen, die unter 10 Prozent der Gesamtfarbstoffmenge liegen, vernachlässigt werden können, und dem liegt genau das zugrunde, was Sie eben gesagt haben, nämlich daß kleine Farbstoffmengen die Tendenz haben, doch beeinflussbar zu sein. Es liegt mir fern zu behaupten, daß keine Beeinflussung irgendwelcher Art bei Farbstoffen stattfindet. Allerdings möchte ich unterstreichen, daß es

1. keine Möglichkeit gibt, diese Einflüsse quantitativ zu berechnen, und
2. daß die Einflüsse in der Regel so klein sind, daß eine Vernachlässigung nicht schlimm ist.

Mir ist auch klar, daß es bei Polyesterfärbungen nicht immer möglich ist, mit kombinierbaren Farbstoffen zu arbeiten, wie sie Mayer beispielsweise dargestellt hat. Es gibt für Dispersionsfarbstoffe auch keine Kombinierbarkeitskennzahlen wie für die basischen Farbstoffe. Es ist eigentlich dem Färber überlassen, seine Genauigkeitsgrenzen festzulegen und sich danach zu richten.

Carbonell: Als Farbstoffhersteller habe ich mich sehr darüber gefreut, daß Sie versuchen, den Färber für solche Systeme zu interessieren. Die Tatsache, daß wir so viele Annäherungen machen und am Schluß auf einige genaue Daten verzichten, ist zwar eine Vereinfachung, die aber nicht bedeuten soll, daß wir nicht doch auch über genaue Daten verfügen müssen. Vor allem schon deshalb, weil sich die Textilindustrie heute sozusagen in einer Umwandlungsperiode befindet. Einerseits haben wir es heute mit Schnellfärbemaschinen zu tun, wobei man darüber diskutieren kann, ob diese Maschinen auch immer für das Schnellfärben benützt werden, andererseits hat man aber auch mit den Nicht-schnellfärbemaschinen, auf denen man auch sehr schnell färben kann, Sorgen. Diese Problematik ist sehr wichtig. Die Korrekturfaktoren, die Sie gebracht haben, sind sicher für eine Annäherung sehr nützlich.

Ich habe aber einige Bedenken bezüglich Korrekturfaktoren für Carrier für die Praxis. Bei unterschiedlichen Fasern bleibt die Aktivierungsenergie des Systems Farbstoff – Faser praktisch gleich. Es findet nur eine annähernd parallele Verschiebung der Geschwindigkeitskonstanten nach höheren bzw. niederen Temperaturen statt. Die Wirkung des Carriers läßt sich aber nicht unbedingt mit einer solchen Verschiebung beschreiben. In diesem Fall verschieben sich die Geschwindigkeitskonstanten unter Umständen sogar in entgegengesetzter Richtung bei höheren Temperaturen im Vergleich zu niederen Temperaturen. Es er scheint mir daher etwas gefährlich, die Wirkung des Carriers nur mit einem Faktor erfassen zu wollen. Für einen Farbstoff gilt folgendes System:



Für Foron®-Farbstoffe gilt der Kurvenverlauf 1, wie wir dies auch publiziert haben. Für Fasern mit verschiedenem kinetischem Verhalten verschiebt sich diese Kurve um einige Grade (Kurve 2), und das haben Sie ja auch bei Ihrem Resolin® S-Verfahren als Korrekturfaktor berücksichtigt. Färben wir aber mit einem Carrier, so stellen wir immer fest, daß die Kurve ungefähr so verläuft (Kurve 3), das heißt, die Verschiebung ist nicht in jedem Temperaturbereich regelmäßig. Es ist zwar gut, Annäherungen zu machen, und wir sollten versuchen, unseren Kollegen aus der Textilindustrie ein Verfahren zu empfehlen, es muß uns dabei aber klar sein, daß einige Vereinfachungen sogar zu Fehlresultaten führen können.

Die Frage, die hier auftaucht zum Problem „kleine Farbstoffmengen zum Nuancieren von Färbungen“ kann man schon vernachlässigen. Mir sind aber aus der Praxis einige Fälle bekannt, wo beispielsweise eine Marineblaufärbung, nuanciert mit kleinen Mengen an Rotelementen, sehr unegal ausfiel – nicht wegen des Marineblaus, sondern wegen der Rotelemente, die in Mengen von 0,1% vom Warengewicht vorhanden waren.

Die Modellvorstellungen von Herrn Beckmann sind sehr gut und decken sich mit der praktischen Erfahrung, wenn es sich um Relativkonzentrationen ab etwa 0,3% handelt. Für relativ kleine Konzentrationen aber, und die sind gerade die gefährlichsten, sollten wir die Kurven genauer kennen als mit Annäherungen.

Beckmann: Nuancieren ist selbstverständlich etwas anderes, als wenn Sie den Farbstoff von Anfang im Färbebad haben. Hier haben wir weniger detaillierte Vorschriften, d. h., wir geben eine allgemeine Nuanciervorschrift aus den Gründen, die Sie genannt haben. Wir unterscheiden sehr wohl zwischen a) dem Nuancieren, b) dem Färben mit Blau unter Zugabe einer kleinen Spur Rot und c) dem Färben mit Blau unter Zugabe eines anderen Blaus – da müssen Unterschiede gemacht werden.

Hinsichtlich der Carrier stimme ich mit Ihnen überein, daß man einen Carrier nicht durch eine Konstante beschreiben kann; und der Grund für die Abweichung, die Sie mit Kurve 3 gezeigt haben, ist der, daß der Carrier bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Beschleunigung ausübt, das heißt, daß der Faktor a temperaturabhängig ist.

Wenn wir diese Überlegungen auch noch einbauen würden, würde das Modell weitaus zu kompliziert und zu schwerfällig werden. Wir haben aber festgestellt, daß wir in den Bereichen, für die wir unsere Empfehlungen machen, mit geringen Beschleunigungsfaktoren, z. B. in der Größenordnung von 6, keinen so großen Fehler machen, so daß dadurch eine Fehlfärbung resultierte. Sie könnten eine Spreizung des empfindlichen Temperaturbereichs durch Carrierzugabe erreichen – und das finden Sie auch. Das Wesentliche, worauf es uns ankommt, war, dem Färber zu sagen, wieviel Carrier in einem bestimmten Fall optimal ist – und ich glaube, daß wir das mit der Genauigkeit, die er braucht, doch sagen können.

Carbonell: Vor zwei Monaten habe ich in Winterthur einen Vortrag über die optimale Carriermenge im Fall von Streifigkeit gehalten. Daraus läßt sich ableiten, wie die Carriermenge den gesamten Färbeablauf beeinflusst bzw. wie wir gerade diesen Gedanken, den wir jetzt aufgebracht haben, noch weiter – auch mit dem Problem der Streifigkeit – kombinieren können. Vielleicht können wir zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal darüber reden.

Anonym: Ich habe zum Problem der optimalen Carriermenge nur auf eine kleine Gefahr hinweisen wollen, die wir eindeutig bezüglich streifigem Material nachweisen konnten. Es gibt Fälle, bei denen man durch unzureichenden Carriereinsatz, meistens zu hohe Mengen, sogar eine Verstärkung des Effekts bewirkt, und zwar haben wir gesehen, daß es sich hier sogar um einen Umkehrerffekt handelt. Von dieser Seite her müßte die optimale Menge auch noch berücksichtigt werden und nicht nur hinsichtlich des Ausziehverhaltens.

Beckmann: Das ist uns auch bekannt, und wir haben auch darüber schon publiziert¹⁾. Wenn wir streifigfärbendes Material vorliegen haben, dann sind in jedem Fall noch zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, das ist ganz klar. Die Carrier können die Streifigkeit erhöhen, selbst in geringen Mengen. Den Umkehrerffekt haben wir auch beobachtet²⁾, aber bei relativ hohen Mengen – und zwar sind das Mengen, bei denen sich schon der Gleichgewichtseffekt des Carriers auswirkt –, solche Mengen kommen in der Resolin® S-Methode aber gar nicht vor.

1) Melland Textilberichte 3/1970, 316
2) AATCC-Jahrestagung 1971, Boston

Der Einfluß von Präparationen und Nachbehandlungsmitteln auf die Verarbeitungseigenschaften geschaffener Fasern

Dr. Ing. Walter Sprenkman

unter Mitarbeit von Ing. Chem. Kurt Marquardt, Hansawerke, Bremen

Die Bezeichnung „Präparationsmittel“ wird als Oberbegriff für die zur Spinnbarmachung geschaffener und gefärbter Fasern angewendeten Textilhilfsmittel, wie Avivagen, Spinnavivagen und Weichmacher, verstanden. Da diese Substanzen nach dem Färben zur Anwendung gelangen, kann man sie auch als Nachbehandlungsmittel charakterisieren. In dem Referat wird die Veränderung einiger Verarbeitungsparameter geschaffener Fasern durch das Färben aufgezeigt. Durch die Anwendung geeigneter Präparationsmittel wird die Verarbeitbarkeit der Fasern in Sekundärspinnereien wieder hergestellt.

Die zur Feststellung der Veränderung von Verarbeitungsparametern durch das Färben und Präparieren verwendete Meßtechnik wird nur insoweit vorgestellt, als dies für das Verständnis der gemessenen Zahlenwerte notwendig ist. Ausführlich wird die kritische Frage nach der Übertragbarkeit der Meßergebnisse auf das Spinnverhalten gefärbter und avivierter Fasern in der Spinnerei behandelt. Dieses wird für den untersuchten Fall der kontinentalen Kammgarnspinnerei nachgewiesen.

Durch die Einbeziehung von Stereoscan-Aufnahmen rohweißer sowie gefärbter, avivierter wie unavivierter Chemiefasern wird der Versuch unternommen, Unterschiede im Migrations- und Orientierungsverhalten von Präparationsmitteln zu untersuchen.

Auch auf den Einfluß der Oligomeren des Polyäthylenterephthalats auf die untersuchten Verarbeitungsparameter wird eingegangen und erstmalig quantitative Angaben hierzu gemacht.

Unter Hinweis auf frühere Arbeiten wird das Referat mit einer kurzen Betrachtung auf die Alterungsbeständigkeit von Präparationsmitteln auf gefärbten Chemiefaserkammzügen eingehen.

Aus der Fülle der Präparationsmittel, die die Textilhilfsmittelindustrie anbietet, werden im Hinblick auf Polaritäten und Bindungsmechanismen extreme Beispiele ausgewählt, und das gleiche gilt auch für die Farbstoffe. Es werden jedoch seit Jahren nur in der Betriebspraxis der Färberei und Spinnerei erfolgreich verwendete Präparationsmittel für die Untersuchungen eingesetzt.

By "preparation agent" there are meant any auxiliaries, such as scrooping agents, finishes and softeners that serve to make the produced and dyed fibres suitable for spinning. As these substances are applied after dyeing, they can also be termed "finishing agents".

In this paper it is shown how some processing parameters of the fibres alter due to dyeing. By applying the suitable preparation auxiliaries the processability of the fibres in the secondary spinning plants is again ensured.

The measuring tests employed to determine these changes in the processability due to dyeing and finishing is shown only to the extent to which it is necessary in order to understand the test figures. The critical question of whether it is possible to apply the results to the spinnability of fibres in the spinning plants is dealt with thoroughly. This has been proved for the test case of continental worsted yarn spinning.

By using stereoscan photos of raw white as well as dyed, softened and non-softened chemical fibres, the attempt is made to examine the differences in migration and orientation performance of preparation agents. The influence of the oligomers of polyethylene-terephthalate on the tested processability will be examined, and for the first time quantitative data are given.

Referring to earlier work, the writer gives a short discussion on the aging stability of preparation agents on dyed chemical fibre tops.

From the large number of preparation agents that industry is offering, some extreme examples as to polarity and bond-structure have been chosen; the same is true for the dyes. However, only auxiliaries that have been applied successfully for many years in dyeing and spinning processes are used in the tests.

EINLEITUNG

Das gestellte Thema ist und bleibt aktuell, da bei der Verarbeitung gefärbter geschaffener Fasern die ständig steigenden Liefergeschwindigkeiten der Textilmaschinen ein großer Problembringer sind. Dieses zeigt sich besonders, wenn es um die Verarbeitung modifizierter, zum Beispiel pillingarmer gefärbter PES*-Fasern geht. Hier sind nicht nur die Erscheinungen in den Sekundärspinnereien, wie zum Beispiel Abscheidungen an den Ringspinn- und Doppeldrahthochleistungs-Zwinnmaschinen, zu diskutieren, sondern auch die Verarbeitungseigenschaften von gefärbten Garnen in den Strickereien, wo deutliche Unterschiede zwischen den Laufeigenschaften tiefgefärbter und pastellfarbener Partien zu verzeichnen sind.

In der Nähindustrie wird häufig ein gegensätzliches Verhalten beobachtet. Ständig wird nach Präparationen gesucht, die weitere Verbesserungen trotz steigender Produktionsgeschwindigkeiten ergeben sollen, und erworbenes Wissen wird sorgsam gewahrt, um im harten Konkurrenzkampf die entscheidende Nasenlänge vorn zu bleiben.

Ich möchte an dieser Stelle die Problemfülle transparent machen, die die Aufgabe begleitet, die Verarbeitungseigenschaften gefärbter geschaffener Fasern wiederherzustellen. Dieses soll durch Versuche an den besonders aktuellen PES-Fasern aufgezeigt werden.

DEFINITIONEN

1. Präparationen

Als Präparationen werden nachstehend nur Nachbehandlungsmittel verstanden, die – nach dem Färben eingesetzt – ein einwandfreies Garnspinnen ermöglichen und somit Einfluß auf die Verarbeitungseigenschaften nehmen.

* PES = Polyester (Polyäthylenglykolterephthalat)

2. Die Verarbeitungseigenschaften

In starker Vereinfachung kann gesagt werden: Optimale, das heißt auf das jeweilige Spinnsystem abgestellte Reibungsverhältnisse zwischen Faser/Faser und Faser/Verarbeitungsorganen der Maschinen bei guter Antistatik sind entscheidende Verarbeitungseigenschaften geschaffener rohweißer Fasern. Sie müssen nach dem Färben wiederhergestellt werden.

Da sich die meisten Nachbehandlungen von gefärbten Chemiefasern noch im wäßrigen Milieu vollziehen, sind spezielle Eigenschaften wäßriger Präparationen auf die Verarbeitungseigenschaften zu beachten.

EINIGE EIGENSCHAFTEN WÄSSRIGER PRÄPARATIONS-LÖSUNGEN

1. Die Dispersität

Je nach den Anwendungsverfahren unterliegen gleiche Präparate in wäßrigen Lösungen starken Veränderungen im Hinblick auf die Dispersität. Wird beispielsweise auf dem Färbeapparat oder auf der Lisseuse präpariert, so wird in warmen Flotten gearbeitet. Die Präparationskonzentration beträgt in Lisseusenbädern weniger als 1 Prozent. Wird dagegen im Bereich der Sekundärspinnerei mit Präparationen nach Art der Schmalze, zum Beispiel mit Spinnavivagen, präpariert, das heißt geschmälzt, dann erhöht sich die Fettkonzentration um eine Zehnerpotenz; denn im Spinnereibereich wird kalt und mit geringen Aufsprühmengen gearbeitet. Dieses erfordert Lösungen mit höheren Konzentrationen, bei denen die kritische Micellkonzentration weit überschritten ist. Die Dispersität von Präparationen ist je nach dem Anwendungsverfahren sehr verschieden und ein wesentlicher Parameter. Tabelle 1 gibt hierzu eine Orientierungshilfe (nach Staude¹).

Tabelle 1: Disperse Systeme nach Staudinger

Grobe Dispersionen	Kolloide	molekulare Dispersionen
zunehmender Dispersionsgrad \longrightarrow		
Die Teilchen haben mehr als 10^9 Atome, laufen nicht durch Filterpapier und sind mikroskopisch sichtbar *(z. B. Erdnuß-ölschmelzen klassischer Formulierung).	Die Teilchen bestehen aus 10^3 bis 10^9 Atomen, laufen durch Filterpapier, sind mikroskopisch nicht sichtbar, dialysieren jedoch nicht. Die Teilchen sind meist polydispers *(z. B. Na-Stearat).	Die Teilchen bestehen aus $1-10^3$ Atomen, diffundieren und dialysieren. Ionen einheitlicher Stoffe haben gleichen Bau und gleiche Größe *(z. B. Na-Azetat).

*Die erläuternden Beispiele wurden nachträglich erst eingetragen.

Die in unseren Versuchen verwendeten Präparationen N (nichtionogen) und K (kationaktiv) sind – je nach dem Einsatzort – als Bad- oder als Sprühpräparation dem Staudinger-Schema wie folgt zuzuordnen:

Präparation N:	Einsatz im Bad- fein kolloidale Lösung	Sprühverfahren fein kolloidale Lösung
Präparation K:	grob kolloidale Lösung	feine, stabile Dispersion

2. Die Dispersität und ihr Einfluß auf die Haftlänge

Warum ist die Dispersität wäßriger Präparationslösungen so wichtig? Sie übt einen Einfluß auf eine wichtige Verarbeitungseigenschaft, auf die Faser/Faser-Reibung von Chemiefaserbändern, aus. Abbildung 1 (nach Wegener und Mitarbeiter²) gibt hierfür ein quantitatives Beispiel.

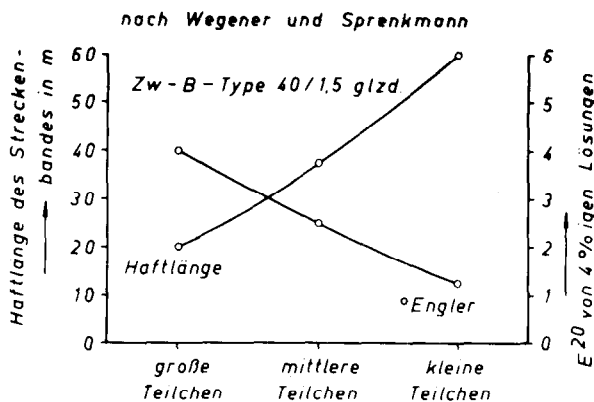


Abb. 1: Haftlänge und Viskosität in Abhängigkeit von der Teilchengröße (nach Wegener und Sprengmann)

Mit zunehmender Dispersität steigt die Haftlänge an, während das viskosimetrische Verhalten von 4%igen Lösungen, ausgewiesen durch Messungen nach Engler bei 20° C, sich gegensinnig verhält. Wegener und Mitarbeiter untersuchten in späteren Arbeiten den Einfluß der Dispersität auf das Verarbeitungsmerkmal Haftlänge auch bei gefärbten Zellwollen gleicher Provenienz. Sie erzielten hierbei gleichsinnig verlaufende Ergebnisse. Die praktische Nutzenanwendung solcher Erkenntnisse ist bedeutender, als gemeinhin angenommen wird. Sie findet ihren sichtbaren Niederschlag beim Chemiefaserhersteller und in der Sekundärspinnerei als Bad- und Sprühavivierung.

Wegener und Mitarbeiter³ brachten unter Anwendung der Gefrierschock-, Gefrieranschnitt- und Gefrierätztechnik elektronen-mikroskopische Aufnahmen der Struktur einer 0,3%igen Präparationslösung, wie sie in Abbildung 2 gezeigt wird. Diese und andere Aufnahmen vermitteln einen Beitrag zur Frage der Teilchengröße derartiger wäßriger Lösungen.

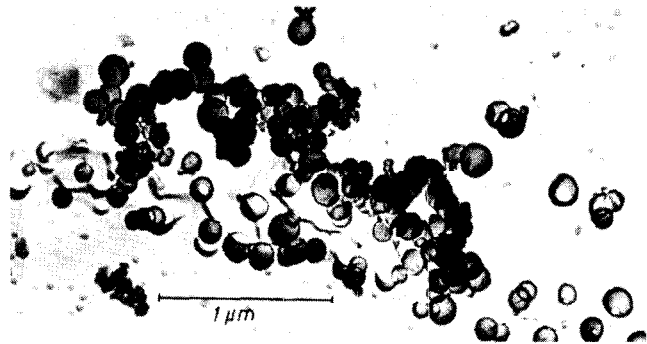


Abb. 2: Carbon-Abdruck einer wäßrigen Avivage-Lösung mit 0,3% Substanz (nach Wegener und Merkle)

3. Die Migration

Eine weitere auf der Dispersität von Präparationslösungen beruhende Eigenschaft ist als Migration bekannt und steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Phänomen der Alterung von Präparationen auf gefärbten Chemiefasern, worauf noch einzugehen ist. Unter Rückgriff auf die Stereoscan-Aufnahmetechnik haben Sikorski und Mitarbeiter^{4,5} vom Textile Physics Laboratory, The University of Leeds, hierzu einen bemerkenswerten Beitrag geleistet. Sie konnten die Migration von antistatisch wirksamen Molekülen in PES-Fasern sichtbar machen.

In Abbildung 3 ist keine Abbildung der Polymeroberfläche des Faserquerschnitts möglich, weil keine Migration und somit keine Leitfähigmachung der Polymeroberfläche des Faserquerschnitts stattfand. Ein Anschmelzen der polymeren Oberfläche durch den gebündelten Elektronenstrahl ist an dem schwarzen Fleck erkennbar.



Abb. 3: Stereoscan-Aufnahme einer PES-Faser, bei der keine Migration stattfand

Demgegenüber zeigt Abbildung 4 den Querschnitt der gleichen Faser, behandelt mit einer antistatisch wirksamen und migrierten Präparation. Hier könnte auf die üblichen Maßnahmen zur Leitfähigmachung der Oberfläche des Polymers zum Beispiel durch Metallbedampfung infolge der antistatischen Wirksamkeit der migrierten Präparation verzichtet werden.

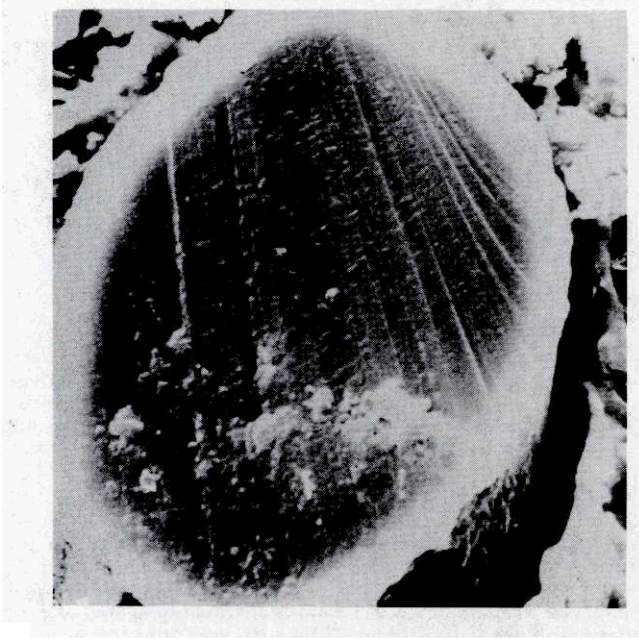


Abb. 4: Stereoscan-Aufnahme des Querschnitts einer mit einer antistatisch wirksamen und migrierenden Präparation behandelten PES-Faser

4. Dispersität und Alterung

Dem Fachmann ist die Migration als Alterungserscheinung von gefärbten und präparierten Chemiefasern geläufig. Wegener und Mitarbeiter⁶ haben zur Alterung von Präparationen Untersuchungen durchgeführt und die Ergebnisse in ein Beziehungsschema gebracht, wie es in Tabelle 2 dargestellt ist.

Tabelle 2: Beziehungsschema

Avivierte Fasern	Ordnungszustand	/E/ [kVm ⁻¹]	Faserfeuchtigkeit
Wolle Perlon Acryl Polyester	↓	↓	↓
Tendenzen	zunehmend	abnehmend	abnehmend

Unter Bezugnahme auf dieses Beziehungsschema ist festzustellen:

- a) Wie bereits gezeigt, steigt die Gefahr der Migration mit zunehmender Dispersität der wässrigen Präparationen. Sie wird bei gefärbten Fasern mit abnehmendem Ordnungszustand größer. Feindisperse Präparationen sollten daher nicht aus langer Flotte bei gefärbten Polyamidfasern Verwendung finden.
- b) Ordnet man die gefärbten und mit gleichen Präparationen behandelten Chemiefasern nach dem Merkmal des zunehmenden Ordnungszustandes, so nimmt die Neigung zur elektrostatischen Aufladung ab. Dieses bedeutet für die Praxis: Gefärbte und präparierte Polyesterkammzüge

benötigen zur antistatischen Ausrüstung weniger Avivagesubstanz als beispielsweise Polyamidfasern, Nylon 6 bzw. Nylon 66.

- c) Die Diffusion oder Migration ist nicht nur durch den Ordnungszustand, die chemische und die laterale Struktur des gefärbten Fasermakromoleküls bestimmt. Sie hängt von der Fähigkeit der Präparationsmoleküle ab, mit der Faser in physikalische Wechselbeziehungen zu treten.

Präparationen, Aufgabe, Eigenschaften und meßtechnische Erfassung ihrer Wirkung auf die Verarbeitungseigenschaften gefärbter Fasern

Nach der vorangegangenen Skizzierung einiger spezieller Eigenschaften wässriger Lösungen von Präparationen ist unter Festlegung ihrer Aufgaben etwas über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Faserreibung zu sagen und die meßtechnische Erfassung dieser Eigenschaften darzustellen.

1. Die Aufgabe der Präparationen

Die entscheidende Aufgabe der Präparationen besteht in der Wiederherstellung der eingangs skizzierten Verarbeitungseigenschaften, das heißt, die Präparationen sollen die durch den Färbeprozess veränderten Faser/Faser- und Faser/Stahl-Reibungskräfte wieder auf ein Maß reduzieren, das die einwandfreie Verarbeitung der gefärbten Faserproduktion unter Abstimmung auf die Belange der jeweiligen Technologie der Sekundärspinnerei gewährleistet. Daß sie antistatisch wirksam sein müssen, ist eine Selbstverständlichkeit.

2. Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Faserreibung

Ein gezielter Einsatz der Präparationen setzt eine exakte Kenntnis der Zusammenhänge zwischen ihrer Molekularstruktur und den bewirkten Haft- und Gleiteigenschaften auf gefärbten Chemiefasern voraus. Unter anderem verdanken wir R ö s c h und Mitarbeitern^{7,8} eine aktuelle Zusammenstellung derartiger Zusammenhänge, wobei als Fasermaterial Viskose/Reyon-Stränge verwendet wurden. In Abbildung 5 sind die Fettketten als Träger der glättenden Eigenschaften durch eine gerade Linie gekennzeichnet. Die der Haftung dienenden Gruppen sind ausgedrückt gekennzeichnet. Diese Darstellung und die folgende haben wir mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. R ö s c h einer Veröffentlichung zum Thema: „Zur Wirkungsweise von Textilweichmachern“⁷ entnommen.

In Abbildung 5 wird der Übergang vom Glycerin (Pos. 1) mit praktisch reibungserhöhenden Eigenschaften über ein sulfatiertes Olivenöl mit der Glättezahl 48 (Pos. 6) zum kation-

	Glättezahl
1. OH OH OH	128
2. OH OSO ₃ Na	134
3. OH COONa	113
4. OH COO-CH ₂	88
5. OSO ₃ Na COO-CH ₂	54
6. OSO ₃ Na COO-CH	48
7. SO ₃ Na COO-CH ₂	45
8. OSO ₃ Na	42
9. COO-N (a) neutral	39
HO-N (b) sauer	35
H-N-CH ₃	27
SO ₄ CH ₃	

Abb. 5: Glättezahlen für Zellwolle (nach Brasseler/Rösch)

aktiven Molekül einer Präparation mit optimal glättenden Eigenschaften mit der Glättzahl 27 (Pos. 9b) dargestellt.

In Abbildung 8 sind die Konzentrationskurven von typischen Vertretern der anionaktiven, nichtionogenen sowie schwach und stark kationaktiven Präparationen verzeichnet, wobei auf der Ordinate der Reibungswiderstand Faser/Faser und auf der Abszisse die Konzentration g Produkt im Liter aufgetragen sind. Sie erkennen hier sehr deutlich die überlegene glättende Wirksamkeit kationaktiver Präparationen. Wir haben – wie noch zu besprechen ist – ein gleichsinniges Verhalten nicht-ionogener und kationaktiver Präparationen an gefärbten Chemiefasern festgestellt.

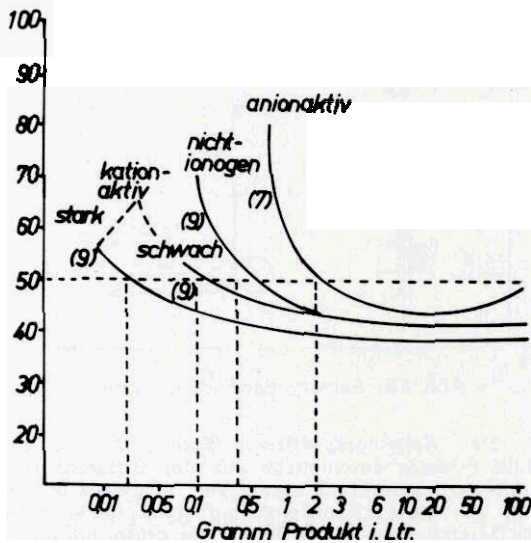


Abb. 6: Reibungswiderstand Faser gegen Faser, bezogen auf unbehandelt = 100 für ZW (nach Brasseler/Rösch)

Es besteht also eine Übereinstimmung zwischen diesen erarbeiteten Erfahrungen auf der Grundlage von rohweißem Viskose/Reyon und den Ergebnissen, erzielt an den gefärbten polymeren Fasern. Dieses deutet auf einen gemeinsamen Orientierungszustand der Präparationen hin.

Interessante Ergebnisse über die Einflüsse wässriger Präparationen auf die Verarbeitung von Polymeren legen u. a. auch Schlatter und Mitarbeiter⁹ vor.

Wir verwendeten für unsere Versuche auf PES-Fiden und -Fasern je eine nichtionogene und kationaktive Präparation, gekennzeichnet mit N und K. Duron N ist ein modifiziertes Fettsäure- und Fettalkoholäthoxylat von einem mittleren Molekulargewicht von ca. 750.

Wie Sie der Abbildung 7 entnehmen können, ist Duron K ein glykolsaures, niedrig äthoxyliertes Fettamin mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 500.

Über die Eingruppierung der wässrigen Lösung der Präparationen nach dem Merkmal der Dispersität ist das Notwendige bereits gesagt. Anionaktive Präparationen wurden

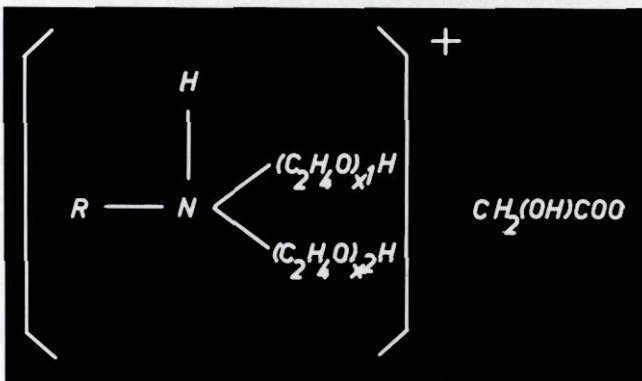


Abb. 7: Duron K

nicht berücksichtigt. Auf mögliche Nebenwirkungen ionogener Präparationen, speziell auf gefärbte Polyamidfasern, sei hier in Analogie zu den Forschungsergebnissen von Zahn und Mitarbeitern¹⁰ nachdrücklich hingewiesen. Meichelbeck und Knittel¹¹ untersuchten den Einfluß von Natriumhexadecylsulfat und Hexadecyltrimethylammoniumbromid auf Wolle. Es sollen diese Untersuchungen jetzt auf Polyamide übertragen werden.

Der Einsatz ionischer Präparationen für die Nachbehandlung gefärbter geschaffener Fasern erfordert eine besonders exakte Überwachung des pH-Bereiches wegen der bekannten pH-Abhängigkeit der Sorption. Die Verhaltensweise ionogener und nichtionogener Präparationen auf gefärbten und rohweißen Fasern ist vielfach untersucht und beschrieben worden. Es wird an dieser Stelle u. a. auf die Arbeiten von Weatherburn und Bayley¹², Kling¹³, Müller¹⁴, Schwen¹⁵ und Groot¹⁶ hingewiesen. Eine orientierende kurze zusammenfassende Darstellung von Präparationen mit ihren charakteristischen Merkmalen bringt u. a. Blumenstein¹⁷.

3. Die meßtechnische Erfassung der Verarbeitungseigenschaften geschaffener Fasern

Trotz aller Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit möchte ich stellvertretend für viele andere die Namen einiger Männer nennen, die sich im Hinblick auf die Entwicklung von Meßapparaturen zur Überprüfung der Wirkungsweise von Präparationen auf Fasern verdient gemacht haben. Ich denke hier an Röder^{18,19}, Stein und Mitarbeiter^{20,21,22,23,24} und Wegener und Mitarbeiter^{25,26,27,28}. Aus der Vielzahl der verwendeten Meßgeräte möchte ich hier – ebenfalls stellvertretend für viele andere – folgende Beispiele geben:

Abbildung 8 zeigt die Produktionstyp Dynagraph HG, wie sie auf Vorschlag von Herrn Dr. Albrecht direkt an die Produktionskarden angeschlossen ist.

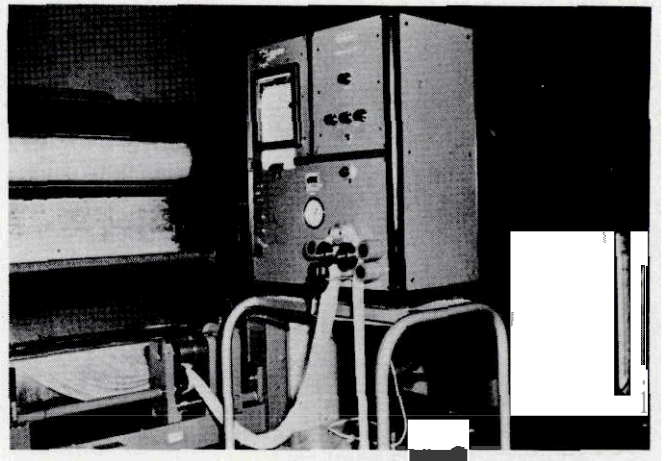


Abb. 8: Produktionstyp Dynagraph HG

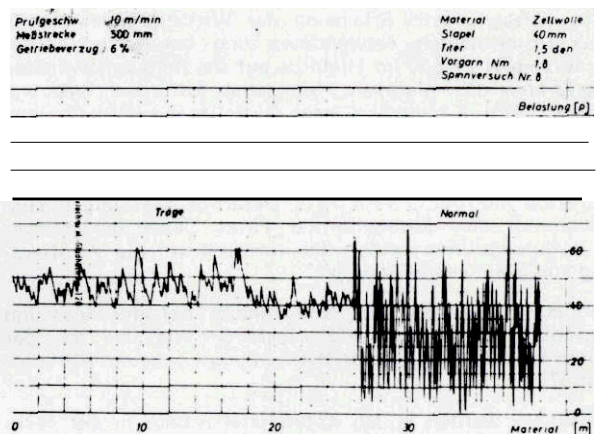


Abb. 9: Haft-Gleitdiagramm vom laufend bewegten Prüfput

Der Abbildung 9 ist das geschriebene Verzugdiagramm an der laufenden Lunte zu entnehmen. Es ist diese Anordnung ein gutes Beispiel für das Vordringen der Meßtechnik bis in die laufende Produktion hinein.

Wir haben persönlich lange Zeit mit dem Verzugkraftmeßgerät nach Wegener und Bechlenberg^{25,26} gearbeitet und fanden die ermittelten Meßergebnisse – speziell an gefärbten Chemiefasern – in befriedigender Übereinstimmung mit den Voraussagen über die Verspinnbarkeit derselben (Abb. 10).

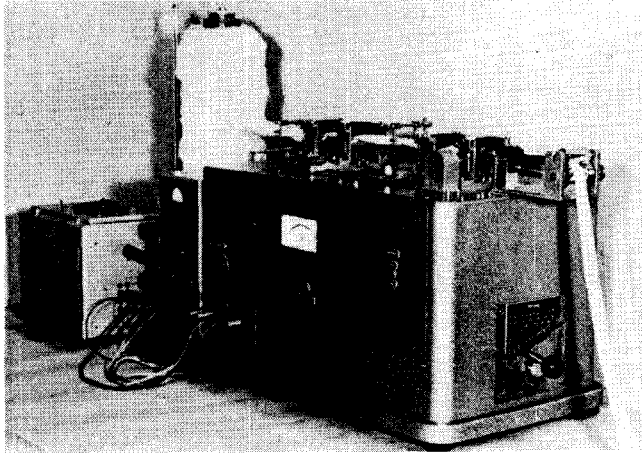


Abb. 10: Meßplatz des Wegener-Bechlenberg-Gerätes

Abbildung 11 bringt den Funktionsmechanismus des Gerätes zur Darstellung. Das Prinzip beruht auf der beweglichen Anordnung des Abzugswalzenpaares des Hauptverzugfeldes auf einer Blattfeder, die beidseitig mit Meßdehnungsstreifen belegt ist und die die Impulse der auftretenden Verzugkräfte über eine Trägerfrequenzbrücke auf einen Schreiber überträgt.

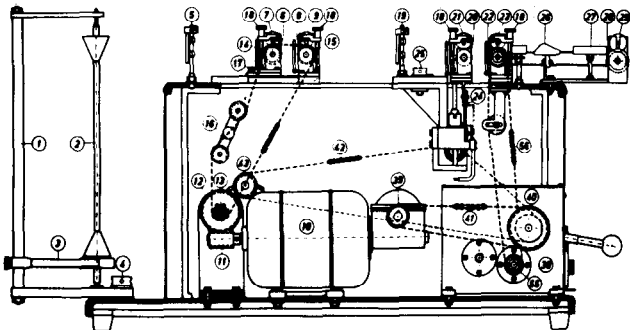


Abb. 11: Der Funktionsmechanismus des Wegener-Bechlenberg-Gerätes (schematisch)

Für die meßtechnische Erfassung der Wirkungsweise der in unseren Experimenten verwendeten und bereits erwähnten Präparationen N und K im Hinblick auf ihr Reibungsverhalten auf gefärbten Chemiefasern benutzen wir das bekannte Rothschild F-Meter²⁹. Dieses Gerät ist in vielen Chemiefaserwerken in ständigem Gebrauch und ebenso in den Laboratorien der THM-Industrie zu Hause. Es wurde vielfach beschrieben, u. a. ausführlich von Wegener²⁸ sowie von Ganneau und Girardot³⁰. Derartige Messungen können auch mit dem Meßgerät der Firma Textechno Herbert Stein durchgeführt werden. Ich verweise auf die Veröffentlichung von Stein sowie Stein jr.³¹.

In Abbildung 12 sind die Fadenabläufe bei der Messung Faden/Metall nach Stein und zusätzlich von uns bei der Messung Faden/Faden (gestrichelte Linie) schematisch dargestellt.

Die Resultate werden in ein Koordinatensystem in der Form aufgetragen, daß auf der Ordinate die Differenz $t_2 - t_1$ in (p) und auf der Abszisse der Reibungskoeffizient aufgetragen

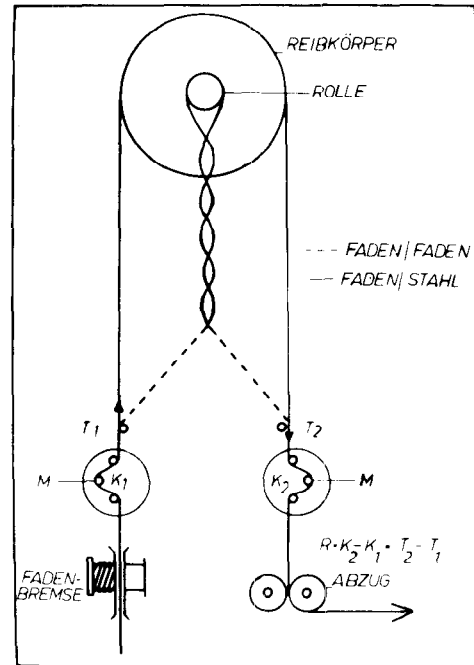


Abb. 12: Schema der Fadenabläufe

werden. Der Reibungskoeffizient Faden/Stahl wird beim Rothschild F-Meter automatisch aus der Differenz der Reibungskräfte errechnet und als μ -Wert ausgewiesen. In Abweichung von dieser Kennzeichnung ($t_2 - t_1$) wird in den späteren Darstellungen die Differenz der Kräfte bei der Faserreibung als $t_1 - t_2$ bezeichnet. Hierbei ist t_1 die Kraft, gemessen nach der Faserreibung.

DAS VERSUCHSMATERIAL

1. Die Faserauswahl

Für die Experimente im Bereich der Sekundärspinnereien wurden die an der Spitze der Formbeständigkeit stehenden PES-Fasern und Nylon 66-Fasern ausgewählt. Es sind Fasern mit den größten Zuwachsraten und solche, die im Hinblick auf Kristallinität und Charakter der zwischenmolekularen Bindungen interessante Unterschiede aufweisen. Fäden derselben Polymergruppen wurden auch für die Untersuchung der Wirkung der Präparationen auf die Reibungskräfte Faser/Faser und Faser/Stahl verwendet. Aus Zeitgründen wird jedoch nur über die Ergebnisse, erzielt an PES-Fasern und -Fäden, berichtet.

Bei den PES-Fäden wurde gleichzeitig der Einfluß der Oligoester auf das Reibungsgeschehen untersucht und hierbei bemerkenswerte Resultate erzielt. An dieser Stelle ist ein scheinbarer Widerspruch aufzuklären. Es wird hier von Fäden gesprochen, während das Thema eindeutig auf die Verarbeitungseigenschaften geschaffener Fasern abgestellt ist. Interessanterweise bedient man sich beim Chemiefaserhersteller häufig der Untersuchungsergebnisse, erzielt auf der Basis von Reibungsmessungen an Endlosfäden, um daraus Rückschlüsse auf die Verarbeitungseigenschaften der Faserproduktion zu ziehen. Es sollte außerdem untersucht werden, ob die Meßergebnisse aus dem Reibungsverhalten der Fäden Voraussagen über die Verarbeitungseigenschaften von Stapelfasern in den Sekundärspinnereien zulassen.

Für die Untersuchungen verwendeten wir als Fasern: Trevira 220, rohweiß, 3,5 den/80 mm, und bei Fäden PES glänzend, 180/72 rohweiß sowie gefärbt mit 3% Resolinblau FBL.

2. Die Farbstoffauswahl

Hier wurde sowohl nach den Kriterien hoher Lichtechtheit und Thermofixierfähigkeit sowie Reibechtheit und auch nach der Möglichkeit ausgewählt, den Farbstoff zusätzlich auf den Polyamidfäden und -fasern einzusetzen. Die Wahl fiel auf Resolinblau FBL, und die Färbung wurde 3%ig ausgeführt, wobei bewußt auf Farbstoffkombinationen verzichtet wurde.

Für die Färbung von Polyamidfäden wurde zusätzlich Telon-echtblau ESN – ein Säurefarbstoff – in das Programm einbezogen, worüber aber hier nicht berichtet werden soll. Die genannten Farbstoffe stehen stellvertretend für alle vergleichbaren Farbstoffe anderer Farbstoffhersteller.

Die Ausfärbungen erfolgten gemäß den einschlägigen Vorschriften und Richtlinien des Farbstoffherstellers. Die Faden- ausfärbung und das Präparieren geschahen auf dem Praxitest-Laborapparat mit anschließender spannungsloser Trocknung. Die Industriefärbung an den Kammzügen wurde dankenswerterweise von der VKS, Werk Delmenhorst, ausgeführt. Die Avivierung der Kammzüge geschah im Technikum der Hansawerke, Liirman. Schütte & Co. in Bremen, im Lisseuse- verfahren.

3. Die Faseroberfläche

Eine Diskussion der Versuchsergebnisse ohne Betrachtung der Faseroberfläche ist unvollkommen. Wir verfügen über genauere Kenntnisse der Moleküleigenschaften im Hinblick auf die Beeinflussung der Verarbeitungseigenschaften, täuschen uns aber häufig über den Einfluß der Oberflächenstruktur polymerer Fasern.

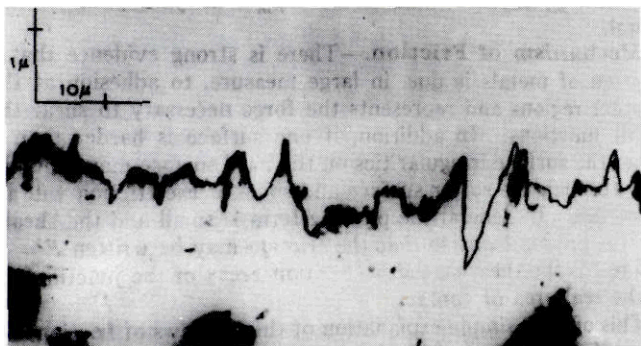


Abb. 13: Querschnitt der Oberfläche eines hochpolierten Stahlspiegels

in Abbildung 13 wird der Querschnitt der Oberfläche eines hochpolierten Stahlspiegels gezeigt, und ich erinnere an dieser Stelle an den Vortrag von Linz³² vom Vorjahr. Auch ich möchte, daß Sie verstehen, wie problematisch allein das Erfassen und die Voraussage des Reibungsverhaltens polierter Elemente, wie zum Beispiel eines Fadenführers aus Keramik,



Abb. 14: PES-Stapelfaser 4,0 den/60 mm, matt

ist. Was erwartet denn dann den Textilhilfsmittel-Chemiker, wenn er sich mit Oberflächen von gefärbten Polymeren auseinandersetzen muß, die – um es einmal modern zu artikulieren – Frisuren von höchst individuellem Zuschnitt aufweisen, wie sie in den Abbildungen 14, 15 und 16 zu erkennen sind?

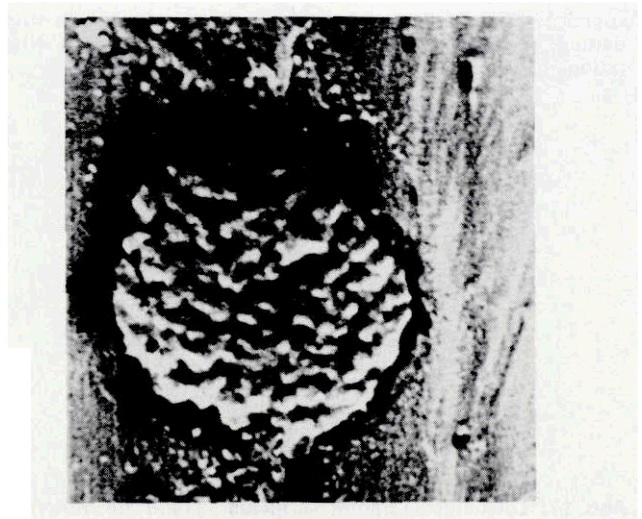


Abb. 15: Nylon 66-Stapelfaser, permanent-antistatisch, W-Typ

DIE VERSUCHSERGEBNISSE

1. Die Darstellung der Versuchsergebnisse

Die in das Koordinatensystem eingetragenen Reibwerte Faden/Faden, Faden/Stahl werden von uns als Leistungsdiagramme bezeichnet. Ausgehend von den Arbeiten von Röder, wurden in den letzten Jahren speziell von dem leider kürzlich verstorbenen Kollegen, Herrn Ing. Linke von den Farbwerken Höchst, derartige Diagramme für die Charakterisierung der Einflüsse von Präparationen auf die Verarbeitungseigenschaften von Chemiefasern verwendet.

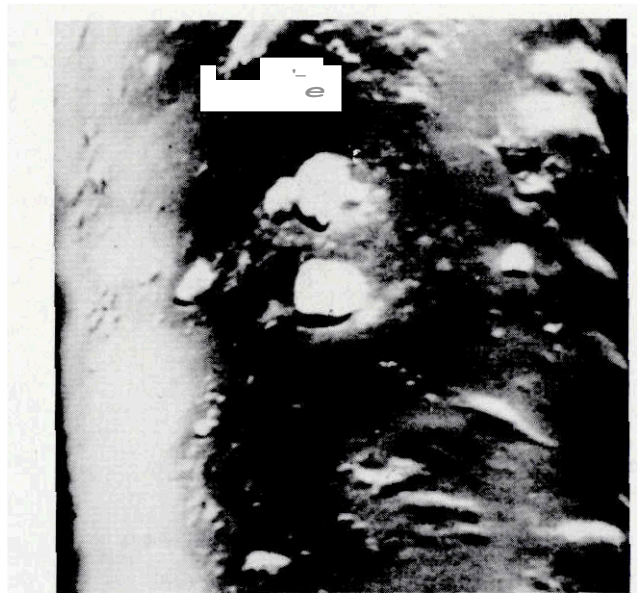


Abb. 16: PES-Stapelfaser, W-Typ – mattiert

An den Abbildungen 17 und 18 soll die Arbeits- und Denkweise mit diesen Leistungsdiagrammen erörtert werden.

In Abbildung 17 sind die Überlegungen für den vereinfachten Problemfall: Suche nach einer idealen Präparation zur Verkämmung gefärbter Chemiefaserkammzüge, dargestellt. Die Faser/Faser-Haftung sollte für den Kammprozeß im Rundkamm nicht zu hoch liegen, sie muß jedoch ausreichend sein, um Bandbrüche auszuschließen. Der Reibungskoeffizient μ Faser/Stahl sollte ebenfalls niedrig liegen, um die Kämmarbeit und die Herstellung sauberer Kammzüge zu erleichtern.

Der mit einem Kreuz markierte Punkt symbolisiert das Reibungsverhalten der gefärbten und nichtpräparierten Kamm-

zugpartie. Die Pfeile symbolisieren die anzustrebende Veränderung der Reibungswerte durch die auszuwählende Präparation.

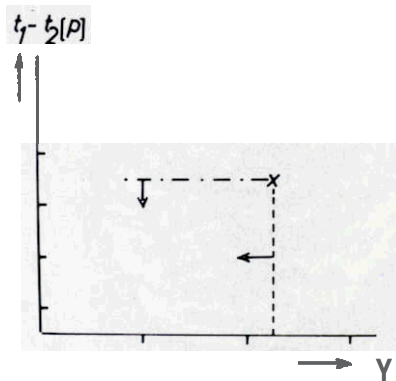


Abb. 17: Leistungsdiagramm – Idealer Trend für Kämmerei-Präparation für gefärbte Chemiefasern

In Abbildung 18 wird das Leistungsdiagramm als ein wertvolles Orientierungsmittel vorgestellt. Es geht um die Beantwortung der Frage: „Wie können Präparationen auf die jeweiligen Anforderungen der verschiedenen Spinnereisysteme abgestimmt werden?“ Die Kreise stellen die Erfahrungswerte bei der Verspinnung von rohweißen Fasern verschiedener Provenienz in den jeweiligen Spinnsystemen dar und sind im Leistungsdiagramm einander zugeordnet. Die hier vorgenommene Zuordnung ist ein Modellfall und braucht keine Realität zu sein. Der Pfeil mit der Bezeichnung Fbg. (Färbung) zeigt symbolisch die Auswanderung der Reibungsparameter in Richtung hoher Faser/Faser- und hoher Faser/Stahl-Reibung, während der gegenläufige Pfeil Pröp. (Präparation) den Einfluß der Präparation dokumentiert.

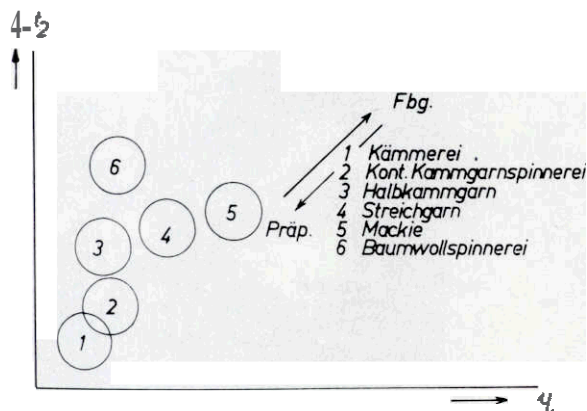


Abb. 18: Sekundärspinnerei im Leistungsdiagramm

2. Der Einfluß des Färbeverfahrens auf die Reibwerte

In Abbildung 19 ist der Einfluß der HT-Färbung bei 130° C und der Carrier-Färbung bei 98° C mit jeweils 3% Resolinblau FBL auf die Reibwerte, ermittelt am Originalmaterial PES 180/72, rohweiß, dargestellt. Der Einfluß des vorangehenden Waschprozesses mit anschließendem Präparieren wurde am rohweißen Material ermittelt. Die Werte t_1-t_2 : Faden/Faden wurden bei einer Reibgeschwindigkeit von 4 mm/min und der Reibungskoeffizient μ : Faden/Stahl bei 10 m/min gemessen.

Überraschenderweise und unabhängig vom Färbeverfahren ist eine erhebliche Verschlechterung der Reibungskräfte durch die reduktive Nachbehandlung bei der HT-Färbung (Kreis 3) und bei der Carrier-Färbung (Kreis 6) festzustellen. Hierzu wurde folgende Theorie aufgestellt: Durch das Färben werden Oligoester, überwiegend zyklische Trimere, ausgechieden, die – auf das Reibungsverhalten bezogen – eine positive Wirkung ausüben. Es wird hierbei von der Annahme ausgegangen, daß die Oligoester eine zusätzliche Rauigkeit der PES-Fadenoberflächen erzeugen und so die Anzahl der Haftflächen verringern.

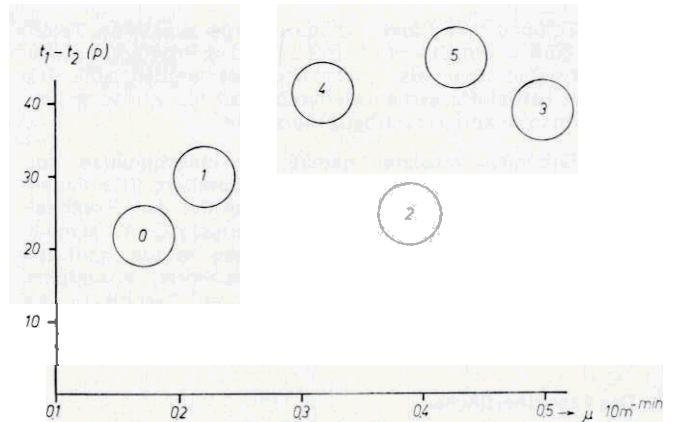


Abb. 19: Einfluß der HT-Färbung bei 130° C und der Carrier-Färbung bei 98° C mit jeweils 3% Resolinblau FBL auf die Reibwerte

- Legende: 0 = Originalwerte, am PES 180/72, rohweiß, ermittelt,
 1 = PES, rohweiß, gewaschen. mit 0,2% Präparation K, auf dem Praxitest-Laborfärbearrät präpariert,
 2 = PES, HT-gefärbt mit 3% Resolinblau FBL, ohne reduktive Nachbehandlung.
 3 = PES, HT-gefärbt, mit 3% Resolinblau FBL, mit reduktiver Nachbehandlung,
 4 = PES, Carrier-gefärbt mit 3% Resolinblau FBL, ohne reduktive Nachbehandlung.
 6 = PES, Carrier-gefärbt mit 3% Resolinblau FBL, nach reduktiver Nachbehandlung.

Werden diese Oligoester durch die reduktive Nachbehandlung abgebaut und in Lösung gebracht, so findet eine Glättung der Fadenoberfläche und damit das Ansteigen der Haftkräfte statt. die von der verwendeten Präparation wieder auf ein verarbeitbares Ma5 reduziert werden müssen.

Diese Hypothese befindet sich nicht nur in bester Übereinstimmung mit Arbeiten, die sich mit ähnlichen Effekten hervorgerufen durch steigenden TiO₂-Zusatz, befassen³³, sondern sie könnte auch durch Stereoscan-Aufnahmen der hier untersuchten PES-Fäden untermauert werden. In Abbildung 20 sehen Sie die Darstellung der Originaloberfläche der unbehandelten rohweißen PES-Fäden, während in Abbildung 21 vor der reduktiven Nachbehandlung die Oligoester-Abscheidungen – In der Hauptsache das zyklische Trimere – deutlich zu erkennen sind.

Zur Aufnahmetechnik ist zu sagen, daß beide Aufnahmen bei 20 kV nach vorangegangener Bedampfung der Aufnahmeobjekte mit einer 200 Å starken Silberschicht angefertigt wurden.

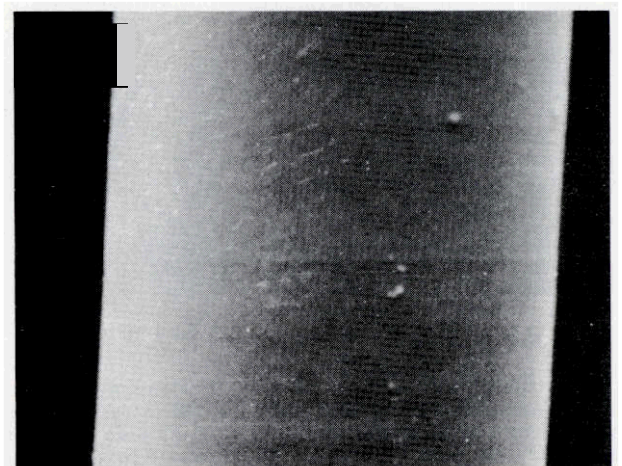


Abb. 20: PES – 200 Å/Ag, 1:3600 Original



Abb. 21: PES – HT – 3% Resolinblau FBL, 200 A/Ag, ohne reduktive Nachbehandlung

Demgegenüber war bei der Aufnahme des Objekts nach der reduktiven Nachbehandlung, wie es in Abbildung 22 gezeigt wird, keine Bedampfung des Polymermaterials erforderlich, weil die hier verwendete, antistatisch wirksame Präparation N eine ausgezeichnete Stereoscan-Aufnahme bei 20 kV von der Oberfläche ermöglichte. Die Anfertigung dieser Aufnahme ist ein weiterer Beweis für die bereits vorgetragene Annahme, daß die Orientierung speziell von tensidartig gebauten Präparationsmolekülen sowohl auf rohweißen als auch auf gefärbten PES-Fäden und -Fasern sich nach gleichem Wirkungsprinzip vollzieht und daß die Färbung mit Dispersionsfarbstoffen die Orientierung der Moleküle der Präparation auf der Faseroberfläche in keiner Weise stört. Wäre dies der Fall, so wäre erstens ohne Metallbedampfung keine Aufnahme von der Oberfläche möglich gewesen, und zweitens wäre eine Beschädigung der Polymeroberfläche bei vollem Elektronenstrahl von 20 kV eingetreten. Beachten Sie die glatte Oberfläche, die das einwandfreie Funktionieren der reduktiven Nachbehandlung ausweist.

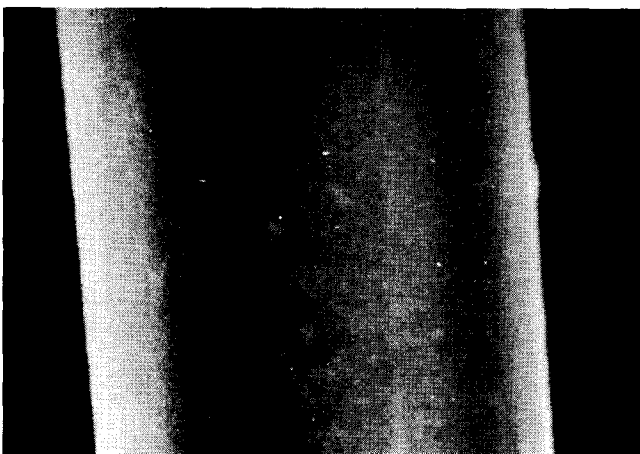


Abb. 22: PES – HT – 3% Resolinblau FBL, nach reduktiver Nachbehandlung und Duron-Avivage N

Es ist reizvoll, auf die Möglichkeiten für den Faserhersteller aus diesen Ergebnissen hinzuweisen, weil sich hier offensichtlich ein zusätzliches Medium der Oberflächengestaltung von polymeren PES-Fäden und -Fasern anbietet – speziell von Reißkabeln, wo die Haftung der Kapillaren nach dem Bruch gelegentlich durch Hilfsmittel abgebaut wird, die sich in ihrer Wirkung ähnlich wie das zyklische Trimere verhalten. Durch gezieltes Tempern, zum Beispiel bei der Fixierung von Reißkabeln, könnten positive Effekte erzeugt werden, wenn der Kapillarbruch auf der Reißmaschine vollzogen ist. Es muß aber an dieser Stelle folgendes gesagt werden:

Nach Mitteilungen der Forschergruppe Zahn/Kusch¹⁰ kann der zyklisch trimere Anteil in den verschiedenen an-

fallenden Oligoestergemischen bemerkenswert unterschiedlich sein. So bestanden die bei einer HT-Färbung aus der Faser ausgetretenen Oligomeren zu ca. 90% aus zyklischem Trimeren; ein an den Spinnhäften abgesetztes Material enthielt nur ca. 2% zyklisches Trimeres. Texturierte und gefärbte Polyesterfäden hingegen bewirkten Abscheidungen an den Umlenkorganen, in denen das zyklische Trimere zu ca. 67% enthalten war.

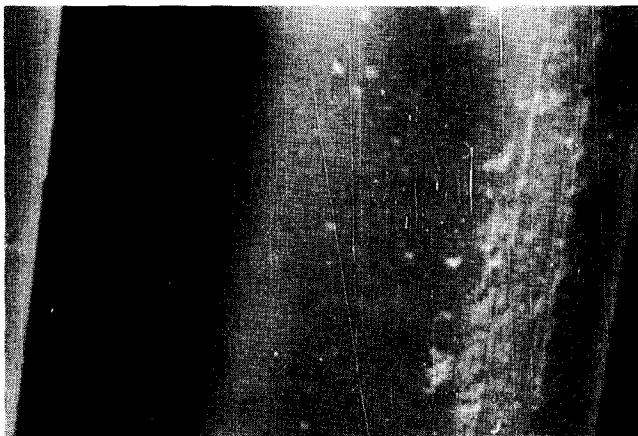


Abb. 23: PES-Carrier-Färbung mit 3% Resolinblau FBL, 200 A/Ag, vor reduktiver Nachbehandlung 1:3600

Die abschließenden Abbildungen 23 und 24 geben Antwort auf die Frage, warum in unserem Leistungsdiagramm die Reibungskräfte Faden/Faden im Falle der Carrier-Färbung vor und nach der reduktiven Nachbehandlung höher liegen im Vergleich zu denen, ermittelt an den PES-Fäden, HT-gefärbt. Sie erkennen in Abbildung 23 deutlich die erheblich verringerte Auflage von Oligoestern. Das ist durchaus erklärbar, weil das Ausschwitzen der Oligoester eine Temperaturfunktion darstellt und unter den Färbbedingungen der Carrier-Färbung erheblich weniger Oligoester ausgeschieden werden. Auch im Falle der Carrier-Färbung konnte ohne Silberbedampfung durch das Avivieren mit der Präparation N eine ausgezeichnete Stereoscan-Aufnahme der PES-Fadenoberfläche ermöglicht werden (Abb. 24).

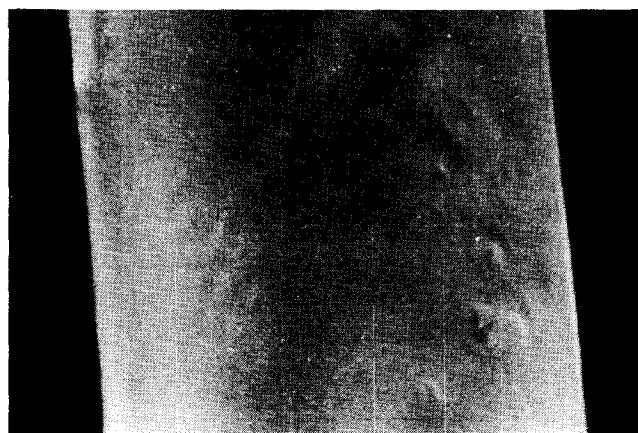


Abb. 24: PES-Carrier-Färbung mit 3% Resolinblau FBL und Duron N nach reduktiver Nachbehandlung 1:3600

Abbildung 25 veranschaulicht die Veränderungen der Reibungskräfte durch den Einsatz der Präparationen 0,2% K bzw. 0,2% N bei 30° C auf dem Praxitest-Laborfärbearrät. Beide Präparationen bewirken eine bemerkenswerte Reduzierung der Reibwerte, ausgewiesen durch die Punkte 3'K, 3'N, 5'K und 5'N. Die Behandlung mit der Präparation N ergibt bei gleicher Fettauflage einen höheren Faden/Faden- und Faden/Stahl-Reibwert. Dieses steht in einer guten Übereinstimmung mit den eingangs vorgestellten Ergebnissen der Arbeitsgruppe Rösch, obwohl dort – wie bereits erwähnt – mit rohweißen

Zellulose regeneratfasern und mit anderen Prüfverfahren gearbeitet wurde.

Abbildung 25 läßt ferner erkennen, daß die Wiederherstellung brauchbarer Werte bei Carrier-gefärbten PES-Fäden etwas schwieriger ist, was sich in guter Übereinstimmung mit der Oberflächentopographie befindet.

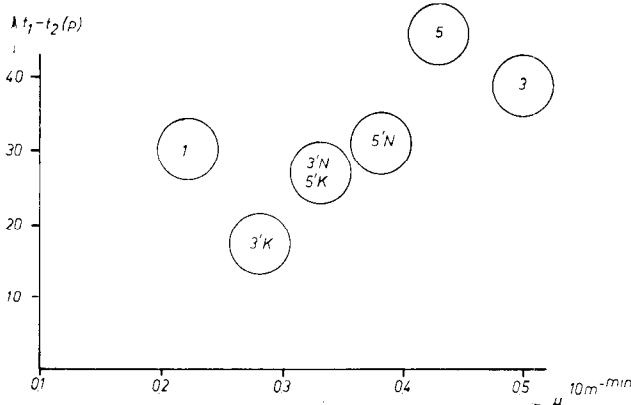


Abb. 25: Veränderungen der Reibungskräfte durch den Einsatz von Präparationen

- Legende:**
- 1 = gewaschen + 0,2% K
 - 3 = HT-gefärbt mit 3% Resolinblau, mit reduktiver Nachbehandlung
 - 3'K = detto + 0,2% kationische Präparation
 - 3'N = detto + 0,2% nichtionische Präparation
 - 5 = Carrierfärbung mit 3% Resolinblau, mit reduktiver Nachbehandlung
 - 5'K = detto + 0,2% kationische Präparation
 - 5'N = detto + 0,2% nichtionische Präparation

Die Versuchsergebnisse sind ein positives und für den untersuchten Fall auch quantitatives Beispiel des Einflusses von Präparationen auf die Verarbeitungseigenschaften gefärbter Fäden. Es soll anschließend die Frage untersucht werden, ob aus dem Leistungsdiagramm für den Fall eines HT-gefärbten PES-Kammzuges Trevira 220 vorausgesagt werden kann, welche der beiden an den Fäden verwendeten Präparationen N und K, in gleicher Konzentration von 0,2% Fett auf die Kammzüge aufgebracht, die bessere Garnauspinnung ergibt. Da es sich bei dem Spinnversuch um ein völlig anderes PES-Material, nämlich um Stapelfasern 3,5 den/80 mm, handelt, können nur aus der Lage der Punkte 3'N sowie 3'K in Abbildung 25 Prognosen abgeleitet werden.

In Tabelle 3 sehen Sie das Ergebnis der Spinnversuche, die im Fasertechnikum nach dem kontinentalen Spinnsystem durchgeführt wurden. Es handelt sich um die Verspinnung eines Trevira-Kammzuges Typ 220, gefärbt mit Dispersionsfarbstoff in der Färberei der VKS in Delmenhorst. Die Auspinnungen des rohweißen und gefärbten Kammzuges sind einander gegenübergestellt. Mit Ausnahme der Wickelneigung sowie der Reißkraft ist keine gesicherte Differenzierung zwischen den beiden Spinnpartien, aviviert mit Duron K und Duron N, vorhanden. Wir erinnern uns in diesem Zusammenhang an Abbildung 25, wo die beiden Reibungswerte im Leistungsdiagramm 3'K und 3'N ebenfalls relativ eng zusammenliegen.

Der niedrige R_s -Wert der mit Duron K behandelten Partie in Höhe von $1.10^6 \{ \Omega \cdot g \cdot cm^{-2} \}$ und die relativ günstige Resistenz gegen die Wickelneigung sind bemerkenswert. Die Kennzahl (sec) bedeutet, daß bei Abzug des Fadens aus dem Streckwerk in ein Fadenabsaugröhrchen 176 Sekunden vergehen, bis der erste Wickel am eisernen Stangenzyylinder auftritt. Tendenzmäßig stimmen die an den ersponnenen Garnen ermittelten Reibwerte Garn/Stahl und Garn/Garn mit den auf PES-Fäden ermittelten Zahlen überein, denn auch bei der Untersuchung des gesponnenen Garnes mit dem Rothschild F-Meter zeigt die gefärbte und mit Duron K avivierte Partie einen niedrigeren Reibungskoeffizienten als die mit der nichtionogenen Präparation Duron N gefärbte und avivierte Partie.

Es soll durch diesen Vergleich aber auch dargelegt werden, daß das Arbeiten mit quantitativen Angaben bezüglich der Faden/Faden- und Faden/Stahl-Reibung nur dann zulässig ist, wenn man von ein und demselben Ausgangsmaterial und von derselben Prüferie spricht. Beachten Sie in diesem Zusammenhang die große Differenz zwischen den Reibungskräften des PES-Garnes im Vergleich zu denjenigen der PES-Fäden. Auf diese Gegebenheiten soll an dieser Stelle ausdrücklich hingewiesen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Möglichkeiten und Grenzen der Meßtechnik zur Erfassung von Reibungskräften im Sinne quantitativer Aussagen über die Wirkungsweise von Präparationen auf die Verarbeitungseigenschaften gefärbter Fasern wurden besprochen. Stereoscan-Aufnahmen erweisen sich auch hier als wertvolles Hilfsmittel bei der Lösung von Aufgaben im Bereich der THM-Industrie.

Die Meßergebnisse, gewonnen aus Haft-Gleituntersuchungen sowohl rohweißer als auch gefärbter Chemiefasern von unterschiedlichem chemischem Aufbau, lassen eine einheitliche Orientierung der Präparationsmoleküle vermuten. Das Verhalten gefärbter und präparierter Fasern unter dem Stereoscan ist ein weiterer Beweis für diese Arbeitshypothese.

Der Meß- und Beratungsaufwand bei der Lösung von Verarbeitungsproblemen in den Sekundärspinnereien wird ständig größer, und die damit befaßten Techniker werden zu immer wertvolleren und teuren Mitarbeitern. Man sollte Verständnis dafür haben, daß dieser erhebliche Aufwand, der nicht nur von der THM-Industrie, sondern auch vom Chemiefaserhersteller zu tragen ist, im Interesse der Erhaltung der Wettbewerbsfähigkeit der Textilindustrie notwendig ist und naturgemäß seinen Preis fordert.

Literatur:

- 1) H. Staudinger: „Organische Kolloidchemie“; Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig (1941)
- 2) W. Sprenkmann: „Schmelzen und Avivieren unter Berücksichtigung der Faserarten und Spinnprozesse“; Z. ges. Textilind. 63, 163 (1961)
- 3) W. Wegener, R. Merkle: „Die elektronenmikroskopische Sichtbarmachung der physikalischen Struktur einer Avivage“; Chemiefasern 16, 981-986 (1966); 17, Titelbild und 171 (1967)
- 4) J. Sikorski, J. S. Moss, P. H. Newman, T. Buckley: „A new preparation technique for examination of polymers in the scanning electron microscope“; J. of Scientific Instruments (Journal of Physics E) Vol. 1, Series 2 (1968)
- 5) J. Sikorski, W. Sprenkmann: „Die Bedeutung einer neuen Behandlungstechnik von Proben aus Polymeren und Wolle unter dem Stereoscan für die Textilindustrie“; Melliand Textilber. 49, 471-474 (1968)

Tabelle 3: Spinnversuche im Fasertechnikum bei Normklima PET Trevira 220, 3,5 den/80 mm

	HL (m)	U (%)	Rs ($\Omega \cdot g \cdot cm^{-2}$)	Nm		Rkm	Dehng. (%)	U (%)	Wickel (sec)	F/Meter	
				soll	ist					F/S (μ)	F/F (g)
Trevira 220 rw	173,5	5,75	$1,16 \cdot 10^7$	48	49,4	30,18	17,78	13,68	81	0,360	45,0
Duron N gefärbt	283,2	4,60	$2,85 \cdot 10^8$	48	49,0	29,18	22,25	13,18	50	0,310	42,0
Duron K gefärbt	306,5	4,32	$4,03 \cdot 10^6$	48	48,0	27,02	21,40	13,35	176	0,290	40,0

- 6) W. Wegener, W. Sprenkmann: „Betrachtungen über das unterschiedliche elektrostatische Verhalten avivierter Fasern und daraus gezogene Folgerungen für die kontinentale Kammgarnspinnerei“; Textil-Praxis 19 (1), 47–58, (2) 163–170, (3) 241–247 (1964)
- 7) W. Brasseler, M. Rösch: „Zur Wirkungsweise von Textilweichmachern“; SVF-Fachorgan 19(9), 635–648 (1964)
- 8) M. Rösch, S. Pfabe: „Über die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit von Faser- und Endlosgeräten“; Melliland Textilber. 52(12), 1361–1367 (1971)
- 9) C. Schlatter, R. A. Olney, B. N. Baer: „Concerning the Mechanism of Fiber and Yarn Lubrication“; Text. Res. J. 29(3), 200–210 (1959)
- 10) P. Kusch: „Tensidbestimmungen an Wollextrakten“; Textil-Praxis 23(5), 328–329 (1968)
- 11) H. Meichelbeck, H. Knittel: „Der Einfluß von Anion- und Kationtensiden auf die chemische Reaktionsfähigkeit von Wolle“; Fette, Seifen, Anstrichmittel 73(1), 25–29 (1971)
- 12) A. S. Weatherburn, C. H. Bayley: „The Sorption of Synthetic Surface-Active Compounds by Textile Fibers“; Text. Res. J. 22 (1952)
- 13) W. Kling: „Die Ionogenität von grenzflächenaktiven Verbindungen und ihre Auswirkungen bei der Naßveredlung“; Melliland Textilber. 36(2), 166–173 (1955)
- 14) H. Müller: „Kationaktive Verbindungen und ihre Anwendungsgebiete“; III. Int. Kongress für oberflächenaktive Stoffe vom 12. bis 17. 9 1960
- 15) G. Schwen: „Die Mizellbildung und andere typische Erscheinungen grenzflächenaktiver Stoffe“; Melliland Textilber. 47(9), 1009–1014 (1966)
- 16) R. C. Croot: „Adsorption of sodium dodecylsulfate by polyamide powder and the effect of the pH on the adsorption“; Berichte des V. Int. Kongr. für grenzflächenaktive Stoffe Vol. II, 581–590 (1968)
- 17) R. Blumenstein: „Evaluation of Auxiliaries“; Am. Dyest. Rep. 12 (4), 970–976 (1967)
- 18) H. L. Röder: „Measurement of the influence of finishing agents on the friction of fibres“; J. Text. Inst. 44(6), T247–T265 (1953)
- 19) H. L. Röder: „The Evaluation of the Spinning Properties of Man-Made Staple Fibers“; Text. Res. J. 28(10), 819–838 (1958)
- 20) H. Stein: „Ermittlung der Haftgleiteigenschaften von Faserbändern und Vorgarnen“; Forschungsbericht NRW Nr. 97 (1955)
- 21) H. Stein: „Prüfeinrichtung zur Ermittlung der Haftgleiteigenschaften von Faserbändern und Vorgarnen“; Textil-Praxis 10(2), 133–140; (4), 335–340; (6), 527–533 (1955)
- 22) H. Stein, A. Erkens: „Auswirkung der Avivierung von Zellwollfasern auf die Bandhaftung und die Gespinnstfestigkeit“; Z. ges. Textilind. 67(11), 869–878 (1965)
- 23) H. Stein, A. Erkens: „Haftkraftbestimmungen an Faserbändern“; Spinner-Weber-Textilveredlung 83(6), 591–598 (1965)
- 24) H. Stein, S. Hobe: „Prüfeinrichtungen zur Ermittlung der Oberflächenbeschaffenheit von Fasern und Fäden“; Textil-Praxis 25(2), 85–88; (3), 150–153 (1970)
- 25) W. Wegener, W. Bechlenberg: „Die Verzugkraftmessung – ihre Anwendung und Auswertung“; Reyon, ZW u. a. Chemiefasern 33(1), 14–19; (2), 78–83; (3) 142–155 (1955)
- 26) W. Wegener, W. Bechlenberg: „Prüfgerät zur fortlaufenden Ermittlung von Verzugkräften“; Textil-Praxis 15(7), 693–697 (1960)
- 27) W. Wegener: „Verzugkraftmessung an Streckenbändern aus Baumwolle“; Textil-Praxis 15(12), 1223–1228 (1960)
- 28) W. Wegener, B. Schuler: „Beitrag zur Grundlagenmessung des Reibungskoeffizienten“; Z. ges. Textilind. 66(4), 250–254; (5), 362–367; (6), 458–463 (1964)
- 29) D. Rothschild: „Fadenspannmessungen an vollsynthetischen Fasern“; Chemiefasern 10, 811–813 (1960)
- 30) A. Ganneau, G. Girardot: „Contributions à l'étude de l'influence de l'ensimage des fils sur le coefficient de frottement“; Ecole Nationale Supérieure des Arts & Industries Textiles Roubaix (Nord) Dissertation 1962–1966
- 31) W. Stein: „Reibungsmessungen an unterschiedlich avivierten Polyester/Wolle-Gespinnsten bei hohen Reibgeschwindigkeiten“; Textil-Praxis 25(4), 208–212 (1970)
- 32) H. Linz: „Zum Problem der Wechselwirkung zwischen Faden und Fadenleitorganen bei schnell laufenden Textilmaschinen“; Vortrag, gehalten auf der 10. Internat. Chemiefasertagung, Dornbirn 1971
- 33) F. L. Scardino, W. J. Lyons: „Fiber Surface Properties in Relation to Linear Assemblies During Processing“; Text. Res. J. 37(10), 874–880; (11), 982–988 (1967)
- 34) G. Valk, E. Loers, P. Küppers: „Die Rolle von Oligomeren bei textilen Verarbeitungsprozessen von Polyesterfasern“; Melliland Textilber. 51(5), 504–508 (1970)

Diskussion

Albrecht: Auch die Ergebnisse aus diesem manchmal etwas alchimistischen Bereich führen uns ja doch hinaus in ein praktisches, reales und wissenschaftlich einigermassen fundiertes Gebiet, wobei wir natürlich noch in keiner Weise am Ende der Ergebnisse sind, sondern es auch hierbei noch eine ganze Reihe von Ansatzpunkten gibt, wo wir eben anfangen müssen weiterzuarbeiten. Beispielsweise mit all den neuen Fasertypen und ihren Geheimnissen und den höheren Geschwindigkeiten müssen wir ja doch in irgendeiner Form mit der Zeit fertig werden.

Müller: Worauf begründet sich Ihre Annahme, daß schwarze Nähfäden in der Industrie besser zu verarbeiten seien als hellgefärbte? Der Beweis wird tagtäglich in der Nähfadenindustrie erbracht.

Sprenkmann: Ich habe in meinem Vortrag von dunklen Farben gesprochen, was die Farbe Schwarz wohl einbezieht. Ich habe aber gesagt: – „Bitte, beachten Sie – gelegentlich wird dort ein gegenständliches Verhalten beobachtet.“ Das heißt, das was keine Feststellung, die jetzt zementiert ist. Ich glaube, daß Dr. Egbers da ist, der könnte Ihnen dazu eine noch etwas ausführlichere Erklärung geben.

Egbers: Dazu muß man sagen, daß generell das, was der Diskussionsredner gesagt hat, stimmt: Schwarze Nähfäden bereiten vielfach große Schwierigkeiten, aber darüber hinaus wird oft festgestellt, daß gerade bei der Verarbeitung von Maschenwaren dunkle Farben beim Nähen weniger Schwierigkeiten ergeben, und es wird vermutet, daß gewisse Farbstoffe auf die Nähfäden durchaus eine Art schmierende Wirkung haben können.

Albrecht: Beim Thema „Nähfäden“ möchte ich noch erwähnen, daß gerade die Applikation – also das Produkt, das oben draufkommt, was Herr Dr. Sprenkmann auch zum Ausdruck brachte – von ganz besonderer Bedeutung ist.

Müller: Sie gaben bei der Reibung Stahl gegen Faser einen μ -Wert an, während Sie bei der Reibung Faser gegen Faser einen Pond-Wert angaben. Pond-Werte sind bei Prüfungen nicht ohne weiteres reproduzierbar, während wir μ -Werte durch ihre Umrechnung und Verhältnisangaben eher reproduzierbar finden.

Egbers: Die Gramm hängen aber doch wesentlich von der Vorspannung ab, von der Erwärmung und von zusätzlichen Parametern. Wesentlich ist jedenfalls, daß Sie ein Verhältnis zwischen Vorreibung und Endreibung erhalten.

Sprenkmann: Ich habe ja gesagt, beachten Sie, bitte, diese unscheinbare Fadenbremse, die symbolisch nur darstellen sollte, daß man dort mit einer konstanten Eingangsspannung arbeiten muß. Sie zwingen mich jetzt aber einzugestehen, was ich nur angedeutet habe. Die Reproduzierbarkeit ist ein ganz ernstes Thema, und dabei haben wir ganz merkwürdige Beobachtungen gemacht. Wir haben beispielsweise festgestellt, daß die Faden/Faden- und Faden/Stahl-Reibung bei Polyäthylenterephthalatfäden und auch -garnen eine gute Reproduzierbarkeit hat mit Variationskoeffizienten, die sich durchaus sehen lassen können.

Wir stehen aber vor einem Rätsel, was das gute alte Nylon 6 und das Nylon 66 betrifft, wo wir uns zwar bemühen, aber keine vernünftige

Reproduzierbarkeit bekommen. Ich habe Glück gehabt, Ihnen hier in 45 Minuten nur die positiven Seiten des Polyäthylenterephthalatverhaltens bezüglich der meßtechnischen Reproduzierbarkeit schildern zu können. Ich habe keine Antwort bereit, warum es beim Nylon anders ist. Ich kann Ihnen aber nur sagen, es ist ein äußerst diffiziles Gebiet, und wir machen jetzt etwas anderes.

Ein ziemlich primitiver, aber gar nicht schlechter Ausdruck für die Faser/Faser-Friction, nach dem man aber trotzdem jahrzehntelang die Produktion steuern konnte, ist die Haftlänge. Wir setzen natürlich bei der Beratung eines Kunden nicht nur auf dieses eine meßtechnische Verhalten. In unserem Fasertechnikum können wir Kammgarn spinnen, wir können Kammzüge herstellen, und wir messen jetzt auch die Faser/Faser-Friction zusätzlich durch die Haftlänge, weil wir – genau, wie Sie sagen – diesen Werten mit Recht mißtrauen.

Wir haben aber inzwischen gelernt, daß wir das Mißtrauen nur bei Nylon 6 und Nylon 66 aufrecht erhalten können, daß Sie aber bei konventionellem und auch bei modifiziertem Polyester – das gilt auch für pillingarme Typen – eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, auch des Pond-Wertes, erzielen können.

Das Interessante ist, daß beim Nylon nicht nur der Stahl/Faden-Wert zweifelhaft ist, sondern auch der Faden/Faden-Wert. Vielleicht könnte jemand der Anwesenden dazu etwas sagen? Vielleicht Herr Dr. Kusch? Die Forschergruppe um Herrn Professor Zahn befaßt sich ja auch mit dieser oligomeren Oligoesterausscheidung, und zwar nicht nur beim Polyäthylenterephthalat, sondern auch bei Polyamiden – und vielleicht kann er uns noch eine Anregung geben, worauf er diese Diskrepanz zurückführen würde.

Kusch: Herr Dr. Sprenkmann, ich halte es durchaus für möglich, daß auch im Fall von Perlon oder von Nylon die Oligomeren eine Rolle spielen, denn wir wissen, daß Caprolactam beispielsweise eine weichmachende Eigenschaft besitzt. Es ist daher durchaus möglich, daß in Abhängigkeit vom Caprolactamgehalt die Gleiteigenschaften der Fasern variieren.

Hinsichtlich der Oligomeren bei Polyester haben wir gehört, daß auch Sie Schwierigkeiten mit diesen Oligomeren hinsichtlich der Präparationsmittel haben. Dazu möchte ich noch gerne etwas ganz Allgemeines sagen, denn heute vormittag war anschließend an den Vortrag von Herrn Professor Senner nicht genügend Zeit, um das genügend zu diskutieren.

Die Schwierigkeiten werden umso eher und in einem umso größeren Ausmaß auftreten, je höher der Oligomerenanteil während des Färbens ist, das heißt, je größer die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren ist. Wir wissen, daß die Färbeparameter, Temperatur und Zeit beispielsweise, die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren beeinflussen. In diesem Zusammenhang kann man ganz allgemein sagen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren durch Carrier erhöht wird.

Wir wissen also, daß in Abhängigkeit von den Färbeparametern die Wanderungsgeschwindigkeit zu- oder abnehmen kann. Es liegt also im Endeffekt der „Schwarze Peter“ beim Färber. Man sollte aber auch dem Färber gegenüber fair sein und angeben, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren auch sehr von der Vorgeschichte des Materials abhängt, das heißt vom Verspinnen, vom Verstrecken und vom Thermofixieren – im Sinne einer Texturierung.

Wir haben gerade in letzter Zeit festgestellt, daß durch den Thermofixierprozeß die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren während

des Färbens ganz gewaltig verändert wird, und zwar in dem Sinn, daß beim Behandeln von thermofixiertem Polyester mit organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Dioxan oder Kohlenwasserstoff, die Wanderungsgeschwindigkeit erheblich verringert wird. Wird dagegen der Polyester hydrothermisch behandelt, so steigt die Wanderungsgeschwindigkeit der Oligomeren durch den Thermofixierprozeß ganz gewaltig an. Es beeinflussen auch hier die Färbeparameter Temperatur, Zeit bzw. Vorspannung den Austritt der Oligomeren ganz entscheidend. Erst wenn man dies alles ganz genau durchforscht hat und alle Zusammenhänge kennt, wird man die Möglichkeit finden, unter Umständen den Thermofixierprozeß so zu lenken, daß der Oligomerenaustritt während der Färbung relativ niedrig ist.

Abschließend möchte ich dieses Thema von Herrn Professor Senner etwas differenzieren und sagen: Wenn wir uns etwas mehr Mühe geben, dann können wir mit weniger Oligomeren leben!

Albrecht: Ich möchte aber doch noch auf unser ursprüngliches Thema zurückkommen: auf die Reibwerte und auf die Haftreibwerte. Zwischen Polyester und Polyamid liegen zwei ganz grundsätzliche Unersehene vor. Beim Polyester wird unser Oligomeres grundsätzlich unlöslich und auf der Faseroberfläche in der Form abgebildet sein, wie uns dies Dr. Sprenmann gezeigt hat, das heißt, die Reibwerte werden entsprechend der Oberflächenbeschaffenheit herabgesetzt.

Beim Polyamid haben wir ganz andere Verhältnisse vorliegen. Die Oligomere dabei haben den Vor- oder den Nachteil, daß sie in Wasser löslich sind. Da aber immer Wasser an der Oberfläche vorhanden ist, müssen diese Oberflächenprodukte eine Art Schmiere bilden. Wenn sie aber Schmier bilden, dann werden Sie selbstverständlich Schwierigkeiten bei der Messung haben. Das ist meiner Meinung nach eine ganz einfache Erklärung. Wir wollen uns jetzt aber auf diesen Vortrag beschränken und nicht die heute vormittag nicht hundertprozentig ausdiskutierten Oligomeren behandeln.

Siegel: Ich hätte als Spinner gerne einen Hinweis. Ihr Vortrag hat mir zwar sehr viel gegeben, aber die erlösende Antwort ist noch nicht gefallen – hinsichtlich der Alterung. Wir haben zwar immer gehaut, daß es so etwas gibt, ohne es richtig erfassen zu können. Wie lange darf man jetzt also Flocken liegen lassen, und wie ist das mit der Alterung? Bei Baumwolle haben wir gesehen, daß sie zehn Jahre lag und sich anstandslos verarbeiten ließ.

Wir haben in der Drei-Zylinderspinnerei nicht nur die Faser/Faser-Reibung und die Faser/Stahl-Reibung, sondern auch eine Faser/Gummi-Reibung bzw. eine Faser/Leder-Reibung, und kein Mensch kann diese Verhältnisse richtig erfassen. Ich finde es daher etwas zu spät, wenn wir erst die Bandhaftlänge messen – zu einem Zeitpunkt, wo das Material schon in vollem Schuß auf Hochleistungsmaschinen ist. Wir müßten doch an der Flocke etwas messen können! Dann könnten wir doch auch verhindern – was hin und wieder passiert –, daß man eine ganze Partie von der Maschine herunterreißen und dem Färber zum Nachavivieren zurückschicken muß, weil sie sich nicht verarbeiten läßt. Sind nicht Ansätze da, wie man in der Flocke bereits messen kann, ob die Spinnfähigkeit oder das Laufverhalten gut ist oder nicht?

Sprenmann: Wie lange kann ich eine gefärbte und präparierte Partie Polyesterflocke nach dem Färben liegen lassen? Polyesterstapel Fasern haben wir während dieser Dissertationsarbeit zwei Jahre lang liegen gelassen, und zwar unter Bedingungen, die keineswegs vollklimatisch waren; es waren Temperaturschwankungen von 12 bis 30° C vorhanden, die bewußt in Kauf genommen wurden. Dies war für mich durchaus noch immer ein einheitlicher Untersuchungsblock.

Außerdem spielt hier auch noch die Dispersität der Präparation eine Rolle. Bei einem nichtionogenen Mittel auf Polyamid würde ich Ihnen – wenn ich Betriebsleiter wäre – dringend raten, die Partie nach ein, zwei Monaten spätestens über die Spinnmaschinen zu nehmen, weil ich nicht sicher bin, ob dieser Effekt sehr viel länger anhält. Wir haben damals ja auch in unserer Arbeit zwischen kationaktiven Präparaten, die bedeutend lagerfähiger sind, und anderen differenziert. Das kann ganz allgemein gesagt werden.

Andererseits haben kationische Präparationen den Nachteil, daß sie „rosten“. Sie kennen sicher das berühmte Ausstoßen am Montagmorgen, wenn die Produktion einer rohweißen, mit Präparation versehenen Chemiefaser zum Anlauf kommt. Das Rosten haben wir noch nicht hundertprozentig überwunden, obwohl es schon Methoden gibt, es auf ein Minimum zu reduzieren.

Auf Grund unserer jahrzehntelangen Erfahrung ist es nicht möglich, eine Flocke in die Hand zu nehmen – selbst unter der Voraussetzung, daß alle Vorbehandlungen bei Normklima vor sich gegangen sind und ich ganz saubere Hände habe – und in nur einem Versuch beispielsweise durch Beurteilung des Geräusches oder des Griffes Voraussagen für die Spinnbarkeit zu machen, das können wir nicht. Die Entwicklung wird aber auch gerade von unserer Seite immer wieder dazu gedrängt, Kleinaggregate zu entwerfen, mit deren Hilfe man solche Vorausagen machen könnte.

Ich weiß, Herr Dr. Albrecht, Sie haben in Kassel eine Plattenanlage gehabt – worauf wir häufig sehr interessante Ergebnisse ersponnen haben. Dort konnte man Versuche machen, die in drei, vier Stunden erledigt waren. Könnte man aus diesen Ergebnissen nicht Rückschlüsse ziehen?

Albrecht: Diese Versuche waren schneller erledigt. Ich glaube aber nicht, daß man damit zu den gewünschten Resultaten kommt – ganz bestimmt nicht.

Sprenmann: Dann ist die zweite Hoffnung, durch die Weiterentwicklung eines Geräts à la Wegener-Bechlingenberg zum Erfolg zu kommen, auch vergebens. Dabei muß man allerdings erst die Luntlen formieren, was jedoch relativ schnell vor sich geht. Es ist nur die Frage, ob man aus der Verzugscharakteristik von Luntlen den gewünschten Aufschluß bekommt.

Wir wurden einmal von einem Kammgarnspinner, der seine Perlonabgänge schwarz überfärbte, nachdem wir über dieses Gerät vorgetragen hatten, vor das Problem gestellt, anzugeben, wieviel des überfärbten Materials er einer Mischung aus 55 Prozent Polyester und 45 Prozent Wolle der normalgefärbten Polyesterkammzugproduktion zumischen darf. In der Folge haben wir dann festgestellt, daß es darauf ankommt, wie die Linien, die Sie im doppellogarithmischen Maßstab beim Auftragen der Verzugskraft erhalten, aussehen. Laufen diese

Linien parallel, dann können Sie nach unseren Erfahrungen A und B ohne jedes Risiko mischen. Wenn aber diese Linien, wie in dem untersuchten Fall, sehr stark divergieren, dann muß man sehr vorsichtig sein.

Wir schlugen daher vor, 10 bis 15 Prozent der überfärbten Ware zuzumischen. Unsere Annahme stimmte ziemlich genau. Da die Risiken einerseits mit den sehr stark anwachsenden Produktionseinheiten zunehmen, andererseits man aber auch durch ständiges, sehr starkes Wechseln sehr beweglich sein muß, muß man eine Möglichkeit haben – ein Prüfverfahren –, ein Gerät vorher einzusetzen, denn man kann nicht immer erst warten, bis es in der Spinnerei nicht läuft!

Albrecht: Ich bin der Meinung, daß man sich über Bandverzugsmessungen doch wenigstens helfen kann. Das Band muß man in irgendeiner Form herstellen, und an diesem Bandverzugsmessungen – gleich, welcher Art Band es ist – durchführen.

Sprenmann: Wenn Sie Interesse an dem Thema haben, möchte ich noch ergänzen, daß einige Herren von der TNO in Delft ebenfalls eine Methode entwickelt haben – das gilt vor allem für Streichgarnspinner –, bei der Sie auch aus solchen Verläufen Voraussagen über das charakteristische Verzugverhalten von Faserbändern und -luntlen machen können und damit ebenfalls durchaus Industrieberatung treiben.

Albrecht: Wir haben schon vor 14 oder 15 Jahren Veröffentlichungen gemacht, wie wir in dieser Beziehung unsere rohweiße Produktion steuern. Das geschieht alles über die Bänder – allerdings gab es damals nur Normalkarden, Schnellläuferkarden gab es noch nicht –, mit diesen würden wir es uns auch nicht zutrauen. Mit diesem Verfahren konnten wir ganz gut arbeiten.

Wincor: Im Zusammenhang mit der Verarbeitbarkeit von Zellwollstapel Fasern ist es manches Mal von Interesse zu erfahren, wie die Verteilung der Avivagen auf den Fasern topochemisch vorliegt. Ist es möglich, eine Analyse durchzuführen, ohne – nach Möglichkeit – die Lage der Avivagen zu verändern? Kann man beispielsweise mikroskopisch verfolgen, wie die Auflage vorliegt?

Sprenmann: Mit Signierfarben können Sie sich etwas Einblick verschaffen, wie die Verteilung der Präparation in der Versuchsspinnerei vorliegt. Hier treten aber schon wieder andere Probleme auf. Man kann aber auch die Präparation mit Leuchtmarkierungsfarben kennzeichnen.

Die TNO hat mit radioaktiv markierten Substanzen gearbeitet, die man mit dem Detektor abgreifen kann. Es gibt sicher hier verschiedene Möglichkeiten.

Albrecht: Darf ich etwas ganz Gehässiges dazu sagen? Wenn Sie diese Präparate auch nur einigermaßen verteilen, dann hat sich eigentlich immer herausgestellt, daß das ausreicht, weil noch statistische Gesetzmäßigkeiten in den Faserluntlen dazukommen. Es ist dies eine berühmte Frage, die bei der Unterscheidung von Badavivierung, Sprühavivierung usw. auftaucht, die sich hier zwar eindeutig durch unterschiedliche Verteilung auszeichnen, in der Spinnbarkeit aber, wenn beides richtig gemacht ist, sich grundsätzlich nicht bemerkbar macht.

Sprenmann: Da muß ich aber sehr widersprechen. Ich habe vor kurzer Zeit über dieses Problem gearbeitet und kann dem nicht zustimmen. Das größte Gegenargument, das ich anführen kann, ist die Wolle.

Wir haben 500 Tonnen einmal klassisch über die Waschbatterie genommen, haben sie am Ausgang des Trockenofens geschmälzt, das heißt nach Altväterweise gesprüht – wunderbar. Wir haben 500 Tonnen ebenfalls dieser ungefähr einheitlichen Provenienz im letzten Spülbad in der Flotte bearbeitet – das ist schiefgegangen. Ich kann aber auch andere, ähnliche Beispiele aus Kammgarnspinnereien nennen. Für den Spinner ist eine Sprühstelle oben eine Schmutzstelle; das ist eine Stelle, wo sich Faserbärte bilden, wo die Qualität des Garns angeht und, und diese kostet daher zusätzliche Reinigung.

Es ist auch festgestellt worden, daß man mit dem Sprühverfahren bessere Erfolge erzielen kann als mit dem Badverfahren. Diese Tatsache hat die Kammgarnspinnerei, von der ich jetzt spreche, sehr viel Geld gekostet.

Meine Erfahrungen sind hier wirklich anders, ich kann Ihnen aber hiezu noch keine Antwort geben. Sie haben im Bad eine ganz andere statistische Verteilung der Mizelgrößen als beim Sprühverfahren. Im Sprühverfahren erhalten Sie die vom Chemiker willkürlich hergestellte Teilchenverteilung in Form einer Gaußschen Verteilungskurve, womit man arbeiten kann. Im Bad geht es aber anders zu. Denken Sie nur einmal an die Avivierung von Polyester- oder Perlonkammzügen im Avivierbad! Da wird festgestellt, daß je nach Farbe, je nach Titer u. ä. ein unterschiedliches Sorptionsvermögen der Präparationsmittel aus dem Bad resultiert, wodurch sich wiederum Schwankungen ergeben. Wenn ich nun ein Band nehme und es bespritze, dann haben wir wirklich eine gute Verteilung sowohl der kleinen als auch der großen Teilchen. Die kleinsten Teilchen, die können nicht migrieren, das haben wir ja auch festgestellt.

Albrecht: Ich glaube, wir können hierüber einig werden, wenn wir zur Frage der Applikation, der pH-Wert-Einstellung usw. kommen, denn ich habe sehr bewußt gesagt: „Badavivierung – Sprühavivieren, wenn man es richtig macht.“

Senner: Ich glaube, wir sind in der Frequenz gar nicht so weit voneinander entfernt.

Sprenmann: Das waren wir nie, Herr Professor.

Senner: Der wesentliche Unterschied scheint zu sein – ich hoffe, das heute früh gezeigt zu haben –, daß wir uns mit HT-Färbungen, wo gleichzeitig Carrier mitverwendet waren, beschäftigten, während Sie die Alternative HT-Färbungen oder Carrierfärbungen untersuchten.

Wenn Sie bei 100° C carrierfärben und gerade im Löslichkeitsbereich der zyklischen Trimeren liegen, dann ist es durchaus denkbar, daß sich diese Oligomeren, die sich hier niederschlagen, nicht sehr fest mit der Oberfläche verpacken und nachher bei der reduktiven Nach-

behandlung relativ leicht entfernt werden können. Wir haben zum Teil bei 130° C gefärbt – ohne Verwendung von Carriern –, und da sind die Oligomeren doch ungleich fester mit der Oberfläche verhaftet und durch die reduktive Nachbehandlung nicht so ohne weiteres zu entfernen. Die zyklischen Trimeren sind relativ alkalibeständig.

Albrecht: Ich möchte in diesem Zusammenhang auf ein Wort von Herrn Dr. Sprenkmann aufmerksam machen, daß nämlich die Faser an der Oberfläche extrem glasig erscheint, was ja auch das Bild zeigte. Sie erscheint also wirklich etwas anders als die andere Faser. Das Wort „glasig“ hat aber auch die Bedeutung von irgendwie „zugeschmolzen“, und ich nehme an, daß Sie es bewußt gewählt haben. Es ist nicht nur die Temperatur, sondern offensichtlich auch eine Beeinflussung der Oberfläche, die wir weiter noch unter die Lupe nehmen müssen.

Boxan: Ich möchte noch einmal auf die Frage der Alterung und Verarbeitbarkeit von Kammzügen zurückkommen. Nehmen wir an, wir hätten jetzt Kammzüge derselben Art, aus derselben Produktionsperiode, die gleich gefärbt oder rohweiß seien, an den Sekundärspinner ausgeliefert. Der eine liefe wunderbar, der andere nicht. Woran ist das gelegen? – Dann wird die Frage gestellt: „War der Kammzug ausgetrocknet? Kann es daran liegen? Oder war er unsachgemäß gelagert?“ – Und dann beginnt die Sucherei.

Wie ist beispielsweise der Wasserhaushalt eines lagernden Kammzuges oder einer lagernden Flocke in Zusammenhang mit der Migration oder der aufgetragenen primären Präparation zu bringen? Abschließend stellt sich heraus: Der eine war schlecht gelagert und daher stark ausge-

trocknet – beide waren aber mit einer Produktionsfeuchtigkeit von etwa 1 bis 2 Prozent ausgeliefert worden –, der andere kam mit der Originalfeuchtigkeit auf die Maschine.

Kann man mit einer Nachbefeuchtung oder mit einer Klimatisierung bzw. durch Besprühung den ursprünglichen Zustand wieder herstellen, der die Verarbeitungseigenschaften beeinflusst, oder nicht?

Sprenkmann: Ja. Es gibt Firmen, die davon leben, Präparationen zu verkaufen, die nichts anderes bewirken, als den Wasserhaushalt zu verbessern. Daß Sie der Präparation einen starken antikorrosiven Zusatz geben müssen, ist auch verständlich. Ich warne jedoch ausdrücklich davor, in diesem Fall mit Wasser zu spritzen. Das gibt keine Freude. Außerdem wird – Sie sehen, daß wir uns immer wieder mit den Chemiefaserproduzenten kurzschließen – diesem „Befeuchtungswasser“, wie ich es nennen will, etwas zugesetzt, was den Verzug erleichtert, damit Sie leichter vom großen zum kleinen Querschnitt kommen können. Wir geben aber auch Substanzen dazu, die die Haft-Gleiteigenschaften unterstützen. Ich nehme an, Sie sprachen eben von Polyester, weil Sie von 1 bis 2 Prozent Feuchtigkeit sprachen, ja.

Boxan: Zum Beispiel, ja.

Sprenkmann: Es ist durchaus richtig, das kann man durchaus machen.

Albrecht: Sicher wird Herr Dr. Sprenkmann auch noch in den nächsten Tagen für ein Gespräch im kleinen Kreis bereit sein, und wir wollen ihm damit für seinen Vortrag herzlich danken.

ING. GOTTFRIED TSCHAMLER

POSTFACH 134

DÖBLINGER GÜRTEL 3

A-1191 WIEN

TELEFON 34 66 65

TELEX 07-5364

- TEXTILTECHNISCHES BÜRO
- SCHWEIZER TEXTILMASCHINEN

Auswirkungen von Carriern auf den Färbe- und Veredlungsprozeß von Polyesterfasern

Dr. rer. nat. Gerhard Weckler

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main

Nach einem Überblick über die Vorgänge beim Färben der Polyesterfaser, ihre Färbemöglichkeiten und die gebräuchlichsten Färbeverfahren werden Theorien der Carrierwirkung, Forderungen an die Carrier und Eigenschaften der verschiedenen Carrierarten anhand von Beispielen aus der Anwendungstechnik aufgezeigt.

After a survey of the procedures during dyeing of polyester fibres, of the possibilities to dye them and of the most commonly applied dyeing processes, theories of the carrier-action, the requirements that a carrier must meet and the properties of the various types of carriers are shown by giving examples from application technology.

1. EINLEITUNG

Als vor rund 20 Jahren durch Waters¹ die Bezeichnung Carrier (= Träger) für Hilfsmittel gewählt wurde, die beim Färben der Polyesterfaser eine farbvertiefende Wirkung besitzen, hat wohl niemand gedacht, welche Fülle von Hoffnungen und Enttäuschungen dieses Wort mit sich bringen würde.

Erinnern wir uns, daß ein in den Anfängen der Polyesterfärberei bestechendes Argument für die Verwendung solcher Hilfsmittel war, daß bei Einsatz von Carriern im Färbebad mit Dispersionsfarbstoffen dieselben Farbtiefen auf klassischen Färbemaschinen und -apparaten bei Kochtemperatur erreicht werden können wie ohne solche Mittel auf kostspieligen Hochdruckfärbeanlagen, die damals in den meisten Fällen neu angeschafft werden mußten.

Der Werbeslogan „HT-Anlage des kleinen Mannes“ bei Einsatz dieser Wunderdroge – genannt Carrier – auf den klassischen Färbemaschinen brachte manche kleine Färberei dazu, anzunehmen, daß alle färberischen Schwierigkeiten, die die neue Faser mit sich brachte, dadurch gelöst werden könnten. Das Erwachen war oft bitter, als sich herausstellte, wie zahlreich die neu auftretenden Probleme waren.

Es wurde und wird noch viel über die Notwendigkeit dieser Produkte diskutiert, obwohl jeder Fachmann bestätigen muß, daß beispielsweise das Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen bei Kochtemperatur nach dem derzeitigen Stand der Technik ohne Einsatz von Carriern keine befriedigende Farbausbeute ergibt und eine andere erfolgreiche Arbeitsweise nicht möglich ist.

Das Färben mit Carriern beschränkt sich auch heute nicht auf das Färben der Polyesterfaser. Mit dem Aufkommen von Triacetatfasern um 1958 ergab sich eine weitere Einsatzmöglichkeit für Carrier, die das von Haus aus bessere Ziehvermögen der Triacetatfasern für Dispersionsfarbstoffe weiter verbessern half, besonders bei der Anwendung langsam ziehender und bessere Naßechtheiten aufweisender Farbstoffe.

Geeignete Produkte beschleunigen auch das Färben von Polyvinylchloridfasern mit Dispersionsfarbstoffen, obwohl dabei besondere Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden müssen, um ein zu starkes Schrumpfen der Faser zu vermeiden.

Ebenso besteht die Möglichkeit, bei Polyacrylnitrilfasern sowie bei den neuen modifizierten Polyamidfasern Quiana® oder Nomex® carrierwirksame Produkte einzusetzen. In dieser Arbeit sollen jedoch nur Carrier für das Färben von Polyesterfasern diskutiert und die bisher bekannten Kenntnisse ihrer Wirksamkeit sowie ihre Möglichkeiten und Grenzen aufgezeigt werden.

2. VORGÄNGE BEIM FÄRBen VON POLYESTERFASERN

Zum besseren Verständnis für die Wirkung der Carrier beim Färben von Polyesterfasern sei nochmals kurz an die Einflüsse, die beim Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen eine Rolle spielen, erinnert.

a) Der Einfluß der Faserfixierung

Zunächst sei festgehalten, daß die Färbereigenschaften der Polyesterfasern durch das Ausmaß der Faserfixierung bestimmt werden². Mit zunehmender Fixiertemperatur nimmt die Färbbarkeit zunächst ab und steigt oberhalb 180–190° C wieder an. Man erklärt sich diesen Abfall der Farbstoffaufnahme mit dem zunehmenden Kristallisationsgrad und damit der dichteren Packung des Fasermaterials, vor allem an der Faseroberfläche. Dadurch nimmt die Faseroberfläche weniger Farbstoff auf, der „Lösevorgang“ und die Diffusion des Farbstoffs in das Faserrinnere werden erschwert.

b) Der Einfluß des Ver Streckungsgrades

So versteht sich auch, daß höher verstreckte Polyesterfasern, also Fasern mit höherem Kristallisationsgrad, wesentlich weniger Dispersionsfarbstoff aufnehmen als niedriger verstreckte.

c) Der Einfluß der Löslichkeit

Für das Färben von Polyesterfasern gut geeignete Dispersionsfarbstoffe sollen ein Minimum an Wasserlöslichkeit aufweisen, wobei die günstigsten Werte zwischen 0,1 bis 10 mg/l, bei 80° C, liegen.

® = registriertes Warenzeichen

d) Aufziehgeschwindigkeit, Affinität zur Faser und Diffusionsgeschwindigkeit

Die genannten Begriffe sind ebenfalls von ausschlaggebender Bedeutung für die Eignung von Dispersionsfarbstoffen zum Färben von Polyesterfasern.

Ein Maß für die Affinität eines Farbstoffs ist der Verteilungskoeffizient der Farbstoffe zwischen Faser und Färbebad.

Ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit ist der Diffusionskoeffizient, der die Substanzmenge angibt, die beim Konzentrationsgefälle 1 in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 wandert. Diese wiederum ist abhängig von der Größe der Farbstoffmoleküle, das heißt von ihrer geometrischen Struktur.

Weiters ist sie von intermolekularen Kräften (wie Dipol-, Induktions-, Dispersionskräften und Wasserstoffbrückenverbindungen) abhängig³.

Je größer ein Farbstoffmolekül im Vergleich zu den intermolekularen Zwischenräumen und je stärker seine Wechselwirkungen mit der Fasersubstanz sind, umso langsamer wird es diffundieren. Für die Färbvorgänge ist nach Merian und Lerch⁴ die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmend. Ein direkter Zusammenhang zwischen Aufziehgeschwindigkeit und Diffusionskoeffizienten besteht wegen des Einflusses der Wasserlöslichkeit nicht. Wenn die Wasserlöslichkeit nicht mehr ausreicht, ist die Diffusion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend.

Die Aufziehgeschwindigkeit soll sich in recht guter Näherung durch das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Quadratwurzel der Wasserlöslichkeit angeben lassen.

® = registriertes Warenzeichen

Schematisch läßt sich das Verhalten des Farbstoffes während des Färbens wie folgt darstellen (Abb. 1).

Nach den heutigen Erkenntnissen dringt der Dispersionsfarbstoff über die wäßrige Lösung in die Faser ein⁵.

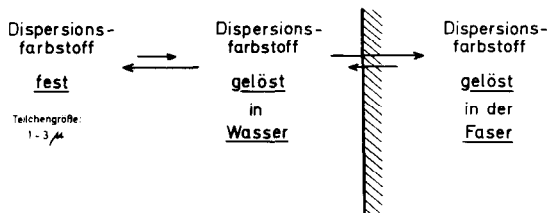


Abb. 1: Verhalten des Dispersionsfarbstoffes während des Färbens

3. FÄRBE MÖGLICHKEITEN FÜR POLYESTERFASERN

Für das Färben des auch heute noch marktbeherrschenden Typs von Polyesterfasern aus Äthylenglykolykterephthalat mit nicht gelockter Faserstruktur haben nach wie vor die Dispersionsfarbstoffe die größte Bedeutung, und alle Färbverfahren sind darauf ausgerichtet, die Aufnahme der Dispersionsfarbstoffe zu verbessern⁶.

Theoretisch läßt sich dies erreichen:

- a) durch Verwendung von Farbstoffen mit geringerer Molekülgröße;
- b) durch hohe Energiezufuhr, das heißt durch die Einhaltung hoher Färbetemperaturen, um eine Lockerung der Faserstruktur zu erhalten;
- c) durch Verwendung von Hilfsmitteln, die ebenfalls eine Lockerung des kompakten Fasergefüges herbeiführen.

Auszuschließen ist nach dem Stand der Technik die unter a) genannte Möglichkeit. Farbstoffe, deren Moleküle so klein sind, daß sie von der Polyesterfaser schon bei Kochtemperatur ohne Verwendung von Hilfsmitteln in ausreichender Menge aufgenommen werden, besitzen im Vergleich zu den in der Polyesterfärberei gebräuchlichen Dispersionsfarbstoffen meist unbefriedigende Echtheiten.

In der Praxis werden daher derzeit beim Färben von Polyesterfasern hauptsächlich die unter b) und c) genannten Methoden in den gebräuchlichen Färbverfahren für sich allein oder kombiniert angewandt⁶.

Es sei noch erwähnt, daß neu entwickelte, modifizierte Polyesterfasertypen mit gelockter Faserstruktur neben einer Verbesserung bestimmter Fasereigenschaften (z. B. geringerer „Pillingneigung“) auch ein verbessertes Aufziehvermögen für Farbstoffe zeigen.

4. FÄRBEVERFAHREN FÜR POLYESTERFASERN

Grundsätzlich können zwei Verfahren zum Färben von Polyesterfasern und deren Mischungen unterschieden werden:

Ausziehverfahren (Färben in wäßrigen Bädern)

und

kontinuierliche Verfahren (Klotzfärbverfahren bzw. Druckverfahren)

Die gebräuchlichsten Ausziehverfahren sind:

- a) Färben unter Mitverwendung von färbebeschleunigend wirkenden Hilfsmitteln in wäßrigen Bädern bei Kochtemperatur (auch Carrierverfahren genannt).
- b) Färben in wäßrigen Bädern bei Hochtemperaturbedingungen bis maximal 140° C oder in Kombination mit Carriern bis 130° C (auch HT-Verfahren genannt).
- c) Färben in wäßrigen Bädern von 104–106° C mit geringen Carrierzusätzen (beim Färben von Polyesterfaser/Wolle).

In allen genannten Ausziehverfahren und auch in Kontinuierverfahren spielen färbe-(bzw. druck-)beschleunigende Hilfsmittel einer mehr oder weniger entscheidende Rolle.

Da die Mitverwendung solcher Produkte in den genannten Verfahren neben entscheidenden Vorteilen auch eine Reihe von Problemen und Schwierigkeiten mit sich bringt, sollen im folgenden die Wirkungsweise von Carriern und ihre anwendungstechnischen Eigenschaften diskutiert werden, um damit das Risiko, das bei Einsatz von Carriern für die Farbstoffe und die Faser gegeben ist, nach Möglichkeit zu erkennen und die Grenzen des Carriereinsatzes festzulegen.

5. ERLÄUTERUNG DER BEZEICHNUNG CARRIER

Der Name Carrier (= Träger) sagt aus, daß das Hilfsmittel den Farbstoff in die Faser hineinträgt, eine Vorstellung, die heute wohl als überholt angesehen werden darf. Dasselbe gilt für die Bezeichnung „Swelling Agents“, die für farbvertiefend wirkende Produkte wegen ihrer oft quellenden Wirkung vorgeschlagen wurde.

Zugegeben, beide Bezeichnungen beinhalten eine Teilwirkung dieser Hilfsmittel, sie entsprechen jedoch mit Sicherheit nicht dem wahren Sachverhalt. Viel treffender dürfte nach den heutigen Auffassungen die Bezeichnung „Dyeing Accelerant“ (= Färbebeschleuniger) sein.

Eine Änderung in der Namensgebung für farbvertiefende Produkte zu erreichen dürfte aber ziemlich aussichtslos sein, da die Bezeichnung „Carrier“ zum festen Sprachgut in der Textilindustrie geworden ist. Es soll deshalb auch bei unseren weiteren Ausführungen dieser eingeführte Name verwendet werden.

6. THEORIEN DER CARRIERWIRKUNG

Es stehen zur Zeit noch rund zehn verschiedene Ansichten über die Wirkung der Carrier zur Diskussion. Sicher ist, daß keine dieser Theorien eine umfassende Erklärung bringt und daß die Wirkung der Carrier äußerst komplex ist.

Immer mehr neigt man heute zu der Ansicht, daß eine Carrierwirkung eher in der Faser als im Färbebad zu suchen ist. Der von der Faser absorbierte Färbebeschleuniger dürfte in erster Linie die innere Struktur der hydrophoben Polyesterfaser lockern, so daß der Farbstoff schneller in das Faserrinnere eindringen kann. Der Vorgang wird etwa so gedeutet, daß der Carrier Bindungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen löst und durch leichter spaltbare Faser-Carrierbindungen ersetzt. Dadurch soll auch die Beweglichkeit der Kettenmoleküle erhöht werden, wodurch die Faser unter gleichen thermischen Bedingungen durchlässiger wird und sich damit die Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe erhöht (Abb. 2)⁷.

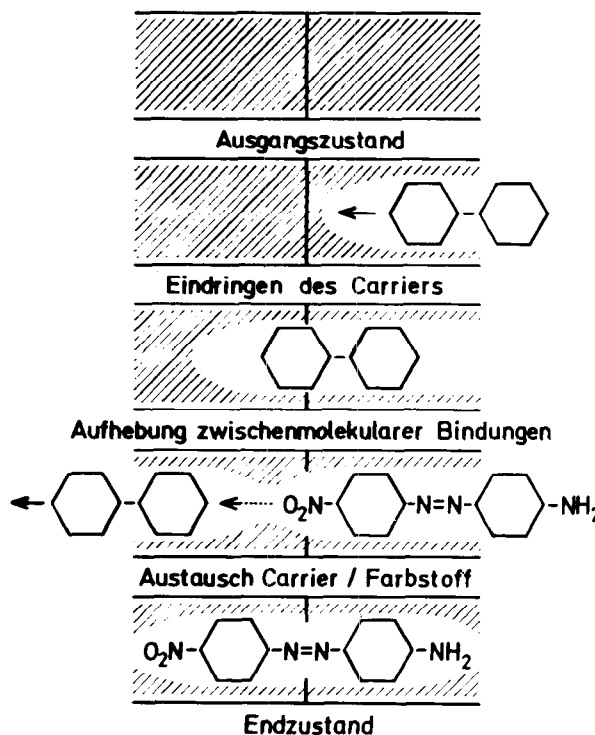


Abb. 2: Carriertheorien

7. FORDERUNGEN, DIE AN EINEN CARRIER GESTELLT WERDEN:

1. Maximale färbebeschleunigende Wirkung ohne Beeinflussung der Farbtiefe
2. Verbesserung der Egalität von Färbungen
3. Keine negative Beeinflussung der Echtheitseigenschaften von Färbungen
4. Leichte Emulgierbarkeit und Stabilität der Emulsion
5. Keine Gefahr der Fleckenbildung durch die verdampfte und wieder kondensierte carrierwirksame Substanz, also gute Reemulgierbarkeit
6. Anwendbarkeit auch beim einbadigen Färben mit anion- und kationaktiven Farbstoffen (z. B. von Polyester/Polyacrylnitrilmaterial)
7. Keine Förderung des Antönens der Begleitfasern beim Färben von Polyester/Wolle oder Polyester/Zellulose
8. Leichte Entfernbareit nach dem Färben
9. Keine negative Beeinflussung der Fasereigenschaften (z. B. nur geringe Quell- und Schrumpfwirkung, keine Griffverhanung)
10. Geringe Geruchsbelästigung
11. Ungiftigkeit
12. Wirtschaftlichkeit
13. Lagerbeständigkeit

Bis heute ist es nicht gelungen, einen Carrier zu entwickeln, der all diesen Forderungen gerecht wird. Man ist gezwungen, bei der Auswahl und Anwendung unter Berücksichtigung der jeweiligen Betriebsverhältnisse Kompromisse einzugehen.

8. CARRIERWIRKSAME SUBSTANZEN

Es sind in den letzten Jahren Hunderte von Substanzen auf ihre färbebeschleunigende Wirkung untersucht worden, in der Hoffnung, den Idealcarrier zu finden, der die angeführten Forderungen erfüllen kann.

Von den vielen Carriern, die auf dem Markt anzutreffen sind, kann man jedoch mit vollster Überzeugung sagen, daß keines dieser Produkte alle n Wunschen gerecht wird.

Man kann die zur Zeit wichtigsten Produkte grob in folgende Gruppen einordnen:

- Aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Diphenyl, Methylnaphthain, Tetralin, Xylole)
- Phenole (z. B. o- und p-Phenylphenol, Benzylphenol)
- Aromatische Äther (z. B. Chlor-phenyläther, Diphenyläther)
- Aromatische Carbonsäureester (z. B. Benzoesäuremethyl- und Benzoesäurebenzylester, Salicylsäureäthylester, Terephthalsäuredimethylester)
- Halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Di- und Trichlorbenzole)

Sie liegen in den Handelscarrieren als wirksame Komponenten allein oder in Mischung miteinander vor. Beliebte Mischungen sind beispielsweise Diphenyl/o-Phenylphenol, manchmal zusammen mit Estern, Xylole oder Chlorbenzolen, so daß sich mit den notwendigen Emulgatoren – die wiederum meist Mischungen aus anionaktiven und nichtionogenen Produkten sind – der Handelscarrier in seinen chemischen, physikalischen und vor allem anwendungstechnischen Eigenschaften als ein oft überaus komplexes und wenig überschaubares Gebilde darstellt.

9. EIGENSCHAFTEN VON CARRIERN

Aus dem vorher Gesagten ergibt sich, daß zwar alle Carrier gewisse Eigenschaften gemeinsam haben, andere Eigenschaften jedoch charakteristisch für bestimmte Produktklassen sind. Im folgenden sollen die wichtigsten anhand von Beispielen aufgeführt werden:

A. Farbvertiefende und färbebeschleunigende Wirkung

- a) Färben von Polyesterfasern bei Kochtemperatur
Nach dem Stand der Technik ist es nicht möglich, ohne

Carrierzusatz beim Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen bei Kochtemperatur befriedigende Farbausbeuten zu erhalten (Abb. 3).

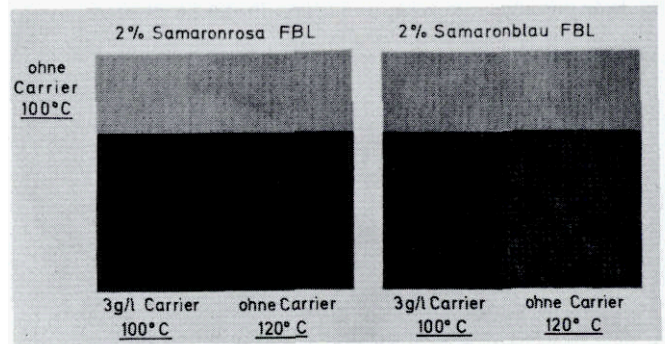


Abb. 3 Carrierwirkung

Durch Einwirkung der Färbebeschleuniger auf die Polyesterfaser ist diese in der Lage, ähnlich wie bei Zufuhr von Wärmeenergie, in der gleichen Zeit mehr Farbstoff aufzunehmen.

Die Dosierung muß exakt nach Angaben der Herstellerfirma erfolgen. Man darf sich auch nicht dazu verleiten lassen, während des Färbeprozesses unkontrolliert Carrierzusätze zu geben.

Jeder Handeiscarrier hat gegenüber den einzelnen Farbstoffen ein Leistungsmaximum. Dies bedeutet, daß es eine sowohl von der Farbstoffkonstitution und -konzentration als auch von der Konstitution und Menge der wirksamen Substanz und vor allem der Emulgatoren abhängige, optimale Carrierkonzentrationen gibt, wobei zusätzlich das jeweilige Flottenverhältnis mitberücksichtigt werden muß.

b) Einbadiges Färben von Polyester-/Polyamidfasern

Durch sorgfältige Auswahl von Dispersionsfarbstoffen, die vornehmlich den Polyesteranteil anfärben, und Carriern – vorzugsweise solchen auf Esterbasis – kann die Mischung einbadig im gleichen Farbton oder unterschiedlich gefärbt werden, wobei zum Färben des Polyamidanteils Säurefarbstoffe verwendet werden.

c) Einbadiges Färben von Mischungen aus regular und kationisch anfärbbarer Polyesterfaser

Hierbei können ebenfalls durch sorgfältige Auswahl von Dispersions- und kationischen Farbstoffen sowie von Carriern, die als Emulgatoren überwiegend nichtionogene Produkte enthalten müssen, Farbeffekte erzielt werden, die ohne Carrier beim Färben unter HT-Bedingungen nicht im selben Maße erreichbar sind.

d) Einbadiges Färben von Mischungen aus Polyester-/Polyacrylnitrilfasern

Auch hier gelingt es durch Verwendung ausgesuchter Dispersions- und kationischer Farbstoffe sowie von Carriern, die vornehmlich auf Diphenylbasis aufgebaut sind und die wiederum überwiegend nichtionogene Emulgatoren enthalten müssen, interessante Farbeffekte zu erzielen, die durch eine HT-Färbemethode ohne Carrierzusatz nicht möglich sind.

e) Einbadiges Färben von Mischungen aus Polyesterfasern/Wolle

Beim einbadigen Färben von Mischungen aus Polyesterfasern/Wolle, die mit Rücksicht auf den Wolanteil nur bei maximal 106°C gefärbt werden können, spielt die beschleunigende Wirkung der Carrier ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Bei der Auswahl der Carrier ist jedoch auch auf andere Eigenschaften dieser Produkte, wie Förderung der Anschmutzung des Wolanteils, zu achten (siehe Punkt E).

f) Färben von Polyesterfasern unter Hochtemperaturbedingungen

Neben der ausgesprochenen Egalisierungswirkung, die ein Carrier beim Färben von Polyesterfasern unter HT-Bedingun-

gen ausüben soll (siehe Punkt B), fördert der Carrier auch beim Färben der Polyesterfaser unter HT-Bedingungen zusammen mit der Temperatur eine Auflockerung der Faserstruktur, und man erreicht damit eine Erhöhung der Farbtiefe und eine Verkürzung der Färbezeit. Dies spielt vor allem bei Fasermaterialien eine Rolle, bei denen aus faser-technologischen Gründen eine längere Färbezeit bei 130° C nicht empfehlenswert ist.

Es darf jedoch nicht der oft in der Praxis angetroffene Fehler gemacht werden, daß nach der Devise „viel hilft viel“ zu hohe Carriermengen verwendet werden. Dies kann bei manchen Dispersionsfarbstoffen zu einer Verminderung der Dispersionsstabilität und damit zu unegaligen Färbungen führen. In den allermeisten Fällen reichen Carriermengen von 0,5 bis 1,0 g/l aus.

Bei Anwendung eines HT-Kurzfärbverfahrens, das ja darauf beruht, daß bei einer höheren Temperatur (85–90° C) mit dem Färben begonnen und außerdem noch schneller als gewöhnlich aufgeheizt wird, soll der Carrierzusatz erst gegen Ende des Färbeprozesses in geringen Mengen erfolgen. Auch dann wirkt er noch färbebeschleunigend und bei Einsatz bestimmter Typen vor allem egalisierend (siehe Punkt B).

g) Optisches Aufhellen von Polyesterfasern

Der Aufhelleffekt wird gesteigert, wenn dem Aufheller als „farblosem Dispersionsfarbstoff“ im Bad zur Auflockerung der Faserstruktur geringe Mengen geeigneter Carrier beigegeben werden. Der Carrier ergibt in vielen Fällen auch ein gleichmäßigeres Warenbild. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß nur carrierwirksame Substanzen eingesetzt werden, die keine Vergilbung der Faser – und sei es auch nur in geringem Maße – verursachen.

Nicht geeignet sind Carrier, die auf Naphthol-, Naphthalin-, Alkylnaphthalin- oder Phenolbasis aufgebaut sind. Es ist empfehlenswert, die entsprechenden Informationsschriften der Hersteller zu beachten, die in ihren Rezepten sogenannte „Egalisiercarrier“ (siehe unten) vorschreiben.

B. Egalisierende Wirkung beim Färben unter HT-Bedingungen

Durch Zufuhr von Wärmeenergie wird beim HT-Färbverfahren wie bei Einsatz von Carriern der Widerstand, den die Polyesterfaser den Dispersionsfarbstoffen entgegensetzt, erniedrigt. Darüber hinaus wird durch Wärmeenergie die Löslichkeit der Dispersionsfarbstoffe in der Flotte erhöht und die kinetische Energie der Farbstoffmoleküle beträchtlich gesteigert. Eine Erhöhung der kinetischen Energie der gelösten Farbstoffmoleküle durch Carrier ist jedoch nicht möglich. Zwar können einige Carriertypen auch als Lösungsmittel für Dispersionsfarbstoffe wirken^{7, 11}. Für die Dispersionsfarbstoffe ist jedoch eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch diesen Effekt nicht zu erwarten. Im Gegenteil, es kann durch die als Lösungsmittel für Dispersionsfarbstoffe wirkenden Carrier sogar ein Farbstoffverlust auftreten, da die Polyesterfaser bei einer definierten Temperatur und Zeit nur eine bestimmte, von der Konstitution abhängige carrierwirksame Substanz aufnimmt und der im Carrier gelöste Farbstoff von der im Bad verbleibenden Carriermenge zurückgehalten wird.

Wenn trotzdem beim Färben unter HT-Bedingungen in vielen Fällen der Zusatz geringer Mengen sogenannter Egalisiercarrier zum Färbepfad empfohlen wird, so nicht nur wegen der schon unter Punkt A, f) behandelten färbebeschleunigenden Wirkung, sondern vor allem, weil damit folgendes erreicht werden kann:

1. Die Möglichkeit zum Ausgleichen streifig oder ringelig färbenden Polyestermaterials.
2. Die Verbesserung der Egalität der Färbung bei Verwendung schlecht egalisierender Farbstoffe.

Zu 1.:

Die bei Web- und Wirkwaren auftretenden Streifen oder bei Rundstuhlware die Ringeligkeit können einmal auf Fehler bei der Herstellung von textilen Flächengebilden, wie unterschiedlich hart gespulte Cones für die Strickerei, unterschiedliche Spannung beim Stricken und ungenügendes Entspannen der Ware in der Vorwäsche, zum anderen auf materialbedingte Mängel, wie unterschiedliche Hitzeeinwirkung (z. B. beim Texturieren, Dämpfen oder Setten) sowie auf Verstreckungs-

unterschiede im Rohmaterial vor dem Texturieren, zurückzuführen sein.

Während die schon bei der Herstellung des texturierten Flächengebildes verursachten Fehler in der Färberei kaum mehr ausgeglichen werden können, lassen sich die oben erwähnten materialbedingten Mängel der Faser durch Verwendung nicht oder nur wenig markierender Dispersionsfarbstoffe und vor allem durch Einsatz von „Egalisiercarrier“ ausgleichen oder zumindest ganz wesentlich verbessern.

Dieser Effekt läßt sich sehr gut an einem Testgewebe zeigen, das in Abschnitte mit unterschiedlichem Verstreckungsgrad und unterschiedlicher Dämpfbehandlung eingeteilt ist (Abb. 4).

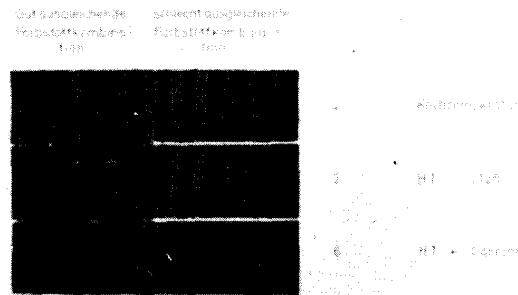


Abb. 4: Einfluß des Färbverfahrens und der Farbstoffauswahl auf die Gleichmäßigkeit einer Wirkware aus texturiertem PES

Beim Färben mit einer Dispersionsfarbstoff-Dreierkombination bei 120° C zeigen die einzelnen Abschnitte stark unterschiedliche Anfärbung. Die Unterschiede in der Verstreckung wirken sich dabei so aus, daß ein höherer Verstreckungsgrad eine hellere, ein geringerer tiefere Anfärbung ergibt. Das gleiche gilt für unterschiedliche Hitzeeinwirkung beim Texturieren und Vorfixieren. Ebenso reagiert auch die Polyesterfaser auf Dämpfunterschiede.

Die Ursache dieser unterschiedlichen Anfärbbarkeit muß in den durch diese Prozesse entstandenen Unterschieden der Orientierung der Molekülketten sowie in Unterschieden der kristallinen und der weniger orientierten „amorphen“ Bereiche, die für die Färbung ausschlaggebend sind, gesucht werden.

Zusätze eines „Egalisiercarrier“ zum Färbepfad ergeben schon bei geringen Einsatzmengen einen guten Ausgleich und mit Mengen von 1,5 g/l an Carrier bereits eine fast einwandfreie Färbung (Abb. 5).

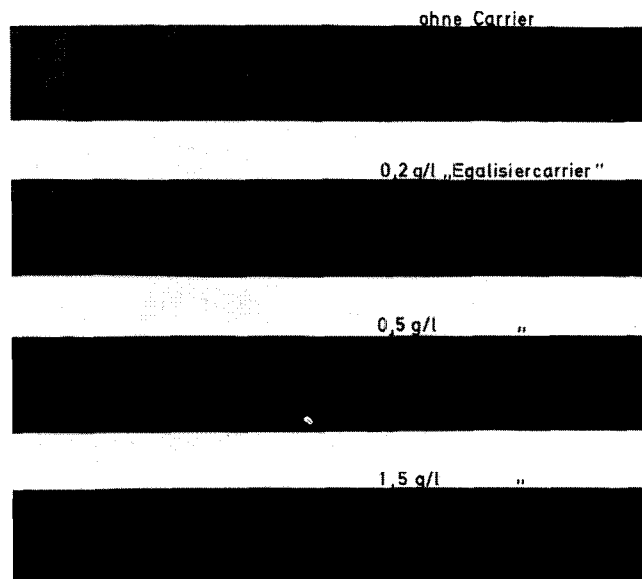


Abb. 5: Ausgleich von Verstreckungsunterschieden

Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß der Einfluß von Ver- streckungsunterschieden auch bei einer HT-Färbung in erster Linie durch Zusatz geringer Mengen an „Egalisiercarrier“ ausgeglichen werden kann, daß jedoch Unegalitäten durch unterschiedliche Dämpftemperaturen in vielen Fällen schon durch eine zusätzliche Temperaturerhöhung ausgegallert werden können.

Zu 2.:

Mit den schon mehrmals zitierten „Egalisiercarrier“ wurden Produkte entwickelt, die neben der carrierwirksamen Substanz Emulgatoren enthalten, die außer ihrer eigentlichen Aufgabe als universell einsetzbare Carrieremulgatoren⁸ zusätzlich sehr gute Dispergier- und Egalisiermittel für Dispersionsfarbstoffe darstellen. Bei Einsatz geringer Mengen (bis 0,5 g/l) solcher Carrier beim Färben unter HT-Bedingungen gelingt es auch bei Verwendung schicht egalisierender Dispersionsfarbstoffe in sehr vielen Fällen (auch von der Farbstoffseite her), gleichmäßige Färbungen zu erzielen.

Bei den genannten Egalisiercarrier ist der Gehalt an egalisierend wirkenden Emulgatoren wesentlich höher als bei den normalen „Aufbaucarriern“. Deshalb werden solche Produkte normalerweise beim Färben bei Kochtemperatur nur bis zu mittleren Farbtönen empfohlen, weil bei höheren Carriermengen, die für das Färben tiefer Töne notwendig wären, die Retardierwirkung stark in den Vordergrund tritt.

Andererseits ist der Gehalt an Egalisierhilfsmitteln in diesen Carrier nicht zu hoch, so daß negative Auswirkungen auf die Hitzestabilität der Dispersionsfarbstoffe und Agglomeration derselben kaum zu befürchten ist.

Aus Sicherheitsgründen wird des öfteren empfohlen, beim Färben unter HT-Bedingungen den Carrierzusatz zum Aus- egalisieren erst nach ca. 1 Stunde Färbezeit ins Färbebad zu geben.

C. Korrigieren von Fehlfärbungen

Mit der egalisierenden Wirkung von Carrier hängt der verbreitete Einsatz dieser Produkte zum Korrigieren von Fehlfärbungen auf Polyesterfasern zusammen. Auch dafür sind die oben diskutierten Egalisiercarrier auf Grund ihres Aufbaus besten geeignet.

Man kann dabei die Verwendung von Carrier unterscheiden:

a) zum Nuencieren des Farbtöns

Nur bei Verwendung flüchtiger Carrier (z. B. auf Esterbasis) wird zum Farbstoffnachsatz auch ein Carrier-Nachsatz zum Firbebad gegeben.

b) zum Ausegalisieren

Partien mit ungenügender Egalität können ebenfalls durch nachträglichen Zusatz von Carrier ausgegallert werden, wobei beim Färben bei Kochtemperatur = je nach Carrier- typ und Emulgatorgehalt – 1 bis 3 g/l, beim Färben unter HT-Bedingungen normalerweise bis 1 g/l zum Einsatz kommen.

c) zum Aufhellen von Färbungen

Um eine etwa 20%ige Aufhellung der Färbung bei Erhalt des Farbtöns zu erreichen, gibt man zum „Aufhellbad“

wieder je nach Carrier- typ 4 bis 6 g/l und arbeitet (bei Verwendung von „Estercarrier“) während 30 Minuten bei 85–100° C oder (bei Verwendung von anderen Carrier- typen) ca. 46 Minuten bei Kochtemperatur.

d) zum Abziehen von Fehlfärbungen

Die besten Effekte werden beim Abziehen unter HT-Be- dingungen (ca. 45 Minuten bei 120° C in langem Flotten- verhältnis) unter Zusatz von Natronlauge, Hydrosulfitt und 2 bis 4 g/l Carrier rum Baderhalten (Abb. 6).

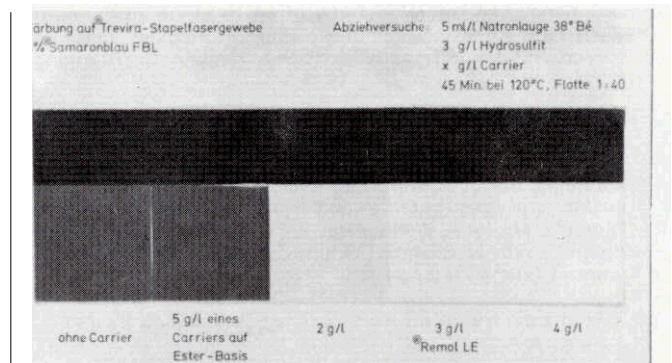


Abb. 6: Abziehversuche

Mit den oben genannten Egalisiercarrier lassen sich bei vielen Dispersionsfarbstoffen „Weißätzen“ erhalten. Zur Vermeidung von Faserschädigungen ist es erforderlich, genau die in den Informationsschriften der Herstellfirmen angegebenen Anwendungsvorschriften zu beachten. Carrier auf Esterbasis sind für dieses Verfahren nicht geeignet.

Tabelle 1 zeigt, wie nach den nachfolgend angegebenen Rezepten Fehlpattien abgezogen und dann gleichmäßig wieder aufgefärbt werden können.

D. Quellungsvermögen

Carrier, die auf Phenolbasis aufgebaut sind, wirken stark quellend und sollten deshalb nicht bei Temperaturen über 110° C verwendet werden. Vor allem bei texturiertem Polyester- material können Elastizitäts- und Volumenverluste und damit eine negative Beeinflussung der Texturierung auftreten.

E. Anschmutzung von Begleitfasern

Vor allem beim Färben von Mischungen Polyesterfaser/Wolle besteht die Gefahr, daß Dispersionsfarbstoffe die Wolle anfärben. Dieser auf der Faser nur oberflächlich haftende Farbstoff besitzt nicht nur eine schlechte Lichtechtheit, sondern weist meist auch noch eine schlechte Wasch- und Schweißechtheit auf. Es sollen deshalb nur solche Carrier verwendet werden, die besagte Anschmutzung nicht fördern. Gut geeignet sind beispielsweise Typen auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe. Nicht empfohlen werden Carrier, die als wirksame Substanzen überwiegend Phenole enthalten (Abb. 7).

Tabelle 1: Einflußgrößen beim Färben von Polyesterfasern

Färbung	mit Carrier abgezogene Färbung	Wiederauffärbung
5,9 % Samaronblau RL Teilg 0,22% Samarongelb H3GL 4 g/l Remol TRF	10%Remol LE 20%NaOH 38° BÉ 12% Hydrosulfitt	1,5% Samaronrosa FRL 0,5% Samaronorange HB 0,3 g/l Solegal A 0,3 g/l Remol LE
Flottenverhältnis 1:40 1½ Std. kochend	Flottenverhältnis 1:40 45 Min. bei 120° C	Flottenverhältnis 1:40 1 Std. bei 120° C

207
a

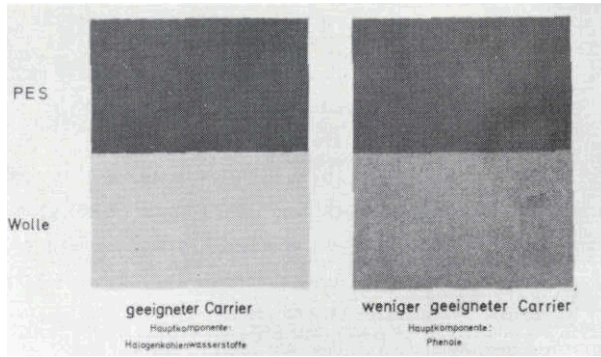


Abb. 7: Anschmutzung von Wolle

F. Schwierigkeit bei der Emulgierung und Gefahr der Fleckenbildung

Eine der Eigenschaften, die Herstellern und Verbrauchern von Carriern mit die größten Schwierigkeiten bereiten, ist die Auffindung solcher Hilfsmittel als Emulgatoren für carrierwirksame Substanzen, die eine leichte und beständige Emulgierbarkeit im Färbebad ergeben. Über dieses Problem wurde vom Verfasser an anderer Stelle schon ausführlich berichtet¹².

Besondere Schwierigkeiten bereiten einmal die als sehr gut carrierwirksam bekannten Substanzen o-Phenylphenol und Diphenyl, weil man zum Erhalt der von der Praxis bevorzugten flüssigen Carrier zusätzlich zu den Emulgatoren noch „Lösungsvermittler“ benötigt.

Zum anderen sind es die stark flüchtigen Substanzen, wie Chlorbenzole, Perchloräthylen und die aromatischen Carbonsäureester, die immer wieder zu Schwierigkeiten Anlaß geben.

Beim Färben von Stückware auf Haspelkufen und Jiggern mit Carriern, die auf Basis der letztgenannten Substanzen aufgebaut sind, kann mit Wasserdampf verflüchtigter Carrier an kühleren Stellen der Färbeaggregate kondensieren und auf die Ware zurücktropfen. Besteht keine gute „Reemulgierbarkeit“ dieses Carrierkonzentrats, entstehen die von allen Praktikern so gefürchteten Carrierflecken (Abb. 8, 9 und 10).



Abb. 8: Carrierflecken

Eine gute Reemulgierung läßt sich bei solch flüchtigen Substanzen jedoch nur durch eine starke Erhöhung der Emulgatormenge erreichen. Dies führt allerdings wieder zu einer Erhöhung der Retardierwirkung gegenüber Dispersionsfarbstoffen und damit zu einem Farbtiefenverlust.

Aus diesem Grund sowie wegen ihrer Toxizität bzw. starken Geruchsbelästigung (siehe Punkt G) werden Chlorbenzole, Perchloräthylen und aromatische Carbonsäureester für die offene Färbeweise nicht empfohlen.

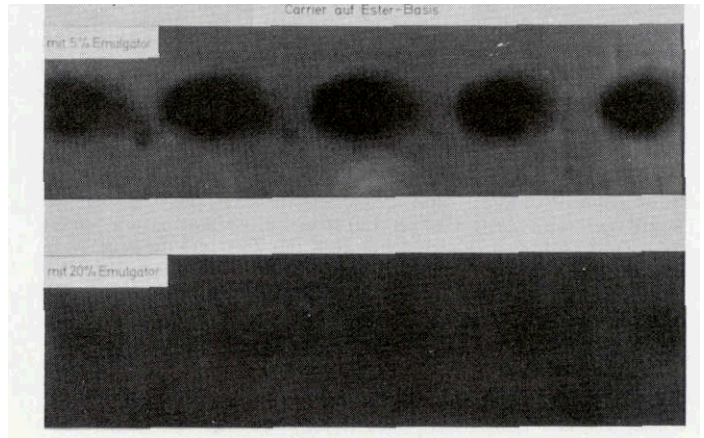


Abb. 9: Jigger-Egalisierungstest

O. Toxizität und starke Geruchsbelästigung

Mit zu den wirksamsten Carrier-Substanzen gehören die aliphatischen und aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe. Sie sind jedoch so stark toxisch, daß eine Anwendung derselben auf offenen Färbemaschinen starke gesundheitliche Schädigungen verursachen kann. Dies gilt auch für die jetzt immer öfter auf dem Markt anzutreffenden Produkte, die als Diphenyl- oder o-Phenylphenolcarrier deklariert sind, deren Flüssigeinstellung jedoch in vielen Fällen durch die Verwendung hoher Mengen an Chlorbenzolen erreicht wurde.

Die Geruchsbelästigung während des Färbens ist eine „Krankheit“ der meisten Carrier. Besonders ausgeprägt ist sie bei den schon erwähnten aromatischen Carbonsäureestern und Methylnaphthalinen. Carrier auf Basis dieser Substanzen können jedoch in den zur Anwendung kommenden Mengen als nicht toxisch bezeichnet werden. Hier muß vom Verbraucher in Einzelfällen entschieden werden, ob der Eigengeruch des Carriers nur eine Anwendung in geschlossenen Apparaten gestattet oder ob bei Installieren besonderer Absaug- und Belüftungseinrichtungen eine Anwendung auf Haspelkufen oder Jiggern zulässig ist.

Sehr oft stehen auch Geruchsbelästigung und Wirtschaftlichkeit von Carriern in engem Zusammenhang. Der Verbraucher möchte billige Carrier angeboten bekommen. Dies schließt für den Hersteller jedoch die Verwendung von reinen Substanzen in den meisten Fällen aus. Er muß für die Herstellung von Carriern zu technischen, nicht gereinigten und deshalb auch oft noch intensiv riechenden Substanzen greifen.

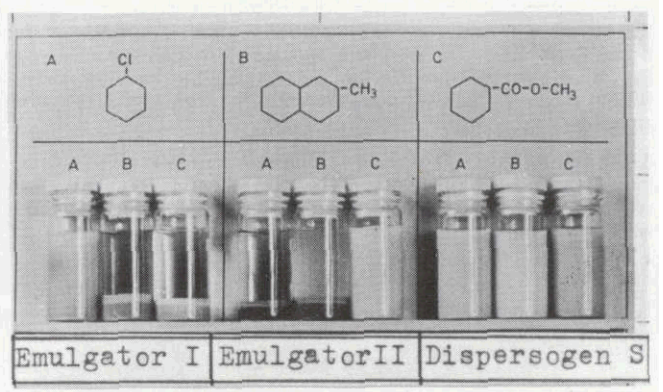


Abb. 10: Emulgierversuche

H. Haftung der Carrier in der gefärbten Ware

Die Verwendung von Carriern mit intensivem Eigengeruch wirkt sich oft noch nach Beendigung des Färbeprozesses dergestalt aus, daß der Carriergeruch in der Ware haftet und durch eine Nachbehandlung entfernt werden muß.

Es muß jedoch klar herausgestellt werden, daß eine Nachbehandlung der gefärbten Ware nicht nur nach Verwendung

stark riechender Carrier erfolgen sollte, sondern praktisch nach jedem Carrierinsatz. Es ist bekannt, daß Carrierreste in der Faser nicht nur einen unangenehmen Geruch hervorrufen, sondern auch die Dehnbarkeit und in manchen Fällen den Schmelzpunkt der Faser¹³, die Qualität von beispielsweise Hydrophobausrüstungen und vor allem die Lichtechtheit von Färbungen beeinträchtigen können.

Eine reduktive Nachreinigung, eine „saure Emulgatorwäsche“ oder sogar eventuell eine „Lösungsmittelwäsche“ sollten auf jeden Fall einer mit Carrier durchgeführten Färbung nachfolgen. Dadurch wird die Hydrophobie der Carriersubstanz durch Anwesenheit eines Tensides in der Flotte weitgehend überwunden, so daß eine gleichgewichtsmäßige Verteilung der Carriersubstanz zwischen Faser und Flotte eintritt und die Diffusion der Carriersubstanz von der Faser in die Flotte verläuft.

im Falle von Carriern auf Basis von o-Phenylphenol oder Benzylphenol kann bei der Reduktivreinigung durch den Alkaligehalt der Flotte ein starkes Herauslösen des Carriers aus der Faser durch Bildung des wasserlöslichen Natriumsalzes erfolgen. Doch reicht ein solcher Naßprozeß nicht aus, um die Carrier restlos aus der Faser zu entfernen, und insbesondere Produkte auf Basis der erwähnten Phenolderivate und der Naphthalinderivate erfordern heißes Trocknen bei mindestens 150° C oder ein Thermofixieren nach dem Färben¹³.

Nicht restlos entfernte Carrierreste können zu Farbtonänderungen oder zu Farbtonabtrübungen, vor allem jedoch zu einer Verschlechterung der Lichtechtheit von Färbungen führen (Abb. 11).

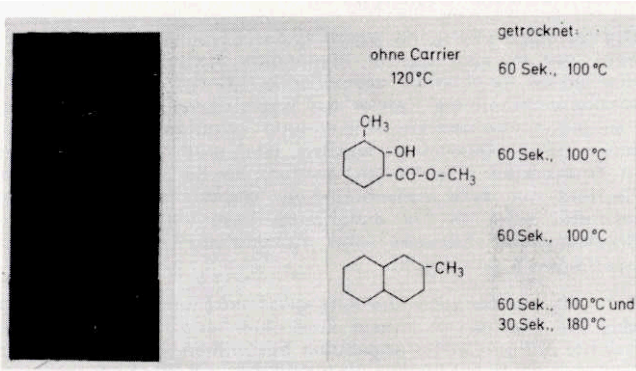


Abb. 11: Lichtechtheitsbeeinträchtigung durch Carrier

SCHLUSSBETRACHTUNG

Es wurde versucht, entsprechend dem derzeitigen Stand der Kenntnisse über die Wirkung von Carriern beim Färben der Polyesterfaser einen kritischen Überblick über das Carrierverfahren mit seinen anwendungstechnischen Vor- und Nachteilen zu geben.

Dieser Überblick soll jedoch auch dazu anregen, eigene Überlegungen anzustellen, wo die Grenzen der Carrier liegen und wo sie auch heute noch sinnvoll und vorteilhaft angewendet werden können.

Literatur:

- 1) E. Waters; J. Soc. Dyers and Colourists **66**, 609-615 (1950)
- 2) H.-U. von der Eltz; Textilveredlung **6** (4), 195-205 (1971)
- 3) O. Glenz; Melland Textilber. **40**, 413-417 (1959)
- 4) E. Merian, U. Lerch; Melland Textilber. **43**, 844-847, 965-967 (1962)
- 5) W. McDowell, R. Weingarten; Melland Textilber. **50** (1), 59-64 (1969); **50** (11), 814-823 (1969); **50** (11), 1340-1344 (1969); **52** (6), 716-725 (1971)
- 6) F. Rausch; Deutscher Färbekalender 1968; 186-198
- 7) Piedmont Section; Amer. Dyestuff Reporter **48**, Heft 22, 23-34; Heft 23, 37-45 (1959)
- 8) L. Las, G. Giogas, Z. Koudelka; Chemiefasern **21** (3), 209-211 (1971)
- 9) J. Glenz, W. Beckmann, W. Wunder; J. Soc. Dyers and Colourists **76**, 141-147 (1959)
- 10) A. Murray, K. Mortimer; Review of Progress in Coloration; **71/05/00**, Bd. 2, 67-72
- 11) P. Rochas; Chemiefasern **10**, 666 (1960)
- 12) G. Weckler; Text. Praxis **27** (2), 117-123 (1972)
- 13) H. Hendrix; Melland Textilber. **43**, 258 ff. (1962)
- 14) M. J. Schuler; Text. Res. J. **28**, 1009-1021 (1958)

Diskussion

Albrecht: Ich danke Ihnen, daß Sie uns so kritisch und objektiv in dieses überaus schwierige Gebiet eingeführt haben. Gleichzeitig haben Sie die Grenzen, Differenzierungen und Möglichkeiten ganz deutlich herausgearbeitet.

Van der Smissen: Ich hätte gerne eines Ihrer Dias noch einmal gesehen, und zwar das mit dem Titel „Verträglichkeit von Carriern mit kationischen Farbstoffen“. Ganz links sieht man die Färbung ohne Carrier. Das ist doch eine HT-Färbung. Rechts dagegen haben Sie eine Carrierfärbung mit einem Gramm pro Liter Carrier gezeigt. Wenn wir uns die Farben jetzt rein vom koloristischen Standpunkt aus ansehen, dann sieht man hier eine Nuanceverschiebung. Diese kann natürlich Zufall sein, sie kann aber auch systematischer Art sein – und dann ist sie natürlich schon bedeutungsvoll. Wenn dadurch nicht nur Hell- oder Dunkleffekte entstehen, sondern eine Farbverschiebung – beispielsweise von einem Violettblau zu einem Marineblau bzw. von einem Goldgelb zu einem grünstichigen Gelb – entsteht, so ist das äußerst beachtenswert.

Weckler: Vielleicht habe ich hierbei zu sagen vergessen, daß es sich um Filterproben handelt. Das sind im Grunde bloß Ausscheidungen, die gezeigt werden, die mit einer Verschiebung des Farbtons nichts zu tun haben. Dieser Farbtunterschied rührt nur von den größeren oder kleineren Mengen Ausfällung her, die sich auf dem Filter ablagern.

Van der Smissen: Dann deckt sich das eigentlich nicht mit meiner zweiten Frage, die ich aber trotzdem noch erwähnen möchte. Wenn der Carrier in steigender Konzentration zugesetzt und die maximale Farbstoffaufnahme, die wir durch den Carrierzusatz gewinnen, geprüft wird – nicht HT-gefärbt, sondern bei Normaltemperatur verarbeitet –, dann gibt das für jeden Farbstoff ein Farboptimum, das für jeden Einzelfall woanders liegt. Es kann beispielsweise für Rot das Optimum bei 5 g/l Carrier liegen und für einen anderen Farbstoff, beispielsweise für Blau, bei 4 g/l. Wenn wir nun eine Kombinationsfärbung vornehmen, dann muß man unter Umständen einen bitteren Kompromiß in Kauf nehmen und außerdem eine Nuanceverschiebung erhalten. Da von dem einen Farbstoff unter Umständen zu wenig, von dem anderen dagegen zu viel vorliegt, kann es sogar vorkommen, daß Sie die Nuance, die Sie als Vorlage genommen haben, gar nicht mehr treffen.

Weckler: Dieses Problem wurde schon beim Vortrag von Herrn Dr. Beckmann heute früh diskutiert. Es ist immer schwierig, genau die richtige Einsatzmenge zu treffen. Es ist richtig, wie Sie sagten, daß für jeden Farbstoff eine bestimmte optimale Wirksamkeit gilt. Wir sind, wenn wir mit Carriern arbeiten, immer zu Kompromissen gezwungen. Daher sollte man gerade von der Praxis her viel genauer die Anwendungsvorschriften verfolgen, die die Farbstoff- oder die Hilfsmittelhersteller herausgeben. Wir stellen diese Vorschriften ja aus Erfahrungen auf, und es werden darin Vorschriften angegeben, die wirklich beachtet werden sollten.

Albrecht: Das ist in der Chemie nun auch eine unumstößliche Tatsache, daß – wenn man anfangen will, exakt zu arbeiten – man nicht ohne genaueste Einsätze auskommt. Wir können aber auch nur bestätigen, daß das heute wirklich ein Sorgenkind ist.

Die Rolle von anionischen und kationischen Egalisierungsmitteln für Nylon

Dr. T. L. Dawson

Imperial Chemical Industries Ltd., Blackley Manchester

Anionische und kationische Egalisierungsmittel werden seit langem für das Färben von Nylon mit Säurefarbstoffen verwendet. Kürzlich wurden sogenannte „Schnellfärbverfahren“ eingeführt, bei denen Mischungen von beiden Hilfsmitteltypen eingesetzt werden. Die verschiedenen Wechselwirkungen, die in einem Farbbad auftreten können, das diese Hilfsmittel sowie verschiedene Typen von anionischem Farbstoff enthält, wurden untersucht, und ein Mechanismus, durch den diese Hilfsmittel das Färben von Nylon beeinflussen, kann nun vorausgesetzt werden.

Es wird betont, daß die Berücksichtigung des individuellen Verhaltens von anionischen Farbstoffen in solch einem Färbesystem von Bedeutung ist, da es sich gezeigt hat, daß die Stärken der Komplexe, die sich zwischen Farbstoff und kationischem Hilfsmittel bilden, von Farbstoff zu Farbstoff variieren, und dieser Komplex kann mehr oder weniger stabil sein als der, der sich zwischen den anionischen und den kationischen Hilfsmitteln selbst bildet.

Die Auswirkungen dieser Ergebnisse können auf praktische Färbesysteme bezogen und der besondere Wert des „Schnellfärbverfahrens“ ermittelt werden. Der Einsatz anionischer und kationischer Hilfsmittel (allein oder in Beimischung) wurde untersucht, besonders im Hinblick auf die Färbegeschwindigkeit sowie auf die Verträglichkeit von verschiedenen Farbstoffkombinationen (Farbmigration) und auf das Ausgleichsvermögen. Dadurch hat man die Möglichkeit, die Bedingungen festzusetzen, unter denen Egalisierungshilfsmittel am vorteilhaftesten verwendet werden können, um fehlerhafte Ware zu vermeiden.

EINLEITUNG

Trotz der in der Qualitätskontrolle von Nylonfasern (während der Herstellung wie auch der nachfolgenden Texturierungsprozesse) erzielten Fortschritte sind streifiges Färben oder Bandstreifigkeit noch immer anzutreffen. Durch die zunehmende Tendenz, saure Walfarbstoffe anstelle von gut egalisierenden Säure- oder Dispersionsfarbstoffen zu verwenden, um verbesserte Naßechtheiten zu erzielen, ist dieses Problem etwas in den Vordergrund gerückt. Daraus resultierende Probleme allgemeinen Egalisierens sind ebenfalls aktueller geworden.

Es ist daher nicht erstaunlich, daß ständig neue Egalisierungshilfsmittel für Nylon angeboten werden. Die für das Färben von Nylon zur Verfügung stehenden Hilfsmittel ähneln denen für Wolle. Es handelt sich dabei um:

- anionische Hilfsmittel (sulfonierte Fettalkohole, Arylsulfonate), um
- nichtionogene Hilfsmittel (Fettalkohole- oder Phenoläthylenoxidkondensate) und um
- kationische Hilfsmittel (Aminäthylenoxidkondensate).

Anionische Hilfsmittel sind am häufigsten verwendet worden, obwohl auch die kationischen Hilfsmittel in den letzten Jahren einige Erfolge erzielt haben. Jeder praktizierende Färber scheint für die Bevorzugung des einen oder anderen Typs seine eigenen Gründe zu haben. Die letzte Entwicklung war die Einführung eines schnellen Färbeprozesses bei unveränderlicher Temperatur, bei dem anionische ebenso wie kationische Egalisierungsmittel eingesetzt werden¹. Dieser Färbemethode wird nachgesagt, daß sie den Färbeyklus verkürzt, Unregelmäßigkeiten besser abdeckt und auch die Verträglichkeit gewisser Farbstoffe verbessert^{2,3}.

Der Vorgang, durch den die einzelnen Hilfsmittel das Färbverhalten von Säurefarbstoffen beeinflussen, scheint in der Vergangenheit nicht in allen Einzelheiten untersucht worden zu sein. Einer einfachen Theorie zufolge verzögern nämlich die anionischen Hilfsmittel die Anfärbung auf Grund des Ansturms auf Färbepunkte an der Faseroberfläche. Man ist im allgemeinen auch der Ansicht, daß kationische Hilfsmittel zusammen mit anionischen Farbstoffen Komplexe bilden und daß die Abbaugeschwindigkeit von diesem Komplex an der Faseroberfläche die Anfärbegeschwindigkeit bestimmt.

Anionic and cationic levelling agents have been used for a long time in dyeing of nylon with acid dyes. Recently the so-called "fast-dyeing processes" were introduced, in which blends of two auxiliary agents are used. The various interactions that may occur in a dye-bath containing these agents, and various types of anionic dyes have been examined and a mechanism by which these agents influence the dyeing of nylon can now be provided.

It is emphasized, that it is of crucial importance in such a dyeing system to consider the individual performance of anionic dyes, as it became obvious that the stability of the complexes forming between dye and cationic agent varies from dye to dye, and that this complex can be more or less stable than the one between the anionic and cationic agents themselves.

The effects of these results can be referred to actual dyeing-systems and the special advantage of the "fast dyeing process" be determined. The use of anionic and cationic agents (single or blended) was examined, chiefly with respect to the dyeing rate and the compatibility of various dye-combinations (dye-migration) and the levelling-ability. Thereby, the possibility is given to set the conditions under which levelling agents are used most efficiently in order to avoid defective products.

Die Farbstoff/Hilfsmittel-Komplexbildung kann oft durch spektral-photometrische Messungen nachgewiesen werden, da eine solche Komplexbildung häufig zu einer Änderung im Absorptionsstreifen führt. Ein isosbestischer Punkt wird auch in jener Serie von Spektralkurven augenscheinlich, die man bei zunehmenden Konzentrationen des Komplexbildners erhält. Untersuchungen dieses Typs sind für nichtionogene Hilfsmittel^{4,5} und auch für kationische Hilfsmittel⁶ bereits vorhanden.

Die vorliegende Untersuchung dient vor allem einer genauen Ermittlung der Wirkungsweise von anionischen wie auch von kationischen Hilfsmitteln – einzeln oder beide zusammen – in einem Färbbad mit verschiedenen Farbstoffen. Bei Anwendung der Konstanttemperaturmethode für das Färben von Nylon mit anionischen Farbstoffen wird die Faser nur mit dem anionischen Hilfsmittel allein vorbehandelt, die Färbbadtemperatur auf 100° C gebracht, und der Farbstoff und das kationische Hilfsmittel werden danach zugegeben. Der Färbvorgang teilt sich also von selbst in folgende vier Teile auf:

- A) Anionisches Hilfsmittel – Nylonwechselwirkung
- B) Kationisches Hilfsmittel – Farbstoffwechselwirkung
- C) Anionisch-kationisches Hilfsmittel – Farbstoffwechselwirkungen
- D) Anionisch-kationisches Hilfsmittel – Farbstoffwechselwirkungen bei Anwesenheit von Nylonfaser

Um diese Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden zwei typische Produkte verwendet, nämlich Lissapol D als anionisches Hilfsmittel (Cetyl/Oleylnatriumsulfat) und Dispersol CWL als kationisches Hilfsmittel (Amin-Äthylenoxidkondensat).

A) DAS ANIONISCHE HILFSMITTEL – NYLONSYSTEM

Lissapol D wird unter normalen Färbbadbedingungen (Abb. 1) von Nylon in starkem Maße aufgenommen; die Affinitätsberechnung des Hilfsmittels ergibt einen Wert von ca. 14 Kcal/Mol. Dies ist mit jenem eines typischen, gut egalisierenden Säurefarbstoffs (Nylomin A) vergleichbar und liegt etwas niedriger als die Werte für saure Walfarbstofftypen (Nylominsäure C; Tab. 1).

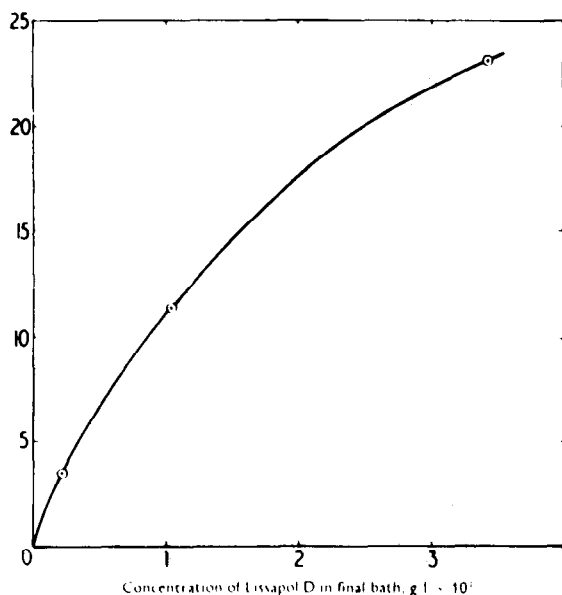


Abb. 1: Auftrag von Lissapol D mit Nylon 6.6 (Flottenverhältnis 500:1; Temperatur 95° C)

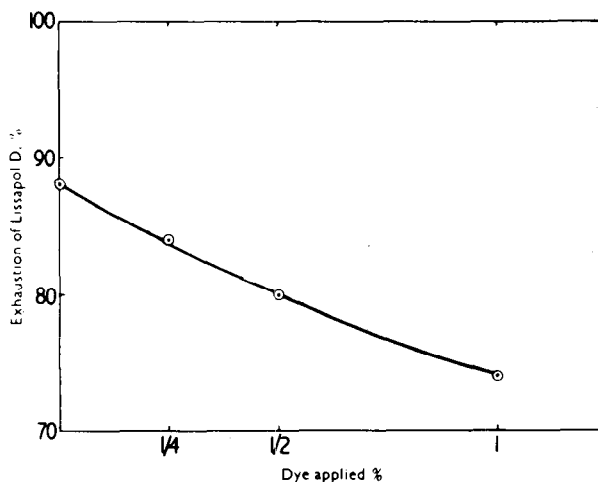


Abb. 2: Absetzung von Lissapol D von Nylon 6.6 durch Nylominrot A-2B (Nylon vorbehandelt mit 2% Lissapol D, Flottenverhältnis 100:1, Temperatur 95° C)

Tabelle 1: Affinitäten und Halbfärbezeiten von Lissapol D und von Nylominfarbstoffen

Hilfsmittel oder Farbstoff	Affinität (Kcal/Mol)	Halbfärbezeiten (min)
Lissapol D	13,8	2
Nylominrot A-2B	13,9	18
Nylominsäurerot C-2B	18,4	24
Nylominsäuremarineblau C-2R	20,7	23

In der Praxis wird die Faser mit Lissapol D vorbehandelt, das leicht aufgenommen wird. Wird anschließend der Farbstoff zugefügt, muß er das anionische Hilfsmittel verdrängen, das

bereits die Färbplätze eingenommen hat (Abb. 2). Setzt man jedoch andererseits den Farbstoff und das Hilfsmittel dem Färbbad gleichzeitig zu, so würde das Lissapol D vom Nylon wesentlich schneller aufgenommen werden als der Farbstoff (siehe Tab. 1) und folglich verdrängt werden. In beiden Fällen nimmt bei fortschreitendem Färben die verzögernde Wirkung des Lissapol D ab, bis bei einigen Farbstoffen im Gleichgewicht nur noch eine geringe behindernde Wirkung beobachtet wird.

Es ist möglich, die Größenordnung der Lissapol D-Wirkung auf die Erschöpfung der verschiedenen Farbstoffe aus ihren bekannten Affinitäten zu errechnen (siehe Tab. 2). Man beachte die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den tatsächlichen Werten für die Herabsetzung der durch die anionischen Hilfsmittel verursachten Erschöpfung. Da diese Voraussagen auf einfachen Grundsätzen der Färbetheorie basieren, wird eindeutig, daß die Verzögerungswirkung von Lissapol D nur auf dem Wettbewerb zwischen Farbstoff und Hilfsmittel um das Nylon basiert.

Tabelle 2: Vorausberechnete und tatsächliche Wirkung von Lissapol D auf die Färbbaderschöpfung

Nylominfarbstoff		tatsächlich		vorausberechnet	
		nach 5 min	im Gleichgewicht	Oberflächenkonz. des Farbstoffs bei Beginn	Erschöpfung im Gleichgewicht
Rot A-2B	A	84	98	49.4	96.8
	B	61	96	34.9	92.8
	Unterschied (%)	27	2	29	4
Säurerot C-R	A	27	99	19.7	97.1
	B	19	93	13.5	87.1
	Unterschied (%)	30	6	31	10
Säuremarineblau C-2R	A	45	99	36.9	99.9
	B	37	99	29.8	99.3
	Unterschied (%)	18	0	19	0.6

A: Kein Lissapol D (Flottenverhältnis 50:1)
 B: 2% Lissapol D (1% Farbstoff; 95° C; pH 6,8)

B) KATIONISCHES HILFSMITTEL – ANIONISCHES FARBSTOFFSYSTEM

Die Spektralphotometrie bietet ein geeignetes Mittel für die Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen kationischem Hilfsmittel und anionischem Farbstoff. Ein Beispiel der auftretenden Änderungen wird in Abbildung 3 gezeigt. Zwei Stufen sind festzustellen, nämlich

- Phase I – (Kurven 1–4): Alle diese Kurven durchlaufen bei 530 nm einen isosbestischen Punkt, wodurch angezeigt wird, daß die Reaktionsteilnehmer (wovon nur einer farbige ist) Produkte in einer einzigen Farbe ergeben. Zwischen den Kurven 4 und 5 erfolgt ein krasser Übergang.
- Phase II – (Kurven 5–9): Diese Kurven durchlaufen jetzt einen isosbestischen Punkt bei 500 nm.

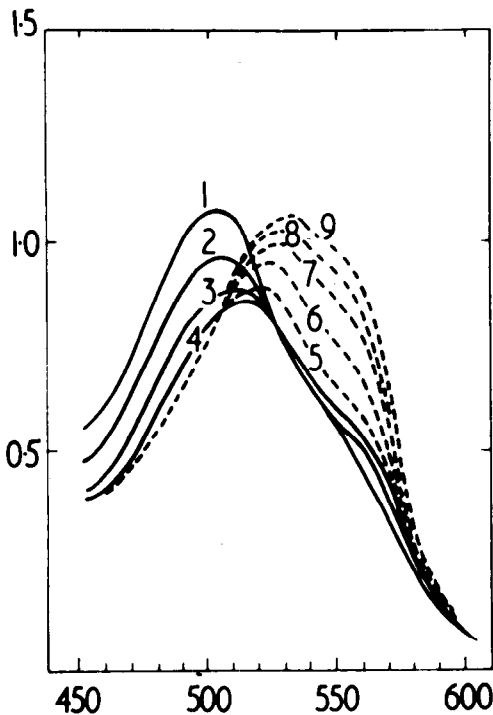


Abb. 3: Effekt von Dispersol CWL auf Spektralkurven von Nylominrot C-R (0.03 g/l)

Kurve:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dispersol CWL (g/l):	0	0.04	0.08	0.12	0.15	0.25	0.50	1.0	10.0

Dieses Verhalten ist typisch und wird bei den meisten der untersuchten Farbstoffe beobachtet; der einzige Unterschied liegt bei der für den Übergang erforderlichen Menge Dispersol CWL und bei der Wellenlänge der isosbestischen Punkte. Die Berechnung zeigte, daß die Konzentration des für den Übergang von Phase I zu Phase II erforderlichen kationischen Hilfsmittels ungefähr äquimolar bei einem Monosulfonatfarbstoff und in dem Verhältnis 2:1 molar bei einem Disulfonatfarbstoff lag. Es erscheint daher naheliegend, anzunehmen, daß Phase I eine einfache „Neutralisierung“ der anionischen Gruppen der Farbstoffe durch das schwach kationische Hilfsmittel ist. Die Erklärung der Phase II ist dagegen komplexer.

Wird eine ähnliche Serie von Experimenten durchgeführt, wobei das schwach kationische Dispersol CWL durch ein stark kationisches Erzeugnis („Cetavlon“) ersetzt wird, erhält man Spektralkurven des in Abbildung 4 gezeigten Typs. Hier werden ebenfalls zwei Stufen erkennbar:

- Phase I – (Kurven 1–4): Die optische Dichte nimmt rapid ab, wenn der Farbstoff/Hilfsmittel-Komplex zerbricht.
- Phase II – (Kurven 6–9): Die optische Dichte nimmt bei neuer Spitzenwellenlänge zu, wenn der wasserunlösliche

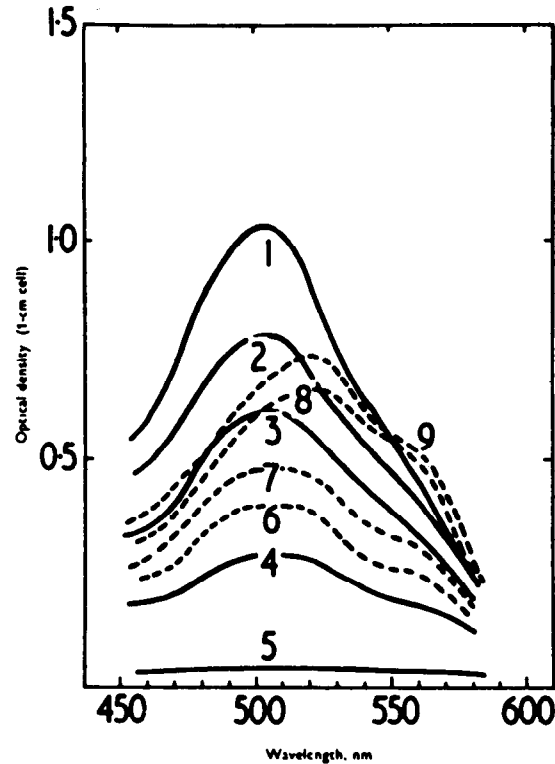


Abb. 4: Effekt von „Cetavlon“ auf Spektralkurven von Nylominrot C-R (0.03 g/l)

Kurve:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cetavlon (g/l):	0	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.7	2.0	5.0

Komplex in dem vorhandenen Hilfsmittelüberschuß wieder aufgelöst wird.

Der Übergangspunkt zwischen den beiden Phasen befindet sich bei einem Äquimolarverhältnis von Farbe und Hilfsmittel. Es ist daher offenkundig, daß die Änderungen während der zweiten Phase, die bei Verwendung von Dispersol CWL auftreten, dem Farbstoff/Hilfsmittel-Komplex entsprechen, der in Mizellen des dann vorhandenen Hilfsmittelüberschusses aufgenommen wird. Je mehr Hilfsmittelüberschuß vorhanden ist, desto mehr Mizellen werden gebildet, so daß die Menge des „aufgelösten“ Komplexes zunimmt, bis zuletzt alles als Lösung im Hilfsmittel vorhanden ist.

Unter praktischen Färbbedingungen sind wesentlich niedrigere Konzentrationen des kationischen Hilfsmittels im Färbbad vorhanden, als zum Erzielen der obigen Ergebnisse verwendet wurden. Von Wichtigkeit ist jedoch das relative Verhältnis von Hilfsmittel zu Farbstoff und nicht die absolute Konzentration. Höhere Verhältnisse von Hilfsmittel zu Farbstoff sind in Färbädern bei fortschreitender Erschöpfung vorhanden, bis bei Abschluß des Färbeprozesses der restliche Farbstoff in Form von Komplexen vorliegt. Dies wird in Tabelle 3 illustriert, wo die Wellenlängen der maximalen Aufnahme eines erschöpfenden Färbepotes mit den entsprechenden, aus Abbildung 3 extrapolierten Wellenlängen für die identischen Verhältnisse zwischen Farbstoff und Hilfsmittel verglichen werden.

C) ANIONISCH-KATIONISCHES HILFSMITTEL – ANIONISCHES FÄRBESYSTEM

In einem Färbbad der Praxis, in welchem anionische wie auch kationische Hilfsmittel verwendet werden, sind die Wechselwirkungen komplexerer Natur. Weitere Versuche zur Beobachtung der Spektraländerung in Systemen von Farbstoff und anionischem bzw. kationischem Hilfsmittel wurden durch-

Tabelle 3: Die Wirkung der Färbepadschöpfung auf das Spektrum der restlichen Farbstofflösung (Nylominsäurerot C-R)

Färbezeit (min)	Erschöpfung %	Verhältnis Farbstoff/Hilfsmittel im Färbepad	λ max (nm)	
			in restlicher Färbeflotte	aus Abb. 3 für das gleiche Verhältnis
0	0	2:1	507	507
15	50	1:1	511	510
30	77	1:2.2	518	520
120	98	1:31	528	530

geführt, und es war bald eindeutig, daß sich jeder Farbstoff individuell verhält.

Wird Dispersol CWL einer Farblösung beigelegt, die eine festgelegte Menge Lissapol D enthält, dann weisen einige Farbstoffe (z. B. Nylominsäurerot C-R) so lange eine geringe Spektraländerung auf, bis eine kritische Konzentration des kationischen Hilfsmittels erreicht ist.

Je größer die Anfangskonzentration des anionischen Hilfsmittels ist, desto größer muß die Menge des kationischen Hilfsmittels für das Erzielen dieser optischen Änderung sein. Dies legt nahe, daß das kationische Hilfsmittel zunächst das vorhandene anionische Hilfsmittel „neutralisiert“, um einen Hilfsmittelkomplex zu bilden. Folglich erhält man mit zunehmender Konzentration des kationischen Hilfsmittels eine Serie von Spektren, die die vorher in Abbildung 3 illustrierten Übergänge zwischen der Phase I und der Phase II nicht aufweisen, sondern von Anfang an vom Phasentyp II sind. Es scheint daher, daß in diesem Fall der Komplex aus Farbstoff und kationischem Hilfsmittel bei Vorhandensein des Komplexes aus anionischem und kationischem Hilfsmittel gebildet wird und daß anschließende Änderungen diesen Farbstoffkomplex darstellen, der eine Lösung in Mizellen des gemischten Hilfsmittelkomplexes bildet.

Bei anderen Farben (z. B. bei Nylominsäuremarineblau C-2R) verursacht der Zusatz des kationischen Hilfsmittels zu einer Mischung des Farbstoffes und des anionischen Hilfsmittels eine sofortige Spektraländerung. Die Wirkungen von Phase I und Phase II sind beide offenkundig. Dadurch wird angedeutet, daß das kationische Hilfsmittel in diesem Fall vorzugsweise mit dem Farbstoff Komplexe bildet, und, obwohl ein kleiner Teil des anionisch/kationischen Hilfsmittelkomplexes gebildet wird, genügt dies nicht, um den Farbstoffkomplex von Anfang an zu absorbieren.

Weitere Spektraluntersuchungen zeigen auch, daß bei Hinzufügen von anionischem Hilfsmittel zu einer Mischung aus Farbstoff und kationischem Hilfsmittel das kationische Hilfsmittel in Nylominsäurerot C-R, nicht aber in Nylominsäure-

marineblau C-2R verdrängt werden kann (um einen Lissapol D/Dispersol CWL-Komplex zu bilden). Dies bestätigt die unterschiedliche Stabilität des Farbstoff/Hilfsmittelkomplexes, der je nach verwendetem Farbstoff gebildet werden kann. Die relative Stabilität von Dispersol CWL/Farbstoffkomplexen wurde bei einer Farbstoffserie durch Messung der Lissapol D-Konzentration bestimmt, die für den Abbau des Farbstoff/Hilfsmittelkomplexes spektralphotometrisch gemessen bis zu einem bestimmten Grad erforderlich ist. Eine Affinitätsanzeige der einzelnen Farbstoffe wurde auch durch Messen ihres Substantivitätsverhältnisses bei einer ausgeglichenen Färbepadkonzentration von 1×10^{-4} molar erzielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Obwohl es Ausnahmen gibt, hat man allgemein den Eindruck, daß Farbstoffe mit hoher Substantivität die beständigsten Komplexe zwischen Farbstoff und Hilfsmittel ergeben und daher durch das Hinzufügen von kationischen Hilfsmitteln zum Färbepad am stärksten beeinflusst werden. Andererseits werden solche Farbstoffe durch die Anwesenheit anionischer Hilfsmittel weniger beeinflusst. Die umgekehrte Situation ergibt sich bei Farbstoffen mit niedriger Substantivität, das heißt, ihr Färbeverhalten spricht bei anionischen Hilfsmitteln besonders an.

Diese Tabelle zeigt auch, wie unmöglich es ist, ein „ideales“ anionisches bzw. kationisches Egalisierungsmittel zu finden. Zum Beispiel hat ein anionisches Hilfsmittel mit einer Affinität ähnlich der eines Farbstoffes aus der Mitte der in Tabelle 4 angeführten Farbstoffe eine unerwünschte, behindernde Wirkung auf Farbstoffe im unteren Teil, während es nur sehr wenig Wirkung auf Farbstoffe im oberen Teil der Tabelle ausübt.

D) DAS KOMPLETTE SYSTEM (ANIONISCHE UND KATIONISCHE NYLONFÄRBEMITTEL)

Bisher sind die Wechselwirkungen dieser vier Größen in verschiedenen Kombinationen besprochen worden. Jetzt ist noch die Mischung aller vier in einem praktischen Färbesystem zu

Tabelle 4: Farbstoffsubstantivität und Stabilität des Komplexes mit Dispersol CWL

	Farbnummer	Substantivitätsverhältnis	Stabilität des Komplexes mit Dispersol CWL
Nylominsäureblau C-B	Säureblau 127	400	9
Nylominsäuremarineblau C-2R	Säureblau 113	375	6
Nylominsäuregrün C-3G	Säuregrün 28	300	8
Nylominsäuregrün C-B	Säuregrün 25	300	3
Nylominsäuregelb C-2G	Säuregelb 70	275	10
Nylominsäureorange C-2R	Säureorange 33	275	5
Nylominsäurescharlachrot C-3G	Säurerot 111	250	6
Nylominsäurebraun C-R	Säureorange 51	250	7
Nylominsäureblau C-2G	Säureblau 175	225	2
Nylominsäuregrau C-3G	Säureschwarz 48	225	3
Nylominsäurerot C-R	Direktrot 1	225	1
Nylominsäurescharlachrot C-R	Säurerot 85	200	6
Nylominsäureblau C-3R	Säureblau 140	200	6
Nylominsäuregelb C-4R	Direktgelb 12	175	4
Nylominsäuregrün C-G	Säuregrün 27	150	1
Nylominsäureblau C-R	Säureblau 112	150	1
Nylominsäuregelb C-R	Säuregelb 42	100	1

Tabelle 5: Der Einfluß der Hilfsmittel auf die Migrationseigenschaften

Nylaminsäure	Migration (%) in 1 Stunde bei Kochtemperatur			
	kein Mittel	2% Lissapol D	2% Dispersol CWL	Mischung 2% jeden Mittels
Orange C-R	22 (2)	54 (19)	67 (67)	74 (72)
Rot C-8B	34 (7)	66 (36)	56 (51)	65 (55)
Blau C-G	27 (1)	69 (33)	69 (69)	76 (61)
Gelb C-4R	4 (3)	46 (25)	29 (16)	38 (19)
Rot C-R	5 (3)	38 (20)	47 (25)	42 (25)
Blau C-B	3 (3)	30 (16)	36 (20)	37 (21)

Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Prüfungen bei pH 5.

größtenteils beseitigt. Physikalische Schwankungen sind jedoch weiterhin ein Problem. Die Anwendung von anionischen Hilfsmitteln zur Verbesserung der Deckeigenschaften ist weithin bekannt⁷, die Meinungen gehen jedoch auseinander, ob kationische Hilfsmittel förderlich sind. Durch Verwendung eines speziellen Nylonstoffes mit bandigen Nylonkettstreifen (mit einer unterschiedlichen Bruchdehnung von 30% bzw. 40%) wurden Farbunterschiede im Material beurteilt, nachdem dieses unter verschiedenen Färbbedingungen in einen Grauton eingefärbt worden war.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Lissapol D verbessert das Deckvermögen, wobei die Verbesserung am größten ist, wenn man die Faser vor dem Färben mit einem Hilfsmittel vorbehandelt.
- Dispersol CWL allein verbessert das Deckvermögen bis zu einem gewissen Grad, ist jedoch nicht so gut wie das anionische Mittel.
- Mischungen aus Lissapol D und Dispersol CWL sind so gut wie Lissapol D allein, aber nicht besser.
- Beginnt man mit dem Färben bei Kochtemperatur und verwendet dabei einen Prozeß, bei dem die Temperatur nicht stetig ansteigt, dann werden Unregelmäßigkeiten optimal abgedeckt.

POTENTIELLE VORTEILE EINES „SCHNELL-FÄRBEVERFAHRENS“

Dem vorangegangenen Text ist eindeutig zu entnehmen, daß die Anwendung von gemischten anionischen und kationischen Hilfsmitteln dem Gebrauch des einen oder anderen Hilfsmittels allein vorzuziehen ist. Das „Schnellfärbverfahren“ unterscheidet sich von konventionellen Färbemethoden auch noch durch die Tatsache, daß das Färben während des gesamten Prozesses bei 100° C durchgeführt wird, einschließlich der Nuancierungsansätze. Der Hauptvorteil ist Zeitersparnis, und zwar ca. 30 Minuten während der Temperaturanstiegsstufe und weitere 20 bis 30 Minuten pro Nuancierungsansatz. Der zweite Vorteil liegt in der besseren Deckkraft bei unterschiedlich anfärbendem Nylon.

In geeigneten Fällen (z. B. bei Strickware) kann Waschen und Färben kombiniert werden. Es ist jedoch erforderlich, ein Hilfsmittel zu verwenden, das seine Wascheigenschaften unter den verwendeten Säurefärbbedingungen beibehält (bei vielen der anionischen Egalisierungsmittel trifft dies nicht zu). Das Ausschalten des Vorwaschens verkürzt den Färbeprozess noch mehr.

Die Erfahrung in der Praxis hat jedoch gezeigt, daß nicht alle Farbstoffkombinationen nach dieser Technik mit Erfolg benutzt werden können. Die Färbegeschwindigkeit nimmt bei abnehmender Farbtiefe zu, und wenn der verwendete Farbstoff ein Schnellfärbemittel ist, erzielt man bei hellen Farben unregelmäßige Ergebnisse, trotz des Einsatzes von Egalisierungsmitteln. Diese Technik kann daher nicht als Universalheilmittel für alle Egalisierungsmittelprobleme angesehen werden; wo sie jedoch anwendbar ist, kann eine merkliche Verbesserung der Färbereistungsfähigkeit erwartet werden.

Literatur:

- Courtaulds; Brit. P. 1 204 411 (1968)
- I. C. I. Technical Information D, 1089
- Obriest: "New Developments in the Dyeing of Polyamide"; S. D. C. Australia and New Zealand Symposium, August 1970
- Craven and Datyner; J. S. D. C. 77, 304 (1961)
idem., ibid., 79, 515 (1963)
idem., ibid., 83, 41 (1967)
- Luck; J. S. D. C., 74, 221 (1958)
- Weingarten; Melliand Textilber. 48, 301 (1967)
- Peters und Turner; J. S. D. C. 74, 252 (1958)

Diskussion

Hämmerle: Sie haben am Anfang Ihres Vortrages erwähnt, daß bei der Nylonherstellung und auch bei der Nylontexturierung immer noch Unregelmäßigkeiten vorkommen und vor allem, daß die höheren Echtheitsansprüche die Verwendung von Walkfarbstoffen und die Anwendung von Egalisierungsmitteln erst recht erforderlich machen. Wie sieht es aus, wenn Nylon verschiedener Provenienz zusammenkommt, das heißt von verschiedenen Herstellerfirmen, wo noch krassere Unterschiede vorkommen können? Können da diese Hilfsmittel auch etwas helfen?

Wenn man von den Walkfarbstoffen absieht und mit Egalisierungsfarbstoffen arbeiten würde, würde man dabei zusätzlich auch noch Hilfsmittel empfehlen? Ich gehe dabei von der Voraussetzung aus, daß Sie irgendwelche unbekannte Fasern egal färben wollen.

Dawson: Hiefür ist es natürlich kaum möglich, eine Empfehlung zu machen, wenn Sie nicht mit Egalisierungsfarbstoffen färben – mit jenen ist es natürlich schon möglich. Es gibt aber auch hier einen Kompromiß, wobei man die mittleren Farbstoffe verwenden könnte, und mit diesen Farbstoffen kann man mit dem richtigen Hilfsmittel schon richtige Färbungen auf verschiedenen Fasern erzielen. Wenn es möglich ist, sollen Sie aber doch Egalisierungsfarbstoffe verwenden.

Hämmerle: Natürlich, wenn es die Echtheiten erlauben.

Dawson: Ja, selbstverständlich, wenn es die Echtheiten erlauben. Das beste Beispiel für einen guten Kompromiß sind die Nylosan® N-Typen von der Firma Sandoz. Das sind typische Farbstoffe aus der mittleren Gruppierung.

Nemet: Ist es möglich, Polyamid mit ein und demselben Hilfsmittel vorzuwaschen und zu färben? Sehen Sie ein Problem bei der Verwendung von einem anionenaktiven Hilfsmittel zum Vorwaschen und auch zum Färben bzw. von einem nichtionogenen Hilfsmittel zum Vorwaschen und einem anionenaktiven zum Färben? Was würden Sie hierfür vorschlagen?

Dawson: Man kann beides tun. Es ist möglich mit einer gewissen Auswahl von anionischen Hilfsmitteln dasselbe zu erreichen.

Nemet: Haben Sie, wenn Sie ein nichtionogenes Hilfsmittel zum Vorwaschen und ein anionenaktives zum Färben nehmen, niemals Blockierungseffekte beobachtet?

Dawson: Solche treten nur ein, wenn die Affinität des Hilfsmittels zu hoch ist. Aber solche Fälle sind sehr selten. Normalerweise hat man Schwierigkeiten, geeignete anionische Hilfsmittel zu finden, weil die Affinität viel zu gering ist; natürlich ist das von den Farbstoffen, die Sie später verwenden, abhängig. Mit Walkfarbstoffen gibt es normalerweise keine Schwierigkeiten, weil die Affinität von diesen Farbstoffen viel höher ist als die Affinität der Hilfsmittel.

Spezielle Probleme beim kontinuierlichen Färben von Kabeln und Kammzug

Dr. Helmut Beutler und Dr. H. Ulrich von der Eltz

Farbwerke Hoechst AG, ATA-Farbstoffe-F, Frankfurt/M., Hoechst

Der Wunsch, sich die Vorteile des Kontinuerfärbens auch in der Kabel- und in der Kammzugfärberei zunutze zu machen, besteht schon lange. Diese wirken sich ja nicht nur auf den Färbeprozess selbst, sondern auch auf die Kostenseite des Spinnvorgangs günstig aus, weil die Nachverkämmungspassagen wegfallen.

Beschrieben wird das kontinuierliche Färben sowohl auf Basis des Thermosolverfahrens als auch auf der Grundlage von Dampfprozessen.

Die wichtigsten der heute auf dem Markt anzutreffenden Maschinen werden diskutiert, und über Praxiserfahrungen mit Polyester-, Polyacryl- und Polyamidfasern wird berichtet. Ferner wird gezeigt, daß in allen Fällen ein befriedigendes Spinnergebnis erwartet werden kann, wobei besonders in Verbindung mit dem Thermosolprozeß bei den Polyesterfasern geringfügige Veränderungen hinsichtlich Dehnung und Reißfestigkeit zu bemerken sind.

Sehr ausführlich wird auf die Wirtschaftlichkeit des Kontinuer-Färbverfahrens für Synthefaserkabel eingegangen. Unter Einbeziehung der Kostenfaktoren sowie der Abschreibemöglichkeiten für Gebäude, Energie und Personal wird die Kontinuerfärberei der Apparatefärberei in einem Beispiel gegenübergestellt.

Die Textilindustrie ist heute gezwungen, ständig nach neuen Wegen zu suchen, um die Textilveredlung wirtschaftlicher zu gestalten. Eine moderne, leistungsfähige Textilindustrie bedarf nicht nur in der Spinn-, Web-, Wirk- und Stricktechnik, sondern ebenso in der Färberei, jener wichtigeren Sparte der Textilausrüstung, gut durchdachter, rationaler Arbeitsverfahren, die dem allgemeinen Trend zu einer Qualitätssteigerung und einer besseren Wirtschaftlichkeit Rechnung tragen.

In diesem Zusammenhang ist es ein schon lange gehegter Wunsch gewesen, auch in der Kammzugfärberei vom diskontinuierlichen Färben zum Kontinuerfärbeprozess überzugehen. Obschon die Möglichkeiten für kontinuierlich ablaufende Färbeprozesse bereits sehr früh aufgezeigt worden waren, dauerte es doch bis in die zweite Hälfte der sechziger Jahre, bis diese Färbetechnik sich mehr und mehr durchsetzte. Bei Spinnkabeln ist das Interesse an einem Kontinuerfärbverfahren noch ausgeprägter gewesen. Das rührt vor allem daher, daß man beim diskontinuierlichen Färben doch sehr stark mit einer Verwirrung des Materials zu kämpfen hat. Die folgenden Ausführungen sollen einen Überblick über die verschiedenen Verfahrenstechniken und die hierfür erforderlichen Maschinen geben. Außerdem wird der Versuch unternommen, die Frage der Wirtschaftlichkeit dieser Färbetechniken im Zusammenhang mit der Partiegröße zu analysieren.

I. KONTINUIERLICHES FÄRBen VON SPINN-KABELN UND KAMMZUG AUS POLYESTER-FASERN

In den vergangenen 15 Jahren haben sich die Polyesterfasern einen ständig wachsenden Anteil am Fasergeschäft erobert. Vor allem auf dem Gebiet von Mischgeweben aus Polyester-/Zellulosefasern hat sich das kontinuierliche Färben schon Anfang der sechziger Jahre mehr und mehr durchgesetzt. Hierbei spielt der Thermosolfärbeprozess die überragende Rolle, während sich das kontinuierliche Dämpfen in Sattdampf bei 130 bis 140°C bisher nicht hat einführen lassen.

In vielen Färbereien wird heute noch Polyesterkammzug nach dem Ausziehverfahren gefärbt. Hierbei wird der Kammzug oder das Konverterkabel auf Bobinen gewickelt und entweder auf Spindeln aufgesteckt oder aber in Kannen in Epizykloiden abgelegt und in Bumps gepreßt aufgesteckt. Das Färben erfolgt unter HT-Bedingungen, wobei wegen der späteren Weiterverarbeitung Dispersionsfarbstoffe mit guter Trockenhitze-fixierbarkeit Verwendung finden.

Auf dem Wege zum vollkontinuierlichen Färbverfahren gibt es immer die Stufen der halbkontinuierlichen Arbeitsweisen. Das ist auch auf dem Gebiet der Kammzug- und Spinn-

For a long time one has wanted to utilize the advantages of continuous dyeing also in the dyeing of tows and tops. These advantages do not only become apparent in the dyeing process itself, but also in a reduction of the costs of the spinning process due to the elimination of the aftercombing passages.

Continuous dyeing is being described both based on the thermosol-process and on steam-processes.

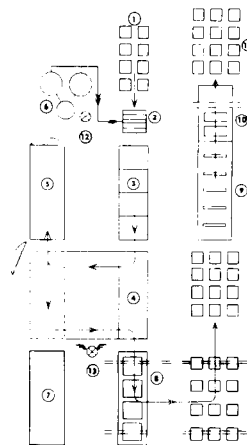
There will be a discussion of the most important machines that are on the market today and a report on practical experience with polyester-, polyacrylic- and polyamide fibres. Moreover, it will be shown that in every case a satisfactory spinning result can be expected, whereby especially in connection with the thermosol-process with polyester fibres slight variations of elongation and tear-strength have been detected.

The economy of the continuous dyeing process for synthetic fibre tows will be dealt with thoroughly. Taking into account costs and possible depreciations for buildings, utilities and personnel, the continuous dyeing process is being compared with apparatus-dyeing by way of an example.

kabelfärberei nicht anders. Die Firma Hilados y Tintes Soler S. A., Tarrasa (Spanien) hat eine Semikontinuerfärbanlage (1) entwickelt, die von der Firma Callebaut-De Blicquy S. A., Brüssel (Belgien), hergestellt wird. Hierbei handelt es sich um die [®]Vanysol-Färbanlage (Abb. 1), die sich zusammensetzt aus:

- Einlaufvorrichtung
- Zweiwalzenfoulard
- Auslaufvorrichtung
- Materialträger
- Transportwagen
- Dämpfer
- Lisseuse
- Trockner
- Einpackstation

® = registriertes Warenzeichen



- | | |
|-------------------|-------------------------|
| 1 Einlauf | 6 Farbstoffküche |
| 2 Foulard | 7 Wartepplatz |
| 3 Auslauf | 8 Entladeplatz |
| 4 Wagen | 9 Lisseuse |
| 5 Dämpfer | 10 Trockner |
| 11 Einpackstation | 12,13 Maschinenaufseher |

Abb. 1: Schema der Vanysol-Anlage (Callebaut-De Blicquy); halbkontinuierliches Färben von Kabel und Kammzug

Das heißt also, daß das Klotzen und Ablegen kontinuierlich verlaufen, dann wird diskontinuierlich gedämpft und schließlich wieder kontinuierlich gewaschen und getrocknet. Im Foulard können bis zu 18 Kammzugbänder (à 25 g/m) nebeneinander geklotzt werden. Die von uns besichtigte Anlage in Spanien arbeitet mit 6 Kabeln à 50 g/m und hat eine Produktionskapazität

von 370 bis 380 kg/h für PES-Kabel,
von 280 kg/h für PES-Kammzug.

Die Produktionszahlen liegen bei anderen Fasern ähnlich. Die Fixierung des Dispersionsfarbstoffes erfolgt in einem Dämpfzyklus von insgesamt 1 Stunde und 20 Minuten, wobei etwa 15 Minuten lang bei 135° C gedämpft wird. In einem sehr anschaulichen Film aus dem Hause Callebaut-De Blicquy S. A. werden alle Arbeitsschritte erläutert.

Obwohl diese Zwischenstufe zu den kontinuierlichen Verfahrenen nicht unerwähnt bleiben darf, besonders wenn später die Wirtschaftlichkeit diskutiert werden soll, wenden wir uns vorerst den vollkontinuierlichen Verfahrensmöglichkeiten für das Färben von Spinnkabeln und Kammzug aus Polyesterfasern zu.

A. KONTINUIERLICHES FÄRBen AUF DER GRUNDLAGE DES THERMOSOLFÄRBEVERFAHRENS

An dieser Stelle muß daran erinnert werden, daß das Thermosolfärbeverfahren nicht nur in trockener Luft, also in Trockenhitze, sondern auch in überhitztem Wasserdampf, in sogenannten Hochtemperaturdämpfern, durchgeführt wird. Mit beiden Verfahrensmöglichkeiten hat sich besonders die Maschinenfabrik Fleissner GmbH, 6 Co. Egeisbach, beschäftigt.

1. Maschinen und ihre Beschreibung

a) Die Fleissner-Kontinüefärbeanlage für Kabel und Kammzug nach dem Thermosolverfahren:

Diese auf dem Prinzip der bewährten Siebtrommeln aufgebaute Verfahrensweiae wird in Abbildung 2 schematisch gezeigt. Es handelt sich um ein Zusammenfügen bewährter Einzelaggregate zu einer Kontinüestraße. Neben den entsprechenden Auslauf- und Ablagevorrichtungen, ohne die im Material Faserverwirrungen entstünden, so daß dessen Weiterverarbeitung in Frage gestellt wäre, sind auch noch die bekannte RT-Anlage und die wegen ihrer enormen Waschleistung so geschätzte Siebtrommelwaschmaschine enthalten. Der Einfachheit halber soll diese Straße fortan kurz als Fleissner-Siebtrommel-Kabelanlage bezeichnet werden.

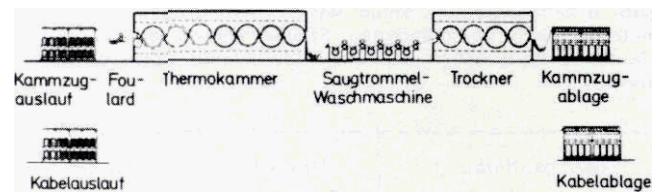


Abb. 2: Schema der Fleissner-Siebtrommel-Kabelanlage

b) Die Fleissner-Siebbanddämpfer-Kabelanlage:

Wie der Name schon sagt und Abbildung 3 zeigt, erfolgt die Fixierung des Farbstoffes in dieser Anlage im sogenannten Siebbanddiimpfer in überhitztem Wasserdampf. Mit Hilfe des überhitzten Wasserdampfes läßt sich jede

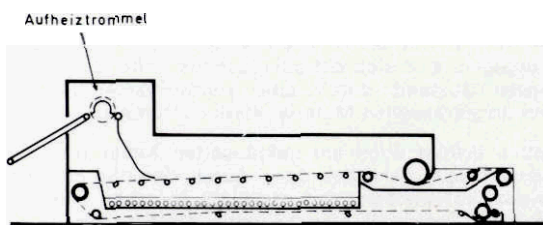


Abb. 3: Schema der Fleissner-Siebbanddämpferanlage

gewünschte Thermosoltemperatur erreichen. Die Fixierung im Sattdampf bei 100° C ist möglich, für PES-Fasern aber ohne Bedeutung. Anstelle von überhitztem Wasserdampf kann auf dieser Anlage auch mit Trockenhitze thermosoliert werden (Abb. 4).

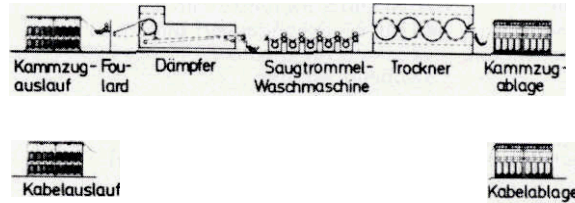


Abb. 4: Schema der Fleissner-Siebbanddämpfer-Kabelanlage

c) Die Fleissner-Universalanlage für Kabel und Kammzug:

Diese Konzeption ist eigentlich nichts weiter als das Aneinanderfügen der beiden obigen Kontinüeanlagen zu einer Mehrzweckanlage, wie sie in Abbildung 5 gezeigt wird.

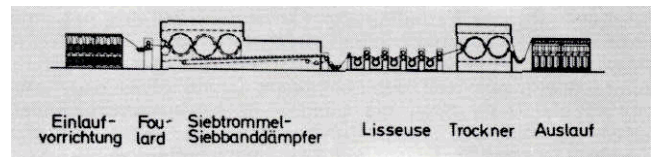


Abb. 6: Schema der Fleissner-Kontinüefärbeanlage für Kammzüge und Kabel

Das Wesentliche aller vom Hause Fleissner empfohlenen Anlagen ist darin zu sehen, daß der Transport des Materials innerhalb der Anlagen durch entsprechende Voreilung praktisch spannungslos erfolgt. Hierdurch wird verhindert, daß ein Ausziehen der Kräuselung aus dem Kabel erfolgt. Die sehr hohe Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung im Fixierteil, die vom Hersteller beim Thermosolieren bis zu Temperaturen von 230° C mit einer Toleranz von ± 1,5° C gewährleistet wird, ist die Voraussetzung für einen gleichmäßigen Farbausfall der Partien.

Zum Waschen wird ebenfalls das Siebtrommelprinzip angewandt, wodurch neben einer hohen Waschleistung ein minimaler Frischwasser- und Dampfverbrauch erreicht wird. Abbildung 8 zeigt die im Hause Fleissner entwickelte Lisseuse mit Dosiereinrichtung.

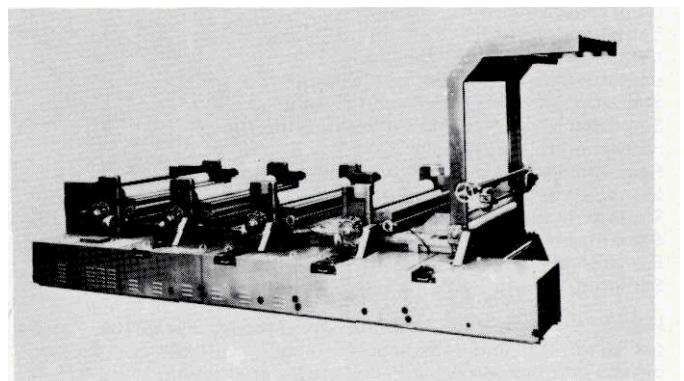


Abb. 6: Die Fleissner-Trommelwaschmaschine

2. Erfahrungen bei der Durchführung des Verfahrens

Nach zahlreichen Vorarbeiten in unserem Laboratorium hatten wir in Norddeutschland Gelegenheit, auf einer Produktionsanlage viele Tonnen Polyesterkabel zu färben. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Universalanlage, die aus zwei Siebtrommeln mit angeschlossenen Siebbanddämpfer besteht.

Für den Thermosolprozeß wird das gesamte Fixieraggregat, also Trommeln und Siebbanddämpfer, auf die notwendige Thermosoliertemperatur gebracht, so daß der Siebbanddämpfer als Thermosolanlage dient und damit eine höhere Produktion gestattet. Nachstehend soll die Arbeitsweise für das Färben von Polyesterkabel beschrieben werden.

Arbeitsgänge:

Klotzen: 70 bis 80% Flottenaufnahme
 Trocknen: 45 bis 60 Sekunden auf Siebtrommeln
 Thermosolieren: 3 bis 5 Minuten bei 210 bis 220° C im Siebbanddämpfer

Klotzrezept:

x g/l Samaron®-Farbstoff
 10 g/l Solvitosegummi® OFA (Scholten, Holland)
 7 g/l Genapol® X-050
 5 g/l Emulsogen® EL
 3 g/l Entschäumer 60 505 (Geissler)
 2 ml/l Essigsäure, 30%ig

Wegen der relativ langen Verweilzeit zeigen zahlreiche Dispersionsfarbstoffe eine ungenügende Reibechtheit. Bei den Arbeiten konnten auch im Hinblick auf die Aufbereitungsformen der Dispersionsfarbstoffe deutliche Unterschiede festgestellt werden. Für den mit den Fragen des Finish von Dispersionsfarbstoffen vertrauten Techniker ist das gar nicht überraschend. Da das Verhalten der Farbstoffe aber eng mit ihrer Formierung in Zusammenhang steht, sollte der Praktiker die einzelnen Dispersionsfarbstoffe nicht einfach ohne Vorprüfung auswechseln, nur weil der chemische Grundkörper des Farbstoffes gleich ist bzw. die gleiche Colour-Indexbezeichnung aufweist. Übrigens haben Pulvermarken gegenüber Flüssigmarken manches Mal nicht nur Farbtonabweichungen ergeben, sondern zum Teil auch deutlich schlechtere Reibechtheiten.

Geeignete Samaron-Farbstoffe für das Färben von PES-Kabel nach dem Thermosolverfahren:

- Samaronbrillantgelb H7GL, flüssig
- Samarongelb 6GSL, Pulver und flüssig
- Samarongelb 5GSL, Pulver und flüssig
- Samarongoldgelb HGL, flüssig
- Samarongoldgelb HRR, flüssig
- Samaronorange HFFG, flüssig
- Samarongoldorange 2GSL, flüssig
- Samarongelbbraun RSL, Pulver (bis 15 g Farbstoff pro l)
- Samaronbrillantscharlach RS, flüssig
- Samaronscharlach RGSL, flüssig
- Samaronrot HF, Pulver und flüssig
- Samaronrot GRL, Pulver
- Samaronrot SL, flüssig
- Samaronrot RL, flüssig
- Samaronrot 2BSL, flüssig
- Samaronrosa FRL, Pulver und flüssig (nur für helle Farbtöne wegen der begrenzten Thermofixierbarkeit)
- Samaronviolett HFRL, Pulver
- Samaronviolett 4RS, Pulver und flüssig
- Samaronviolett 3BSL, flüssig
- Samaronblau GS, Pulver und flüssig
- Samaronblau GSL, Pulver und flüssig
- Samaronbrillantblau BL, Pulver und flüssig
- Samarontürkis G, flüssig
- Samaronmarineblau G, Pulver und flüssig
- Samaronmarineblau GR, Pulver und flüssig
- Samaronbraun 2GSL, flüssig
- Samaronbraun HRN, Pulver
- Samaronschwarz BRL, flüssig
- Samaronschwarz HBS, Pulver

Hiermit ist eine alle Farbtöne umfassende, komplette Palette für sublimier- und reibechte Färbungen vorhanden. Für Kombinationsfärbungen werden besonders empfohlen:

- Samarongoldgelb HRR, flüssig
- Samaronscharlach RGSL, flüssig
- Samaronblau GS, flüssig,

und, wenn die Blaukomponente den Hauptanteil darstellt,
 Samaronblau GSL, flüssig
 Samaronscharlach RGSL, flüssig
 Samarongoldgelb HRR, flüssig

Für tiefere Farbtöne kommen neben den bereits erwähnten Farbstoffen besonders in Betracht:

- Samarongelb 5GSL, flüssig
- Samaronrot 2BSL, flüssig
- Samaronbraun 2GSL, flüssig
- Samaronmarineblau G, flüssig
- Samaronschwarz BRL, flüssig

Rezept für Nachbehandlung:

Bad	Natronlauge 38° Bé (32,5%)	Hydrosulfit konz., Pulver	Leomin® OR	Temperatur
1	8 ml/l	4 g/l	3 g/l	90° C
2	3 ml/l	2 g/l	1 g/l	90° C
3	-	-	-	Spülen 90° C
4	-	-	-	Spülen 90° C
5	-	-	7 g/l Leomin KP	40° C

Produktionskapazität:

Bei den oben geschilderten Bedingungen wird eine Waregeschwindigkeit von 7 bis 8 m/min erreicht. Bei acht Kabeln (600.000 dtex), die nebeneinander laufen, entspricht dies einer Produktionskapazität von 200 bis 230 kg/h.

In der Zwischenzeit werden Anlagen, bei denen 12 bis 16 Kabel nebeneinanderlaufen, geplant.

Ein langsames Fahren in der Anlage ist zu vermeiden, weil sonst auf den Siebtrommeln Verhärtungen im Material entstehen und sich im Dämpfer Verbackungen am abgetafelten Material bilden.

Nun geht es beim kontinuierlichen Färben von Kammzug und Spinnkabeln nicht nur um die Gleichmäßigkeit der Färbung und gute Verarbeitbarkeit, sondern auch noch um die Weiterverarbeitbarkeit. Gemeinsam mit unserer Fasersparte haben wir Überprüfungen durchgeführt. Auch von der Kammgarnspinnerei, die die laufende Produktion kontinuierlich gefärbt und konvertierter Kabel verspinnt, werden die guten Verspinneigenschaften bestätigt.

Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß die Reißfestigkeit der Garne etwas geringer ist als bei herkömmlich gefärbtem Material. Außerdem ergibt sich in Mischgarnen eine nicht ganz so gleichmäßige Verteilung von Woll- und Polyesterfasern.

In unseren Laboratorien haben wir mit Polyesterkabeln diesen Befund nachgearbeitet, wobei wir aus einem bestimmten Rohmaterial nach verschiedenen Färbeverfahren einen Marineblauton erstellt haben. Hierbei erhielten wir folgende Ergebnisse:

Thermosolfärbung	dtex 3,5	Rkm 52,3
Druckdampfärbung HT 125° C	dtex 4,0	40,8
Rohware:	dtex 3,6	45,3
	dtex 3,8	44,7

Nach unseren bisherigen Erfahrungen bringen die Kontinuerverfahren bessere Kräuselungswerte als die herkömmlichen HT-Färbemethoden. Das soll jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß – verglichen mit dem Rohmaterial – grundsätzlich ein starker Verlust an Kräuselung eintritt. Laborversuche haben ergeben, daß sich ein gekräuseltes Kabel auch im spannungslosen Zustand durch eine Heißluftbehandlung längt, während ungekräuselt Material stark schrumpft.

Vermutlich erfolgt auch am gekräuselten Kabel zunächst ein Thermoschrumpf, der aber dann durch Einbuße der Kräuselung wieder aufgehoben wird und nicht sofort zu erkennen ist, so daß als Endresultat eine Längung eintritt. Für diese Annahme spricht auch der nach der Hitzebehandlung größer gewordene Titer und die höhere Dehnung.

Trevira® 220 (gekräuselt)	Längenänderung %
Temperatur	
190° C	- 1,5
200° C	+ 1,0
210° C	+ 3,0
Trevira® 220 (ungekräuselt)	Längenänderung %
190° C	- 16,0
200° C	- 25,0
210° C	- 27,0

Es darf aber noch einmal gesagt werden, daß das kontinuierlich gefärbte Kabelmaterial gute Verspinnungseigenschaften aufweist. Über die Wirtschaftlichkeit soll später noch ausführlich berichtet werden.

B. KONTINUIERLICHES FÄRBen AUF DER GRUNDLAGE DES DÄMPFENS

Wie oben bereits erwähnt wurde, hat sich eine kontinuierliche Fixierung des Dispersionsfarbstoffes im Hochdruckdampf, also im Sattdampf bei 130 bis 140° C, in der Gewebeiindustrie bisher nicht durchgesetzt. Hierfür sind in erster Linie die maschinentechnischen Probleme verantwortlich, die sich bei der Abdichtung von kontinuierlich laufenden Druckdämpfern ergeben haben.

Wie Gross und Reuther² sowie Ulrich und Niederer³ gezeigt haben, war die Erzielung einer Fixiertemperatur von 140° C eine unbedingte Voraussetzung. Betrachten wir zunächst die maschinentechnischen Lösungen.

1. Maschinen und ihre Beschreibung

Schon im Jahre 1959 berichten Kern und Capponi⁴ von einem für die Bandfärberei entwickelten Klein-Hochdruckdämpfer, Modell 2D25, der Firma Konrad Peter AG, Liestal, einem Vorläufer des noch heute in der Gewebefärberei vor allem für Polyamidfasern eingesetzten Druckdämpfers. Nach unserer Erfahrung ist diese Entwicklung des Hauses Peter für das kontinuierliche Färben von Spinnkabeln allerdings nicht geeignet.

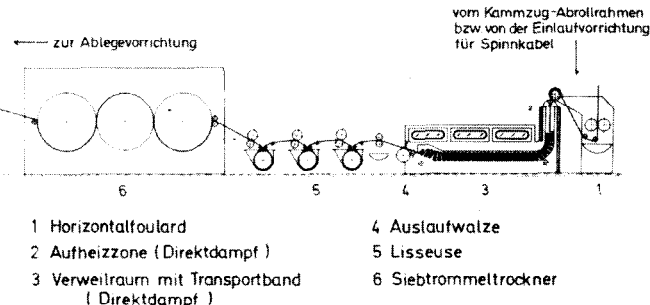


Abb. 7: Schema der ILMA-Horizontal-Kontinuefärbeanlage für Acrylkammzug und -spinnkabel

kabeln nach dem Prinzip des Hochdruckdämpfers vor. Dieser Vorläufer hat nun nach jahrelanger Forschung und Weiterentwicklung zu der in Abbildung 7 schematisch und in Abbildung 8 im Original gezeigten Kontinue-Kabelfärbeanlage, Modell T/CN, geführt.

Die zu färbende Ware wird im Zwickel eines Zweiwalzen-fouldards geklotzt. Anschließend laufen die Kabel senkrecht durch Schlitze in einen Kammerdämpfer ein. In Falten gelegt, gelangen sie dann auf ein liegendes Lattentuch, auf dem sie durch den Kammerdämpfer befördert werden. Die Verweilzeit kann 5 bis 40 Minuten betragen. Am Ausgang befinden sich ein Wasserschloß und ein Quetschwerk. Nachbehandlung und Trocknung erfolgen auf Siebtrommel-aggregaten. Die Standardausführungen dieser Anlage sind für 24, 32, 36, 45 und 48 Bänder vorgesehen, und die Stundenleistung wird mit 150 bis 300 kg angegeben. Abbildung 9 zeigt die Gesamtansicht einer in einem Industriebetrieb installierten ILMA-Anlage, Modell T/CN.

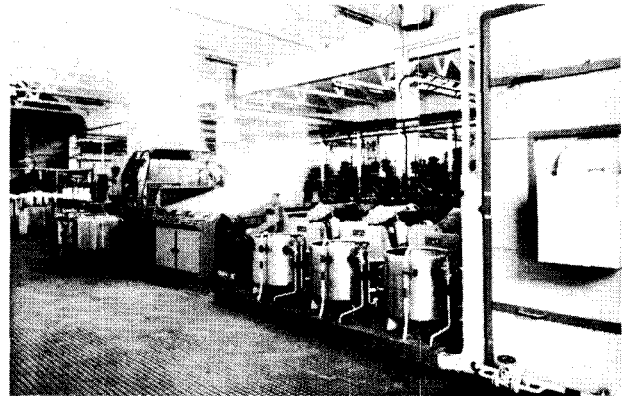


Abb. 9: ILMA-Kontinue-Kammzugfärbeanlage, Modell T/CN

b) Die Segard-Serracant-Anlage der Firma Serracant, Sabadell, Spanien

Diese Maschine besteht aus einer Imprägnier-, Dämpf- und Nachbehandlungssektion. Wie die Schemazeichnung (Abbildung 10) deutlich macht, wird das Material im Zwickel eines Fouldards geklotzt und dann mit Hilfe einer Spezialkette durch einen Dämpfer-„Tunnel“ geführt. Hierbei verdichtet sich das Material, wodurch es möglich ist, eine Dämpf-temperatur bis zu 140° C zu erreichen. Dämpfzeiten von 15 bis 30 Minuten werden empfohlen. Anschließend folgen Kanäle für die Nachbehandlungsprozesse.

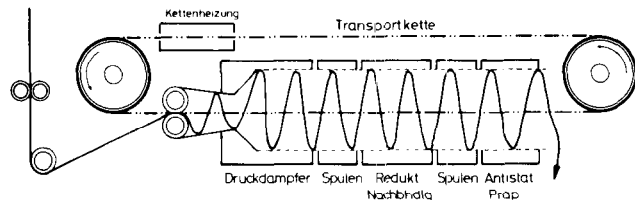


Abb. 10: Schema der Serracant-Anlage

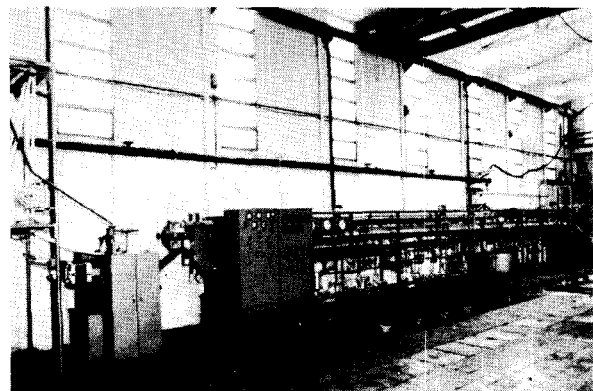


Abb. 11: Die Serracant-Anlage

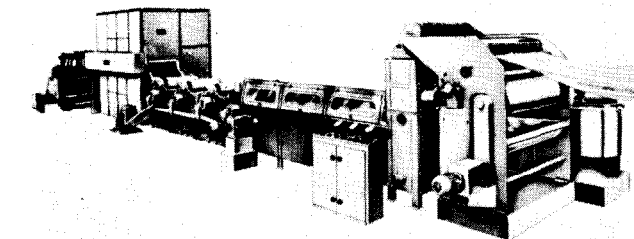


Abb. 8: Gesamtansicht einer ILMA-Kontinue-Kammzugfärbeanlage mit Bobinenwickelmaschine am Auslauf

a) Kontinuefärbeanlage der Firma ILMA, Schio, Italien
 Bereits auf der ITMA 1967 in Basel stellte die Firma ILMA eine Anlage für das kontinuierliche Färben von Polyester-

Cegarra⁵ beschreibt diese Anlage und ihre verschiedenen technischen Möglichkeiten. Abbildung 11 gibt einen Einblick in die Originalanlage. Die Produktionskapazität wird pro Rohreinheit mit 100 bis 300 kg/h in Abhängigkeit vom Material angegeben.

2. Erfahrungen bei der Durchführung des Verfahrens

Es ist wünschenswert, daß die Foulardflotte möglichst in transportablen Kesseln oder direkt an der Maschine hergestellt wird. Die Kessel sollten mittels Schnellverschluß an die zum Foulard führende Leitung anzuschließen sein.

- Klotzen: 70 bis 75% Flottenaufnahme
 Klotzrezept: x g/l Samaron-Farbstoff
 (Serracant) 8 g/l Guaranat® AP7
 Soc. Francaise des Colloides Vernon (Eure)
 10 bis 12 ml/l Äthanol, 96%ig denat.
 8 bis 12 ml/l Essigsäure, 80%ig

Wegen des rasch quellenden Guaranats sind höhere Wassertemperaturen als 20 bis 25° C nicht ratsam. Die Klotzflotte soll vor Gebrauch wenigstens 1 bis 1½ Stunden stehen und schließlich von zähflüssiger Konsistenz sein. (Von einem eingetauchten Glasstab soll die fertige Klotzflotte nur fadenziehend abtropfen.)

Fixierbedingungen:

Bei Polyesterfaserkammzug oder -kabel, Dämpftemperatur 140 bis 145° C (bei mod. PES maximal 130° C), wählt man eine Packdichte von 0,32 bis 0,44, die am Schaltpult der Maschine eingestellt wird.

Vom gesamten Bandgewicht per Meter ausgehend und unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Packdichte, wird außerdem anhand einer Graphik der Regulierungskoeffizient bestimmt und gleichfalls eingestellt. Je nach der gewählten Laufgeschwindigkeit der Maschine und dem Bandgewicht kann dann an einem weiteren Diagramm die Produktionskapazität pro Stunde abgelesen werden. Zu beachten ist noch, daß der Dampf wegen der Gefahr des Sandwicheffektes gesättigt sein und kein Kondensat mitbringen soll.

Für das Druckdampf-Färbeverfahren auf der Serracant-Anlage werden folgende Samaron-Farbstoffe empfohlen:

- Samaronbrillantgelb H7GL, H6GL, HRL +)
- Samarongelb 5G
- Samarongoldgelb HGL +), HRR
- Samaronorange HFFG, HB +)
- Samaronbrillantorange H4R
- Samaronrosa FRL
- Samaronrot RL +), HR, BL
- Samaronviolett HFRL
- Samaronblau GS +), H3R
- Samaronbrillantblau BL
- Samaronmarineblau G +)
- Samaronbraun HRN +)

Unter Berücksichtigung ihrer Thermofixierbarkeit können außerdem Samaronblau FBL und HBL herangezogen werden.

Die angekreuzten Marken kommen vorzugsweise für Mode- und Mischöne aller Art in Betracht. Für helle bis mittlere Farbtöne dient dabei als Blaukomponente Samaronblau GS und für dunkle Nuancen Samaronmarineblau G. Für sauer modifizierte Polyesterfasern (z. B. Dacron® 65) eignen sich folgende Farbstoffe:

- Remacrylgelb® 5GL
- Remacrylgoldgelb RL
- Remacrylorange RRL
- Remacrylscharlach GL
- Remacrylrot 3BL
- Remacrylrot TGL
- Remacrylblau B
- Remacrylblau G
- Remacrylblau 3G

Schwarzeinstellungen werden auf Basis von Remacrylgrün 3G, 3B, Remacrylfuchsin B und Remacrylorange RRL vorgenommen (Lichtechtheit 5).

Als Klotzflottenansatz hat sich bewährt:

- x g/l Remacryl-Farbstoff
- 3 g/l Hostapur® CX
- 8 g/l Solvitosegummi OFA
- 5 ml/l Essigsäure, 60%ig

Rezept für die Nachbehandlung von normalem und modifiziertem PES:

	norm. PES	mod. PES
Natronlauge 38° Bé (32,5%)	8-10	3
Hydrosulfit konz. Pulver	2- 3	2
Leomin HSG	1	1
Temperatur:	80-90° C	70-80° C

In der letzten Nachbehandlungsstufe wird mit 2 bis 3 g/l Leomin KP bei 50° C präpariert. Es soll nicht verschwiegen werden, daß gerade das Präparieren von Polyester material auf der Serracant-Anlage recht problematisch ist. Wegen des Fehlens einer Abquetschmöglichkeit ist nämlich keine genaue Dosierung möglich. Aus diesem Grund wird immer dort, wo dies im Interesse einer einwandfreien Weiterverarbeitung erforderlich ist, einem Präparieren im letzten Lisseusenbad der Vorzug gegeben.

Nach unseren Erfahrungen wird auf der Serracant-Anlage im allgemeinen keine absolute Egalität erreicht. Die erzielte Gleichmäßigkeit des Farbtönen genügt aber den Anforderungen, die an Webgarn für Melangeartikel gestellt werden.

Für das Färben auf der Kontinue-Kabelfärbanlage der Firma ILMA liegen noch keine eigenen praktischen Erfahrungen bei uns auf. Beim Klotzen empfehlen wir, mit der gleichen Klotzflotte wie auf der Serracant-Anlage zu arbeiten. Auch die Farbstoffauswahl dürfte nach menschlichem Ermessen gleichgut geeignet sein.

II. KONTINUIERLICHES FÄRBN VON SPINN-KABELN UND KAMMZUG AUS POLYAMID-FASERN UND POLYACRYLNITRILFASERN

Anders als die Polyesterfasern, bei denen der Färbeprozess nach dem sogenannten Lösungsprozess erfolgt, unterliegen Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern dem ionischen Färbemechanismus. Man bedient sich also ionischer Farbstoffe, um diese Faserarten zu färben. Fixiert werden die Farbstoffe entweder im Sattedampf bei 100 bis 105° C (Fleissner, ILMA) oder im Druckdampf (Serracant) bei 110 bis 130° C.

A. ERFAHRUNGEN BEI POLYAMIDFASERN

Der Farbstoff wird mit wenig kaltem Wasser angeteigt, mit der gleichen Menge Äthylglykol verdünnt und mit heißem bzw. kochendem Wasser, eventuell unter Aufkochen am Stechrohr, aufgelöst. Diese Farbstofflösung wird unter ständigem Rühren der bereits vorbereiteten Verdickung zugesetzt und die Klotzflotte danach mit kaltem Wasser, Genapol C080 und Essigsäure auf das erforderliche Volumen aufgefüllt.

- Klotzrezept: x g/l Lanaperl®-Farbstoff
 x g/l Äthylglykol (kaum bei vollen Farbtönen erforderlich)
 10 g/l Solvitosegummi OFA
 10 g/l Genapol C080
 5-10 ml/l Essigsäure, 60%ig
 Klotzen: bei 20-25° C 80-100% Flottenaufnahme
 Fixierung: Dämpfen 5-10 Minuten bei 100-102° C
 Nachbehandlung: Spülen - Avivieren - Trocknen

Der Avivage werden im letzten 50° C warmen Spülbad 1 bis 2 g/l Leomin KP zugesetzt.

Geeignete Farbstoffe, die nach diesem Ansatz gute Färbungen ergeben, sind:

- Lanaperlgelb GGL, R, RN
- Lanaperlgelbbraun GT, 3G, RTL
- Lanaperlscharlach G
- Lanaperlrot B
- Lanaperlblau G, B
- Lanaperlechtsbraun 5R
- Lanaperlechtsblau R
- Lanaperlechtschwarz 2G

Perlaminechtgelb® GL, extra konz.
 Perlaminechtrot L
 Perlaminechtbordo BL
 Diamintiefschwarz EC, flüssig (Zusatz von Äthyldiglykol nicht erforderlich)
 Remalanbrillantblau® B
 Remalanechtgelb G, RR, extra konz.
 Remalanechtorange R, extra konz.
 Remalanechtrot GG
 Remalanechtbordo B, extra konz.
 Remalanechtblau RR, konz.
 Remalanechtoliv B, extra konz.
 Remalanechtgrau B, extra konz.
 Remalanechtbraun GR
 Remalanechtdunkelbraun BR, konz.
 Remalanechtmarineblau B
 Remalanechtschwarz G, extra

Von seiten der Maschine gibt es keinerlei Einschränkungen, wenn man davon absieht, daß der Siebbanddämpfer der Firma Fleissner in diesem Falle nur bei Normaltemperatur (d. h. bei 100–105° C) arbeitet. Während der ITMA in Paris wurde das beschriebene Färbverfahren von unseren Kollegen am Stand der Firma Fleissner laufend vorgeführt. Das Haus ILMA bietet für diesen Zweck eine Spezialausführung für eine Arbeitsweise bei etwa 100° C an.

B. ERFAHRUNGEN BEI POLYACRYLNITRILFASERN

Beim Färben von PAC-Kabel und -Kammzug ist der Wahl von Farbstoffen und Hilfsmitteln besondere Sorgfalt zu widmen. Bei unseren Versuchen hat es sich gezeigt, daß Genapol X-0-50 alle Anforderungen erfüllt. Es wirkt nicht nur netzend und ausgleichend, sondern verhindert auch Frosting.

Klotzrezept: x g/l Remacryl-Farbstoff
 x ml/l Essigsäure, 15%ig (mindestens 10 ml/l)
 12 g/l Solvitosegummi OFA
 3–5 g/l Genapol X-0-50
 Klotzen: bei 25–30° C Flottenaufnahme 70–110%
 Fixierung: bei 100–102° C
 bis 1,5% Farbstoff, Dämpfzeit: 5–10 Min.
 1,5–2,5% Farbstoff, Dämpfzeit: 15–18 Min.
 2,5% Farbstoff, Dämpfzeit: 40 Min.

Als Farbstoffe eignen sich:

Remacrylgelb 5GL
 Remacrylgoldgelb RL
 Remacrylorange RRL
 Remacrylscharlach GL
 Remacrylrot BL
 Remacrylrot 3BL
 Remacrylrot BRL
 Remacrylbordo RRL
 Remacrylblau B
 Remacrylblau G
 Remacrylblau 3G

Schwarz wird mit folgender Kombination aufgebaut:

Remacrylgrün 3B
 Remacrylfuchsin B
 Remacrylorange RRL

Durch eine Dampfbehandlung bei 115 bis 120° C verkürzt sich die Dämpfdauer auf ein Drittel der oben angeführten Zeit. Zusammen mit einem französischen Textilbetrieb haben wir in Sabadell Versuche auf einer dreigeteilten Dampfkammer der Serracant-Anlage durchgeführt. In jeder Kammer kann ein anderer Druck und damit eine andere Dämpftemperatur erreicht werden. Durch eine Druckdifferenz zwischen der zweiten und der dritten Kammer kann sich ein Dampfstrom ausbilden.

Absichtlich wurden sehr tiefe Farbtöne (Marineblau und Schwarz) erstellt, wobei sich die Verkürzung der Fixierzeit von 17 Minuten auf 5 bis 6 Minuten bestätigte. Das Material wies nur ganz leichte Griffverhärtungen auf. Es handelt sich bei Crylor® aber um ein Material, das die genannten hohen Temperaturen ohne Schädigung erträgt, da auch beim Ausziehverfahren bei Temperaturen zwischen 115 und 120° C gefärbt wird.

Nachbehandlung:

Lisseuse – 1. Bad 60° C
 2. Bad 40–60° C

3. Bad 20–40° C
 4. Bad 20–30° C + 10 bis 20 g/l Leomin KP
 10 ml/l Essigsäure, 15%ig

Ferner kommen auch noch Fixierbeschleuniger zum Einsatz, zum Beispiel Äthylencarbonat oder Propylencarbonat. Neben einer Verringerung der Fixierzeit haben jedoch diese Produkte oft unerwünschte Nebeneigenschaften.

Besonders hinweisen wollen wir noch auf Hostapur WX als Netzmittel, das sich hinsichtlich der Verhinderung des Grauschleiers besonders günstig verhält.

III. BETRACHTUNG ÜBER DIE WIRTSCHAFTLICHKEIT DES KONTINUIERLICHEN FÄRBENS

Will man die Frage beantworten, ob und gegebenenfalls ab welcher Menge es überhaupt lohnenswert ist, sich dem kontinuierlichen Färben von Polyesterkabel und Polyesterkammzug zuzuwenden, so kann man nur den Weg über eine Kostenrechnung einschlagen.

Zunächst einmal wollen wir festlegen, was wir miteinander vergleichen wollen. Uns interessiert die Frage, wieviel Interesse ein Färber, der heute mit entsprechenden Apparaten nach dem Ausziehverfahren arbeitet, aus Kostengründen an einer Kontinueanlage hat.

A. DIE GRUNDLAGEN EINER KOSTENRECHNUNG

Für die Kostenarten Abschreibungen, Gebäude-, Strom- und Personalkosten werden „Richtwerte“ errechnet, die dann in Kosten Dpf/kg umgerechnet werden. Bei dieser Umrechnung wird mit den folgenden effektiven Kostensätzen gearbeitet:

Gebäudekosten DM 1000,-/m²
 Stromkosten DM 0,10/kWh, Wasser: DM 1,30/m³
 Dampf: DM 20,-/to, Öl: DM 0,10 kg
 Fertigungslöhne einschließlich Spezialkosten: DM 7,50/h

Diese Kostensätze müssen von Zeit zu Zeit revidiert werden.

Ferner werden festgesetzt:

- Die Abschreibung der Maschineneinstandspreise auf 10 Jahre und auf 2 Jahre alternativ sowie
- die Abschreibung der Gebäudekosten auf 20 Jahre.

Allen Rechnungen wird ein Dreischichtbetrieb mit 5640 Stunden pro Jahr zugrunde gelegt.

1. Abschreibung

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Kaufpreis (DM x 100)}}{\text{Abschreibungszeitraum x Produktion (kg/h) x Jahresstunden}}$$

Die Kosten in Dpf/kg sind hier gleich dem Richtwert.

2. Gebäudekosten

Der Richtwert nennt den Platzbedarf/kg (Material) und errechnet sich aus dem Flächenbedarf für die Aufstellung und Begehung der Maschine, geteilt durch die Stundenproduktion in kg.

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Grundfläche der Maschine} + \text{Platz der Begehung (m}^2\text{)}}{\text{Produktion (kg/h)}}$$

Zur Errechnung der gesamten Gebäudekosten in Dpf/kg wird die Fläche für Aufstellung und Begehung der Maschinen mit 5 multipliziert.

Kosten in Dpf/kg = Richtwert x 5 für alle Maschinen

3. Stromkosten

Als Leistungsaufnahme werden 60% der installierten kW eingesetzt.

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{installierte kW x 0,6}}{\text{Produktion (kg/h)}}$$

Kosten in Dpf/kg = Richtwert x 10

4. Personalkosten

In den Fertigungslöhnen sind nur die Löhne für das maschinengebundene Bedienungspersonal, also ausschließlich Löhne für produktive Arbeit, enthalten.

$$\text{Richtwert} \left(\frac{\text{Arbeitsstunden}}{100 \text{ kg Material}} \right) = \frac{100}{\text{Produktion (kg/h)} \cdot \frac{\text{Anzahl der Maschinen}}{\text{Anzahl der Arbeiter}}}$$

Kosten in Dpf/kg = Richtwert x 7,5

Alle anderen Kostenarten und Kostenstellen, wie

- Verzinsung,
- Rohmaterialabgänge,
- Hilfsstoffe,
- Ersatzteile, Reparaturen, Wartung,
- Kesselhaus und Heizung (Abschreibung),
- Klimatisierung,
- unproduktive Löhne,
- Versand und Vertrieb,
- Fuhrpark
- Beleuchtung,
- soziale Leistungen, Wohnungen, Heime u. ä.,

sind nicht berücksichtigt.

B. KOSTENRECHNUNG FÜR EINE APPARATE-FÄRBEREI FÜR SYNTHESFASERKABEL

1. Voraussetzungen

Produktionsstunden im Jahr: 235 x 24 = 5640 Stunden
 Zahl der Apparate: 4
 Fassungsvermögen je Apparat: 350 kg
 Färbezyklus: 4 Stunden

Daraus ergibt sich die theoretische Produktion: 350 kg/h.
 Bei einer Auslastung von 83% ergibt sich als praktische Produktion: 290 kg/h.

Die Anlagen kosten angenommenerweise:

4 Apparate à 350 kg mit 2 Einsätzen, teilautomatisiert, komplett	DM 700.000,-
1 Einstampfvorrichtung	DM 25.000,-
1 Schleuder	DM 60.000,-
1 Siebtrommelrockner	DM 90.000,-
sonit	DM 875.000,-

2. Berechnung der Abschreibung

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Kaufpreis} \times 100}{\text{Abschreibungszeitraum} \times \text{Produktion (kg/h)} \times \text{Jahresstunden}}$$

a) auf 10 Jahre: $\frac{875.000 \times 100}{10 \times 290 \times 5640} = \frac{87.500.000}{16.356.000} = 5,3 \text{ Dpf/kg}$

b) auf 2 Jahre: $\frac{875.000 \times 100}{2 \times 290 \times 5640} = 26,5 \text{ Dpf/kg}$

3. Berechnung der Gebäudekosten

Platzbedarf 1000 m²

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Platzbedarf (m}^2\text{)}}{\text{Produktion (kg/h)}}$$

Richtwert = 3,4

Richtwert x 5 = Gebäudekosten in Dpf/kg = 17 Dpf/kg

4. Berechnung der Energiekosten

a) Dampf 2900 kg/h

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Dampfverbrauch (kg/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{2900}{290} = 10$$

Richtwert x 2 = 20 Dpf/kg

b) Wasser: 29 m³/h

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Wasserverbrauch (m}^3\text{/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{29}{290} = 0,1$$

Richtwert x Wasserpreis (1,30) = 13 Dpf/kg

c) Strom: 151 kW/h

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Stromverbrauch (kW/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{151}{290} = 0,52$$

Richtwert x 10 Dpf = 5,2 Dpf/kg

5. Berechnung der Fertigungslöhne

In den Fertigungskosten sind nur die Löhne für das maschinengebundene Personal, also nur Kosten für produktive Arbeit, enthalten; Bedienungspersonal: 1 Meister, 5 Arbeiter.

$$\text{Richtwert (Arbeitsstunde pro 100 kg Material)} = \frac{100}{\text{Produktion} \times \frac{\text{Anlage}}{\text{Zahl der Arbeiter}}}$$

$$= \frac{100}{290 \times 0,167} = \frac{100}{48,4} = 2,06$$

= 2,06 Arbeitsstunden pro 100 kg Material bei einem Stundenlohn von DM 7,50 = 15,5 Dpf/kg

6. Zusammenfassung (Apparatefärberei)

	2 Jahre	10 Jahre
a) Abschreibung	26,5 Dpf/kg	5,3 Dpf/kg
b) Gebäudekosten	17,0 Dpf/kg	17,0 Dpf/kg
c) Energiekosten (20 + 13 + 5,2)	38,2 Dpf/kg	38,2 Dpf/kg
d) Fertigungslöhne	15,5 Dpf/kg	15,5 Dpf/kg
Summe:	97,2 Dpf/kg	76,0 Dpf/kg

C. KOSTENRECHNUNG FÜR DIE FLEISSNER-UNIVERSALFÄRBEANLAGE

1. Voraussetzungen

Produktionsstunden im Jahr: 235 x 24 = 5640 Stunden
 Leistung (6 Kabel zu 600.000 dtex): 400 g/m
 Geschwindigkeit: 15 m/min

Daraus ergibt sich die theoretische Produktion von 360 kg/h unter der Voraussetzung, daß Rüstzeiten, Wartung und Reparaturen 1 Stunde pro Schicht erfordern. Somit ergeben sich als praktische Produktion: 290 kg/h (d. s. 80% der theoretischen Produktion).

2. Berechnung der Abschreibung

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Kaufpreis} \times 100}{\text{Abschreibungszeitraum} \times \text{Produktion} \times \text{Jahresstunden}}$$

a) auf 10 Jahre: $\frac{750.000 \times 100}{10 \times 290 \times 5640} = \frac{75.000.000}{16.356.000} = 4,6 \text{ Dpf/kg}$

b) auf 2 Jahre: $\frac{750.000 \times 100}{2 \times 290 \times 5640} = 23,0 \text{ Dpf/kg}$

3. Berechnung der Gebäudekosten

Platzbedarf einer Maschine: 150 m²

Platzbedarf einer Maschine einschließlich Begehung, Farb- küche und Platz für Roh- und Fertiglager: Maschine x 5 = 750 m²

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Gesamtplatzbedarf (m}^2\text{)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{750}{290} = 2,6$$

Richtwert x 5 = Gebäudekosten = 13,0 Dpf/kg

4. Berechnung der Energiekosten

a) Dampf (Waschbäder, Trockner): $300 + 220 = 520 \text{ kg/h}$

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Dampfverbrauch (kg/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{520}{290} = 1,8$$

$$\text{Richtwert} \times 5 = \text{Gebäudekosten} = 13,0 \text{ Dpf/kg}$$

b) Ölverbrauch = 45 l/h

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Ölverbrauch (l/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{45}{290} = 0,155$$

$$\text{Richtwert} \times 10 = 1,55 \text{ Dpf/kg}$$

c) Wasserverbrauch: 5 m³/h

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Wasserverbrauch (m}^3\text{/h)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{5}{290} = 0,0173$$

$$\text{Richtwert} \times \text{Wasserpreis} = 0,0173 \times 130 = 2,3 \text{ Dpf/kg}$$

d) Stromverbrauch: 90 kW/Std.

$$\text{Richtwert} = \frac{\text{Stromverbrauch (kW)}}{\text{Produktion (kg/h)}} = \frac{90}{290} = 0,31$$

$$\text{Richtwert} \times 10 = 3,1 \text{ Dpf/kg}$$

5. Berechnung der Fertigungslöhne

Es sind nur die Löhne für das maschinengebundene Bedienungspersonal, also nur die Löhne für produktive Arbeit, erfaßt. Bedienungspersonal: 1 Meister, 2 Arbeiter.

$$\begin{aligned} \text{Richtwert} &= \frac{100}{\text{Produktion (kg/h)} \times \frac{\text{Maschine}}{\text{Arbeiter}}} \\ &= \frac{100}{290 \times \frac{1}{3}} = \frac{100}{96,7} = 1,034 \end{aligned}$$

$$= 1,034 \text{ Arbeitsstunden pro } 100 \text{ kg Material bei einem Stundenlohn von DM } 7,50 = 7,76 \text{ Dpf/kg}$$

6. Zusammenfassung (berechnet für die Fleissner-Universalanlage)

	2 Jahre	10 Jahre
a) Abschreibung	23,00 Dpf/kg	4,60 Dpf/kg
b) Gebäudekosten	13,00 Dpf/kg	13,00 Dpf/kg
c) Energiekosten (3,6 + 1,55 + 2,3 + 3,1)	10,55 Dpf/kg	10,55 Dpf/kg
d) Fertigungskosten	7,76 Dpf/kg	7,76 Dpf/kg
Summe:	54,31 Dpf/kg	35,91 Dpf/kg

D. VERGLEICH DER APPARATEFÄRBEREI MIT DER KONTINUEFÄRBEREI

Zunächst einmal wollen wir die errechneten Ergebnisse übersichtlich nebeneinander betrachten.

	Apparatefärberei		Kontinuefärberei	
	2 Jahre	10 Jahre	2 Jahre	10 Jahre
Abschreibung	26,5	5,3	23,0	4,6
Gebäudekosten	17,0	17,0	13,0	13,0
Energiekosten	38,2	38,2	10,55	10,55
Fertigungslöhne	15,5	15,5	7,76	7,76
	97,2	76,0	54,31	35,91

Diese Zahlen gelten für einen Färbezyklus von 4 Stunden; bei einer Gesamtfärbezeit von 2 Stunden sind das für 2 Jahre 67,7 und für 10 Jahre 57,1 Dpf/kg.

Wie die Zahlen zeigen, spricht das Ergebnis zunächst eindeutig für die Kontinuefärberei. Während die Abschreibungen bei beiden Systemen fast gleich sind und auch die Gebäudekosten sich nur geringfügig unterscheiden, liegen die Energiekosten in der Apparatefärberei deutlich höher. Dies ist auch einleuchtend, da hier erheblich höhere Wassermengen verbraucht wer-

den, wobei diese Wassermengen auch noch erhitzt werden müssen. Bei den Energiekosten fallen deshalb besonders Dampfverbrauch und Wasserkosten zuungunsten der Apparatefärberei ins Gewicht. Auch die Fertigungslöhne sind bei der Apparatefärberei, dem zweimal so hohen Personalbedarf entsprechend, doppelt so hoch.

Allerdings ist dieser Vergleich nicht ganz korrekt, da davon ausgegangen wird, daß genügend große Partien und auch genügend große Mengen vorliegen, so daß bei beiden Systemen rund um die Uhr gefärbt und praktisch eine „Monokultur“ betrieben wird. Man darf dabei nicht vergessen, daß die Apparate bei nicht vollständiger Auslastung oder bei kleineren Farbeinteilungen universeller eingesetzt werden können. Im Bedarfsfall können jedoch einer oder einige der vier Apparate mit anderen Färbereiaufgaben ausgelastet werden. Dies ist bei der Kontinueanlage hingegen nicht möglich.

Geht man davon aus, daß auch das Apparatesystem ausschließlich für die Kabel- oder Kammzugfärberei mit entsprechend großen Farbeinteilungen ausgelastet wird, so sind die vier Stunden, die für einen Apparatezyklus angesetzt werden, zu hoch. Wie praktische Beispiele zeigen, kann man die Apparatefärberei so rationalisieren, daß im allergünstigsten Fall sogar ein Färbezyklus von 2 bis 2 1/2 Stunden möglich ist. Dieser setzt allerdings voraus, daß die Farbeinstellungen von einer Pilotanlage vorbereitet werden.

Die Apparate dienen dann nicht mehr der Färberei mit Mustern und Nachsatz, sondern haben allein die Aufgabe zu produzieren. Unter solchen Bedingungen verringern sich die Kosten pro Kilogramm gefärbtes Material um die Hälfte. Damit wird die Apparatefärberei in ihren Kosten mit der Kontinuefärberei vergleichbar.

Beim Vergleich Kontinuefärberei gegen Apparatefärbung darf ein wesentlicher Punkt nicht vergessen werden. Bei der Kontinuefärbung erhält man ein Material praktisch ohne jede Wirrlage, so daß nach der Konvertierung des Bandes nicht mehr nachgekämmt werden muß. Dasselbe gilt in gleicher Weise für die Nachkämmung von Kammzügen.

Bei der Apparatefärberei dagegen wird das Band eingelegt. Bei Kammzügen mit Bandgewichten von mehr als 25 g/m entstehen dann leicht Quetschalten an der Innenseite des in Bogen eingelegten Materials und dadurch Faserverwirrungen. Diese Quetschalten werden bei der Färbung fixiert und führen nach dem Konvertieren fast immer dazu, daß nachgekämmt werden muß. Darüber hinaus ist einleuchtend, daß die Struktur eines Bandes oder eines Kammzuges durch das Ein- und Auspacken in dem Färbereinsatz größeren Belastungen ausgesetzt ist als bei einem Kontinuefärbeprozess.

Das Nachkämmen ist ein teurer Vorgang. Ein Hochleistungskammstuhl kostet mindestens DM 30.000,- und bearbeitet in der Stunde, je nach Faserart und Fasertiter, nicht mehr als 10 bis 20 kg Material.

Vergessen wir nicht, daß der Kammstuhl ein echtes Auskämmen durchführt, diskontinuierlich und in einzelnen Takten. Mit den erforderlichen Streckpassagen muß man also mit 0,40 bis 0,70 DM pro kg Material für das Nachkämmen rechnen.

Gelingt es nun beim Kontinuefärbeprozess oder auch bei der Apparatefärberei, diese Nachverkämmung zu vermeiden, so werden automatisch DM 0,40 bis DM 0,70 pro Kilogramm Material Kosten gespart. Es gibt bereits einige wenige Apparatefärber, bei denen beim Färbeprozess die Bänder oder die Kammzüge so schonend behandelt werden, daß das Nachkämmen oder ein zweites Kämmen eingespart werden kann. Die Chancen und unsere bisher gemachten Erfahrungen sprechen dafür, daß bei der Kontinuefärberei – vor allem beim vollkontinuierlichen Prozess – ein Kämmvorgang viel leichter eingespart werden kann.

Diese Ausführungen beziehen sich zunächst auf das Langfaserspinnverfahren. Beim Kurzfaserspinnverfahren liegen die Verhältnisse grundlegend anders. Hier kann man nicht von einem Kabel- oder einem Kammzugband ausgehen, da ja hier das Band auf Grund des kurzen Stapels bei der Dreizylinder-spinnerei auseinanderfallen würde, sondern man muß von der Flocke ausgehen. In bekannter Weise wird der Spinnprozess über ein Vlies eingeleitet. In diesem Fall kann die Flocke gleichfalls nach einem kontinuierlichen Verfahren gefärbt werden, wobei die Kosten für Ein- und Auspacken im Vergleich zur Apparatefärberei jedesmal eingespart werden können. Dar-

über hinaus sind uns keinerlei technische Vorteile bekannt, mit Ausnahme der in den Vergleichskalkulationen herausgearbeiteten Daten.

Selbstverständlich könnte man sich auch beim Dreizylinder-spinnverfahren einen kontinuierlichen Kabelfärbeprozess vorstellen, und zwar in der Weise, daß eben die Färbung bereits im Kabel vorgenommen wird. Anschließend wird dann das gefärbte Kabel geschnitten und die so erhaltene Flocke nach dem Dreizylinderspinnverfahren weiterverarbeitet.

IV. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Nach einem Überblick über die verschiedenen maschinen- und verfahrenstechnischen Einzelheiten beim kontinuierlichen Färben von Spinnkabeln und Kammzug aus Synthefasern wurde vor allem nach der Wirtschaftlichkeit gefragt. Fassen wir die Ergebnisse noch einmal kurz zusammen:

1. Geringerer Personalbedarf bei Kontinuéfärbverfahren.
2. Einfachere Handhabung (kein Aus- und Einpacken) des Materials beim Kontinuéfärbverfahren.
3. Eindeutige Kostenvorteile für die Kontinuéfärberei pro Kilogramm Material.
4. Das Bild kann sich jedoch ändern, wenn es gelingt, den Färbezyklus auf die Hälfte der Zeit zu reduzieren.
5. Die Frage, ob Apparate- oder Kontinuéfärbanlage, hängt jedoch auch von der Partiegroße, der betrieblichen Beweglichkeit, der damit erzielbaren Egalität und der jeweils erhaltenen Kräuselung ab.

Diskussion

Peuker: Ich habe Ihre Wirtschaftlichkeitsrechnung mit sehr großer Aufmerksamkeit verfolgt und begrüße es als Vertreter der maschinenherstellenden Industrie sehr, daß solche Vergleiche tatsächlich angestellt werden.

Sie vergleichen darin Apparate und Kontinuémaschinen. Größenordnungsmäßig – welche Apparate und welche Kontinuémaschinen haben Sie hier miteinander verglichen? Sie können ja unmöglich diese Wirtschaftlichkeitsrechnung global auf alle Anlagen dieser Art beziehen!

Beutler: Ich habe die Werte genommen, die ich von den Maschinenfabriken erhielt. Bei der Kontinuéanlage haben wir einmal die Serracant-Anlage berechnet, ein anderes Mal die Fleissner-Anlage und haben dann einen Durchschnitt gezogen.

Bei der Apparatefärberei habe ich auch die Werte von einem Maschinenhersteller erhalten, zum anderen habe ich sie bei einem großen Eigenveredler in Frankreich überprüft, der äußerst rationell mit wenigen Apparaten eine große Menge von Acrylkabeln färbt. Ich habe mich dabei aber nicht auf den dortigen Färbezyklus von 1,5 Stunden bezogen, sondern auf einen von 4 Stunden, wie er allgemein üblich ist.

Peuker: Die beiden Apparategruppen – hier Kontinuéanlage, dort Maschinen – haben ein sehr unterschiedliches Spektrum bezüglich der Automatisierungsmöglichkeit. Die Automatisierung beeinflusst den Preis und damit die Abschreibungsmodalitäten ungeheuer. Wie war hier die Beschaffenheit, und konnte das überhaupt miteinbezogen werden?

Beutler: Ich habe bei der Apparatefärberei einen Preis eingesetzt, der auf einer Maschine mit Teilautomatik beruht. Temperatur und Funktionssteuerung, aber kein automatischer Farbstoffzusatz. Die Kontinuéanlagen sind im Färbeteil sowieso automatisch, der Waschmaschinen-teil besitzt allerdings keine automatische, sondern eine Handdosierung.

Hämmerle: Welche Partiegroße haben Sie bei den Kontinuéanlagen als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen genommen?

Beutler: Die Partiegroße betrug ungefähr 12 Tonnen. Davon haben wir 60 Prozent genommen, wenn die Anlage theoretisch 24 Stunden durchläuft und man 300 kg einsetzt. Bei der Vanysol-Anlage sind es mehr, bei der anderen Anlage sind es weniger gewesen. Das hängt natürlich auch vom Material ab, das verarbeitet wird. Wir haben eine Auslastung von 60 Prozent angenommen, weil die Maschine ja gereinigt werden muß usw. Bei 12 Tonnen theoretischem Wert sind das 7 bis 8 Tonnen.

Lys: Sie erwähnen einen Ersatz für Äthylencarbonat als Quellmittel bei Francolor-Acrylfärbungen. Können Sie dieses Ersatzmittel genauer spezifizieren?

Beutler: Ich möchte zuerst allgemein sagen, was das für Produkte sind. Es sind aromatische Nitrile, zum Beispiel Benzooxipropionitril, und als Handelsprodukt gibt es seit Jahren ein Produkt von DuPont unter dem Namen Thenol® AT, das ungefähr 60 Prozent Benzooxipropionitril enthält. Es sind aber noch weitere Produkte in Ausarbeitung, die preiswerter und noch wirkungsvoller sind.

Lys: Meines Wissens ist der Erfolg der ILMA-Anlagen eher bescheiden, man führt primär Wollfärbungen darauf aus; Acrylfärbungen werden nicht mehr auf der ILMA-Anlage ausgeführt. Stimmt das?

Mit ein Grund für das kontinuierliche Färben ist auch darin zu sehen, daß man das Nachkämmen vermeiden will. Wir hoffen, damit nicht nur den heutigen Stand der Kontinué-Kabelfärberei beleuchtet, sondern auch deren Grenzen herausgestellt zu haben. Bei intensiver Bearbeitung und Weiterentwicklung können wir allerdings nicht glauben, daß der Vormarsch der Kontinuéfärberei noch aufzuhalten ist. Vergessen wir nicht, daß vor allem die Personalnot und die rapid ansteigenden Lohnkosten die Textilindustrie einfach zur Kontinuéfärberei zwingen, wenn sie überleben will.

Literatur:

- 1) Anonym: „Vanysol-Färbanlage für das halbkontinuierliche Färben von Kammzug und Kabel“; Textilveredlung, 4, 646–647 (1969)
- 2) R. M. Gross und A. Reuther: „Das Färben mit Samaron-Farbstoffen nach dem Kontinué-Druckdampf-Verfahren“; Textil-Praxis, 21, 457–459 (1966)
- 3) P. Ulrich und H. Niederer; Textilveredlung, 1, 228 (1966)
- 4) R. Kern und M. Capponi: „Das kontinuierliche Färben unter Druck“; Textilrundschaue 1959, 25–28
- 5) I. Cegarra: „Some Observations on Continuous Pressure Steaming in Dyeing of Polyester Tow and Wool Sliver“; J. Soc. Dyers & Col., 86, 26–29 (1970)

Beutler: Ich weiß, daß auf diesen offenen Anlagen – ob das die ILMA ist oder vielleicht der Siebbanddämpfer – die Acrylfärberei recht wenig Freude gemacht hat. Erst durch die Carrier zeigt sich ein Weg. Das Thenol® AT – ich habe nicht den Preis im Kopf – ist aber relativ teuer, da dämpft man dann zwar nur 15 oder 20 Minuten, aber es kommt preislich doch sehr viel dazu.

Pajrc: Sie haben hier verschiedene Vor- und Nachteile der Kontinuékabelfärberei aufgezeigt. Betreffend die Weiterverarbeitung des Kabels hätte ich dazu allerdings eine Frage, und zwar: Es ist bekannt, daß Polyesterkabel nach dem Kontinuéverfahren, besonders nach dem Serracant-Kontinuéverfahren, auf dem Schnittkonverter und auf dem Reißkonverter weiterverarbeitet werden kann. Am Schnittkonverter verhält es sich gut, aber haben Sie irgendeine Erfahrung über den Reißkonverter mit diesen gefärbten Kabeln?

Beutler: Kann das vielleicht jemand von den anwesenden Herren beantworten?

Marxmeier: Bis jetzt sind die Erfahrungen auf der Reißmaschine, das heißt auf dem Turbostapler oder der Seidel-Maschine, nicht besonders gut – weder von der Serracant-Anlage noch von der Fleissner-Anlage. Das heißt, es gelingt einfach nicht, das Kabel so wenig verwirrt aus der Maschine herauszubekommen, daß man nicht hinterher – vor allem, wenn man HB-Züge gewinnen will – Schwierigkeiten hat. Ich weiß nicht, wie das auf der Vanysol-Anlage ist.

Beutler: Ich habe die Vanysol-Anlage zwei Tage in Produktion gesehen – auf dieser Anlage wird gerissen, also nicht geschnitten.

Marxmeier: Kalt oder heiß?

Beutler: Das kann ich nicht sagen. Vermutlich kalt.

Marxmeier: Kalt zu reißen soll wesentlich einfacher sein – in Frankreich zum Beispiel wird das gemacht.

Beutler: Ja, das wird in Frankreich gemacht, und diese Anlagen laufen recht problemlos. Es wird aber auch eine sehr gute Avivage verwendet. Das wissen Sie auch aus eigener und gemeinsam gemachter Erfahrung, daß die Avivage sehr viele Überraschungen bringen kann.

Marxmeier: Ja, natürlich.

Richter: Herr Dr. Beutler, Sie hatten davon gesprochen, daß beim Thermosolfärben mit Flüssigfarbstoffen eine bessere Ausbeute erzielt wird als mit Pulverfarbstoffen. Das ist auch von der Stückfärberei her bekannt; aber ich bin mit Ihrer Begründung nicht ganz einverstanden.

Nach unserer Ansicht ist es weitgehend unabhängig davon, wie die Feinverteilung ist, das heißt, es bestehen heute ja zwischen Pulverfarbstoffen und Flüssigfarbstoffen in der Feinverteilung keine so großen Unterschiede mehr – der wesentliche Grund für diese bessere Ausbeute ist der geringere Dispergiertittelgehalt. Man kann beispielsweise den Versuch machen, Flüssigfarbstoffen in der Klotzflotte so viel Dispergiertmittel nach zuzusetzen, wie normalerweise eine Pulverfarbstoff-Klotzflotte enthielte, und dann geht die Ausbeute in gleicher Weise wieder zurück.

Beutler: Ich glaube, Sie haben mich mißverstanden. Ich habe nicht gesagt, daß man eine geringere Ausbeute bei der Pulvermarke erhält, sondern ich sagte, daß man im Farbton Überraschungen erlebt. Nehmen Sie beispielsweise irgendeine Gelbmarke, die als Flüssigmarke als

strahlendes Gelb erscheint, als Pulvermarke jedoch als stumpfes, grünstichiges Gelb herauskommt. Die Überraschungen waren wirkliche Farbtonabweichungen, Hinsichtlich Ausbeute unterstreiche ich vollkommen, was Sie gesagt haben. Wir kennen Blaufarbstoffe, die als Pulver nur 50 Prozent der Ausbeute gegenüber der mit der Flüssigmarke ergeben. Da bin ich mit Ihnen vollkommen einig.

Richter: Es wird aber häufig davon gesprochen, daß die Pulverfarbstoffe die größeren Teilchen besitzen. Bei Thermosoltemperaturen schmelzen die Farbstoffe aber sowieso – der Schmelzpunkt liegt in den meisten Fällen unter 200° C –, so daß man einen flüssigen Film auf der Faser hat. Außerdem hat man noch Hilfsmittel dabei, so daß die Teilchengröße keine besondere Rolle spielt.

Eine andere Frage noch: Sie hatten angegeben, daß beim Färben von Kabeln auf der Fleissner-Anlage die Auswahl der Farbstoffe eine Rolle spielt. Ich würde sagen, daß hier nicht so sehr das Aufziehen der Farbstoffe wichtig ist, denn man wird selbstverständlich hoch-thermo-fixiererechte Farbstoffe verwenden. Das Problem beim Thermosolieren von Kabeln auf der Fleissner-Anlage ist vielmehr die Migration beim Trocknen. Man hat ja ein recht dickes Material, einen recht dicken Belag oft, der nur langsam trocknet, und dann wandert der Farbstoff von innen nach außen. Deshalb setzt man ja auch die Solvlose zu, um das eben zu vermeiden. Vielleicht müßte man daher Farbstoffe auswählen, die in gleicher Weise migrieren.

Beutler: Ja, das ist richtig. Andererseits treten bei den von mir gezeigten Rezepten keine Schwierigkeiten durch Migration auf.

Richter: Auf dem Dia war eine Verweilzeit – Sie hatten das, glaube ich, dann später korrigiert – von 3 bis 5 Minuten bei 220° C angegeben. Bei einer Thermosolstrecke von vier Trommeln hätten Sie dann ungefähr 8,80 m Thermosolstrecke, bei 5 m/min würde das eine Laufgeschwindigkeit von 1,5 Minuten geben, da würde man sicher nicht mehr zu seiner Produktion kommen.

Beutler: In der reinen Siebtrommelanlage mit 6 bis 8 Trommeln wird das Kabel 60 Sekunden behandelt; auf der anderen, der Mehrzweckanlage, die drei Trommeln und ein Siebband enthält, da wird das Kabel auf diesem Siebband abgelegt. Da muß man dann leider das Material 3 bis 5 Minuten verweilen lassen.

Richter: Müssen Sie dann vielleicht länger verweilen, wenn Sie auf den ersten Siebtrommeln nicht ganz zu Ende trocknen? Wenn Sie – Sie haben ja zwei oder drei Siebtrommeln – richtig trocknen und dann auf der Siebtrommel auch noch auf 220° C aufheizen, brauchen Sie doch nur noch eine kurze Verweilzeit zum Eindiffundieren!

Beutler: Die braucht man. Aber das Aggregat ist, wie gesagt, eine Mehrzweckanlage, und man muß sich mit diesem Siebband abfinden. Man hat mit einer Trommel angefangen, und dabei kam die Ware nie völlig trocken auf das Siebband. Sie liegt ja als dickes Vlies auf dem Siebband und wird dort kaum mehr aufgeheizt. Dann baute man zwei Trommeln ein, das war schon etwas besser. Sicher ist: man aber nur mit drei Trommeln, wenn man mit 8 m/min fährt und mit 220° C von der letzten Trommel auf das Siebband kommt. Da soll ja nur noch die Temperatur gehalten werden, aber die Aufwärmung muß auf den drei Trommeln geschehen.

Richter: Wahrscheinlich, weil Sie die Trommeln nie ganz belegt haben. Es geht an der Seite etwas vorbei.

Richter: Sie hatten bei dem Nachbehandlungsrezept nach dem Thermosolieren angegeben: zweimal reduktiv reinigen und zweimal heiß spülen.

Wir haben eben jetzt gehört, daß auch Kabel, die auf der Fleissner-Anlage gefärbt werden, sich nicht einwandfrei reißen lassen. Das war an sich eine Hoffnung, daß man das im Gegensatz zur Serracant-Anlage vielleicht auf der Fleissner-Anlage schaffen würde. Es erhebt sich eigentlich die Frage: Welche Vorteile hätte diese Anlage dann überhaupt noch und welche Existenzberechtigung im Vergleich zur Serracant-Anlage, auf der wir ja das ganze Zwischentrocknen sparen? Das müßte eigentlich in Ihrer Kalkulation noch einen recht großen Unterschied geben – dieses Thermosolieren und das Druckdämpfen!

Beutler: Ja, da ist in der Kalkulation von der Energieseite her noch ein Unterschied zu beachten. Aber Sie haben auch gesehen, daß der Energieanteil bei der Kontinueanlage nachher in den Gesamtpreis von 60 Pfennig doch recht minimal einging, deshalb haben wir das vernachlässigt. Auf der ersten Fleissner-Anlage, die ich gezeigt habe, mit sieben Trommeln, werden Sie die beste Qualität des Kabels erhalten. Auf der zweiten, der Mehrzweckanlage, wo Sie auf dem Siebband ablegen, da kommen dann doch gewisse Faserwirrungen zustande, die dann je nach Reißmethode Schwierigkeiten geben.

Richter: Der Klotzflotte für die Serracant-Anlage hatten Sie 10 ccm Alkohol zugesetzt. Welcher Alkohol ist das? Wenn es aber Methyl- oder Äthylalkohol gewesen wäre, dann wundert mich, daß man damit einen Nettoeffekt bekommt. Ich weiß nicht, ob eine einprozentige alkoholische Lösung so viel besser netzt als die Netzmittel, die wir ja zur Verfügung haben.

Beutler: Sie tut es tatsächlich. Man kann den Alkohol ja auch für andere Zwecke nehmen – da haben Sie vollkommen recht –, aber es hat sich nun einmal in der Praxis so herauskristallisiert, daß dieser Ansatz recht gute Erfolge zeigt. Es ist Äthylalkohol. Er verhindert auch das Schäumen, das mit Guanant oft auftritt. Die 10 ccm Alkohol wirken schaumdämpfend, und er bewirkt tatsächlich eine bessere Durchnetzung.

Richter: Noch etwas zu den technologischen Daten. Sie hatten mehrmals Reißfestigkeiten angegeben. Was die Kammzugspinner aber am meisten interessiert, ist die Kräuselung der Faser, die Kräuselung beim Kabel und auch beim Kammzug – diese Werte für das Thermosolieren und für das Dämpfen hatte ich vermißt.

Beutler: Die beste Kräuselung erhält man bei der Vanyzol-Anlage. Leider hat die Vanyzol-Anlage, die in Terrasa läuft, einen schlechten Siebtrommeltrockner, und der zieht die Kräuselung teilweise wieder heraus.

Aber vor der Trocknung ist die Kräuselung praktisch voll erhalten. Bei der Fleissner-Anlage war es am Anfang eine Katastrophe mit der Kräuselung, heute aber ist die Anlage so eingestellt, daß sie weitgehend erhalten bleibt. Wenn Sie ein gekräuselt Polyesterkabel bei 220° C behandeln, dann erhalten Sie einen Schrupp von 27 Prozent. Wenn Sie auf den ersten Trommeln einer Fleissner-Maschine zum Beispiel keine Voreilung geben, dann haben Sie nachher ein Kabel, das genauso lang, aber ohne jede Kräuselung ist, denn es schrumpft um 27 Prozent. Es muß also eine entsprechende Voreilung gegeben sein.

Wir haben die Erfahrung gemacht, daß es besser ist, vor der reduktiven Reinigung zunächst einmal zu spülen. Wenn Sie beispielsweise Marineblau- oder Schwarzfärbungen haben, dann sind vielleicht 10 oder 20 Prozent des Farbstoffes unfixiert auf der Faser. Wenn Sie da sofort mit einer blinden Küpe herangehen, entstehen unter Umständen Abbauprodukte von Nitroverbindungen. Außerdem bekommen Sie Spalten an den Azobrücken, die zuweilen sehr hartnäckig auf der Faser haften können, die Sie dann auch durch heißes Spülen nicht mehr herunterbekommen und die dann so gelbbraun abreiben. Deshalb ist es besser, zunächst einmal heiß den größten Teil herunterzuspülen und dann erst reduktiv zu reinigen.

Beutler: Ich wollte ein bißchen Know-how behalten – wir machen es nämlich auch so. Wir spritzen vorher kalt, behandeln dann mit heißem Wasser, damit die Verdickung heruntergeht.

Hornig: Ich vermißte eigentlich in Ihrer phantastischen Zusammenstellung die IMKA-Anlage. Haben Sie sie bewußt weggelassen? Oder ist sie nicht in Ihrem Programm?

Beutler: Die wäre ja ganz neu für konventionelle Anlagen.

Hornig: Nun, so neu ist sie nicht mehr. Sie ist das erste Mal in Basel gestanden, das zweite Mal auf der ITMA in Paris, und sie ist meines Wissens jetzt bei einem italienischen Chemiespinnerhersteller bereits aufgestellt. Sie arbeitet allerdings nach dem Lösungsmittelprinzip über Thermosol. Wir haben darauf Versuche mit sehr guten Ergebnissen gefahren. Meine Frage: Haben Sie sie bloß weggelassen, weil sie auf Lösungsmittelbasis arbeitet?

Beutler: Ich habe sie einerseits weggelassen, weil wir keine praktische Erfahrung mit dieser Maschine hatten, und andererseits, weil sie auf Lösungsmittelbasis arbeitet. Ich hätte sie mitervähnen sollen, das ist richtig, aber wenn man keine praktische Erfahrung mit etwas hat, dann soll man auch nicht darüber sprechen. Wenn Sie selbst jetzt etwas dazu sagen könnten, so wäre das bestimmt interessant.

Hornig: In ganz grobem Umfang. Wir haben auf dieser Anlage Versuche nach dem Lösungsmittelprinzip mit Trichloräthylen durchgeführt und sind eigentlich vom Färberischen her zu einem Ergebnis gekommen, das uns sehr überraschte. Wir kennen die Serracant-, die Fleissner- und die ILMA-Anlage, wir haben allerdings nicht mit der Vanyso-Anlage gearbeitet – die kommt aber praktisch einem diskontinuierlichen Dämpfprozeß gleich und ist eben nur etwas automatisiert. Bei all diesen Anlagen haben wir festgestellt, daß die Ergebnisse doch alle nur zu 90, 95 Prozent von der färberischen Seite aus als gut zu beurteilen sind. Der Rest dieser war effektiv – wie Sie auch richtig sagten –, doch noch etwas mit Mängeln behaftet. In dieser Beziehung haben wir eigentlich auf dieser IMKA-Anlage ein hervorragendes Ergebnis erzielt.

Beutler: Wie erfolgt die Rückgewinnung des Lösungsmittels?

Hornig: Die Rückgewinnung ist nach Angaben der Maschinenfabrik soweit geklärt. Es besteht eine Rückgewinnungsanlage mit einem Verlust von 4 Prozent; man strebt aber auf 3 Prozent zu kommen. Das ist – auf die Praxis bezogen, was wir von der Lösungsmittelfärberei kennen – eigentlich als normal zu betrachten.

Beutler: Wobei dann die restlichen 2 oder 3 Prozent, die auf der Faser kleben, später beim Thermosolieren weggehen.

Hornig: Vielleicht noch ein Wort zum Reißkabelproblem. Es wurde hier eigentlich etwas einseitig immer wieder die Farbeanlage, also die Thermosolanlage, als die Schuldige beim Reißen gesucht. Wir müssen aber bedenken, daß es durchaus gelungen ist, auf der neuen Seidel-Reißmaschine, Typ 70, sämtliche Kabel, gefärbt nach Serracant, nach Fleissner oder ILMA, ohne Problem zu reißen. Es wird auch unseres Wissens mit unserem Material, mit unserer Acrylfaser, in größerem Umfang durchgeführt.

Beutler: Mit Erfolg?

Hornig: Ja, kontinuierlich gefärbt mit der Seidel-Maschine.

Hämmerle: Sie gehen bei der Fleissner-Anlage direkt vom Foulard auf die erste Siebtrommel, also mit 70 bis 80 Prozent Feuchtigkeit. Haben Sie keine Markierung von der Perforierung, oder sieht man die bei dem Kabel nicht? Bei der Stückware wäre das ohne Vortrocknung unmöglich.

Beutler: Da haben wir an sich nie Probleme gehabt.

Hämmerle: Wir kennen das aus der Stückfärbung. Wenn wir über 30 Prozent Restfeuchte auf der ersten Siebtrommel haben, sieht man die Perforierung der darunterliegenden Eisentrommel ganz deutlich.

Beutler: Sie müssen bei Stückware zuerst auf 30 Prozent trocknen, damit die Migration verhindert wird. Vielleicht sieht man das beim Kabel nicht.

Pajgr: Ich wollte nur ein paar Worte zur Ökonomie sagen. Diese ökonomischen Auswirkungen sind sehr von der Leistung der einzelnen Anlagen abhängig. Die Anlagen, die Sie gezeigt haben, haben nicht die gleiche Leistung. Die Serracant-Anlage zeigt ihre beste Leistung bei 130- bis 140°-Fixierung, also bei ungefähr 120 bis 150 kg pro Stunde. Die letzte Anlage, die bei 165° C arbeitet, hat ihre maximale Leistung bei 300 kg. Die Anlage von Fleissner arbeitet, wie wir ausgerechnet haben, erst bei 600 kg pro Stunde ökonomisch, bzw. bei der Vanyzol-Anlage muß man mit 400 kg pro Stunde rechnen. Es existiert aber auch eine kleine Anlage, Vanysolette genannt, bei der man mit 100 kg pro Stunde rechnen kann. Wenn man zwei solcher Anlagen kuppelt, hat

man verschiedene Möglichkeiten, größere und kleinere Partien zu färben. Das hängt von der Möglichkeit ab, ob vielleicht in den Betrieben Dampf von 160 oder 170° C zur Verfügung steht; meistens reicht es nur bis 140 oder 130° C.

Schneider: Sie haben die Vansol-Anlage sehr positiv beurteilt. Wieso ist diese Maschine eigentlich so wenig verbreitet?

Beutler: Das ist eine Frage, die meiner Ansicht nach nichts mit der Technik zu tun hat. Vielleicht hat man diese Anlage dann nicht richtig eingeschätzt, weil sie eben keine Kontinuemaschine ist. Ich kann es Ihnen wirklich nicht sagen – es hat mit der Technik sicher nichts zu tun. Aber diese Anlage verdient wirklich Beachtung. Was ist Ihre Meinung?

Schneider: Ich bin der gleichen Meinung. Diese Maschine ist sicher drei bis vier Jahre alt. Der große Vorteil dieser Maschine: ihre unwahrscheinliche Beweglichkeit. Sie können darauf Polyester, Polyacrylnitril, Wolle, Polyamid – einfach alles, auch in relativ kleinen Chargen, verarbeiten. Dazu ist sie relativ preiswert im Vergleich zu den Kontinuuanlagen. Auch kann sie vor allem dunkle Nuancen in relativ kurzer Zeit fixieren, was auf den Kontinuuanlagen unmöglich ist.

Beutler: Ein Problem gibt es: Wenn man die dunklen oder auch die mittleren Nuancen bei modifizierten bzw. pillarmen Polyesterfasertypen fixiert, dann hat man etwas mit den Oligomeren zu kämpfen. Allerdings bei der Serracant-Anlage genauso. Aber das kann man durch eine geschickte Avivierung – und die Leute in Tarrasa bei Hilados y Tintes Soler haben eine ausgezeichnete Avivage – weitgehend überspielen.

Schneider: Sie haben eine Rezeptur mit Äthylencarbonat gezeigt. Welche Menge setzten Sie da ein?

Beutler: 15 g/l war das.

Schneider: Haben Sie die Erfahrung gemacht, daß auf die Dauer von dem Äthylencarbonat die Lisseuse, das heißt die Walzen, angegriffen werden und dann nicht mehr brauchbar sind?

Beutler: Diese Erfahrung habe ich nicht gemacht. Es zeigt sich nur, daß das Acrylkabel manchmal spröde wurde und nicht mehr den Charakter von Acryl aufwies. Wenn man weniger genommen hat, dann mußte man wieder länger dämpfen. Wenn es aber gewirkt hatte, war entweder die Faser geschädigt oder hart im Griff.

Schneider: Sie haben vorher Nitrilverbindungen als Carrier anstelle von Äthylencarbonat erwähnt. Wie sehen Sie dabei das Abwasserproblem?

Beutler: Die Nitrile sind zu 98 Prozent giftige Substanzen. Aber beispielsweise Benzooxipropionitril, das ich nannte, ist physiologisch wenig bedenklich bzw. unbedenklich und ist auch abbaubar.

Schneider: Ist das geprüft worden?

Beutler: Ja.

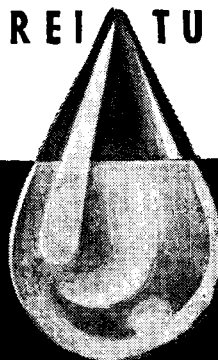
Schneider: Haben Sie bei anderen Verbindungen Untersuchungen über den Verlust an Lichtechtheit gemacht?

Beutler: Das Benzooxipropionitril, das ist vollkommen richtig, bringt eine Lichtechtheitseinbuße – vermutlich arbeiten Sie an dem gleichen Problem wie wir –, denn man sucht Substanzen, die diese Lichtechtheitseinbußen hintanhaltend. Wir sind da in der gleichen Situation wie bei der Polyesterfärberei mit den O-phenylphenol-Carriern.

WASSERAUFBEREITUNG

FÜR KESSELSPEISUNG
INDUSTRIEBEDARF
TRINKZWECKE

DURCH FILTERUNG
ENTHÄRTUNG
ENTSALZUNG
ENTGASUNG
ENTÖLUNG



BÜHRING & BRUCKNER

WIEN IV, SCHELLEINGASSE 12

Über die Herstellung von Trägervliesen für Syntheseleder

Ing. Gerhard Schlese und Dr. Harald Reimers

Friedrich Krupp, Maschinenfabriken, Geschäftsbereich Spinnbau, Bremen – Artos-Forschung, Hamburg

Auf dem Gebiet der Vliesstofftechnik ist die Entwicklung in den letzten Jahren zum Teil sprunghaft vorangekommen. Von besonderem Interesse ist u. a. die Herstellung von Syntheseleder auf Vliesstoffbasis.

Nach einer marktanalytischen Betrachtung werden die verschiedenen Verfahren für die Herstellung des Trägermaterials besprochen und die Vor- und Nachteile vergleichend einander gegenübergestellt. Im zweiten Teil des Referats wird der maschinelle Aufbau einer Anlage zur Vlieserzeugung auf Krempelbasis behandelt und mit Bildmaterial erläutert. Es folgt eine Besprechung der Leistung und der Rentabilität einer Standardanlage.

Abschließend geht der Autor auf Veredelungsverfahren ein, die sich bereits in der Praxis bewährt haben. Im Rahmen dieser Ausführung werden auch die möglichen Fasermischungen besprochen, wobei der Schwerpunkt auf dem Einsatz von Hochschumpffasern liegt.

Textile und chemische Techniken sind, seitdem sie industriell ausgeübt werden, eng miteinander verflochten. Das Bild heutiger Kleidung sowie der Mode wird zunehmend durch Chemiefasern und Kunststoffe bestimmt. Nur bei unserer Fußbekleidung sind wir noch meist konventionell und tragen das Naturprodukt Leder. Aber auch hier deutet sich ein Wandel an.

Wie unlängst die „Farbwerke Hoechst AG“ ermittelte, wird die Weltbevölkerung bis zum Ende dieses Jahrhunderts auf etwa 7 Milliarden ansteigen (1950: 2,5 Milliarden). Das bedeutet einen dreifachen Mehrbedarf an Lederschuhen. Darüber hinaus dürfte aber der jährliche „Pro-Kopf-Bedarf“ an Lederschuhen von 0,5 Paar im Jahre 1950 auf 1,6 Paar im Jahre 2000 zunehmen. Absolut gesehen wird sich also der Schuhbedarf innerhalb von 50 Jahren verachtfachen. Demgegenüber läßt das Naturlederaufkommen nur eine maximale Steigerung auf das 2,5fache erwarten. Diese Lücke kann nur durch die Entwicklung von synthetischen Produkten mit gleichwertigen Eigenschaften geschlossen werden¹.

Brandsohlen, Zwischenfutter, Polster- und Versteifungsmaterial sowie Schlupfriemen werden seit Jahren auf der Basis von Faserstoffen hergestellt. Aus den Fasern wird zunächst ein Vlies gebildet, das mit einer (gepreßten) Wattelage vergleichbar ist. Es schließen sich mechanische und chemische Verfestigungsverfahren an, die zu einem lederähnlichen Produkt führen. Dieses Material läßt sich entweder direkt zu Schuhteilen weiterverarbeiten oder mit einer Kunststoffbeschichtung versehen.

Zu den Avantgardisten auf diesem Gebiet zählen die Firmen Weißweiler & Kalff, Stotzheim, sowie Freudenberg, Weinheim, die vor ca. 35 Jahren mit der Produktion solcher und ähnlicher Artikel begannen.

In einer retrospektiven Betrachtung läßt sich feststellen, daß die Evolution des Syntheseleders zwar nicht ganz mit der Entwicklung der Chemiefasern Schritt gehalten hat, die Anlaufphase aber längst überwunden ist. Das betrifft nicht nur die eingangs aufgeführten Schuhteile, sondern gleichermaßen synthetisches Schuhoberleder.

Die Lederindustrie hat a priori terminologisch eine klare Unterscheidung ihrer Erzeugnisse von den Syntheseprodukten gefordert. Man wollte nur den Begriff „Kunstleder“ zulassen, für den sich aber die Erzeuger von Syntheseprodukten in der Erinnerung an Zeiten des Mangels nicht erwärmen konnten. Auch Wortkombinationen mit „Plastik“ haben sich nicht durchgesetzt. Der von den Gerbern in Frage gestellte Begriff „Syntheseleder“ ist jedoch ähnlich kurz und einprägsam wie „Synthesefasern“ und läßt sich deshalb in der Öffentlichkeit wohl nicht wieder ausmerzen. In der Fachpresse sowie in der einschlägigen Literatur bedient man sich immer wieder dieses Terminus technicus, und auch wir haben in Ermangelung eines treffenderen Begriffes auf diesen Ausdruck zurückgegriffen.

In fleece-technology developments in recent years have brought sudden advance. Of particular interest is, amongst others, the production of synthetic leather from fleece materials.

Subsequently to market research, the various processes for the production of carrier material are being discussed and their advantages and disadvantages are compared. The second part of this paper deals with the machinery of a plant for the production of fleece based on card and is explained in illustrations, too. Then follows a discussion on the capacity and rentability of a standard plant.

Finally, the writer deals with two processes of modification that have been successfully applied. In this connection all possible fibre blends are being discussed with special emphasis laid on the application of high shrinkage-fibres.

Die in den letzten Jahren auf dem Markt erschienenen Syntheseleder sind visuell sowohl von der Ober- als auch von der Unterseite her vom Naturleder kaum zu unterscheiden. Die neuen Erzeugnisse werden – wie echtes Leder – außer zu Schuhvorfabrikaten zu Schuhoberleder, Taschnerwaren (wie Gürtel, Handschuhe, Etuis usw.) und zum Teil außerdem zu Oberbekleidung verarbeitet. Syntheseleder hat gegenüber Naturleder den Vorteil, daß Sortierarbeiten eingespart werden und sich Zuschnitte in größeren Lagenzahlen ausstanzen lassen, wodurch der Abfall um 20 bis 25% gesenkt werden kann. Zudem ist das synthetische Material nur halb so schwer wie Naturleder. Es ist ferner unempfindlich gegen Flecken und sehr pflegeleicht. Reinigen und Polieren erfolgen nicht mittels Schuhcreme, sondern einfach durch Abwaschen mit klarem Wasser. Sandalen und ähnliche Artikel können unter Umständen zusammen mit dem Futtermaterial im HF-Stanzschweißverfahren hergestellt werden; das bedeutet einen weiteren wesentlichen Rationalisierungseffekt.

Einige gegenüber dem Naturleder noch vorhandene verbesserungsfähige Punkte sollen aber nicht verschwiegen werden. Sie bestehen zur Zeit in der prozentual noch geringeren Wasserdampfdurchlässigkeit und verminderter Feuchtigkeitsaufnahme. Außerdem paßt sich das Syntheseleder der individuellen Fußform nicht so elastisch an. Da die Entwicklungsdauer für dieses Material jedoch erst wenige Jahre beträgt, sind in dieser Hinsicht durchaus Verbesserungen zu erwarten. Schließlich soll das Syntheseleder ja auch nicht in eine absolute Substitutionskonkurrenz zu Produkten aus Tierhäuten treten, sondern sozusagen zum „unentbehrlichen Partner“ werden.

Im Rahmen dieses Referates muß auf jeden Fall auf das Faktum eingegangen werden, daß in den USA zwei große Chemieunternehmen im Laufe des vergangenen Jahres die Stilllegung ihrer Produktion von synthetischem Oberleder beschlossen haben.

Wenn man recherchiert, welche wesentlichen Gründe bei beiden Firmen zu diesem Desaster geführt haben, so kommt man zu dem Ergebnis, daß beide Produkte preislich mit dem Naturprodukt Leder nicht konkurrieren konnten bzw. daß die Preisvorteile nicht groß genug waren, um die Barriere zu überspringen, die durch die oben aufgeführten noch vorhandenen Nachteile des synthetischen Schuhoberleders gebildet werden.

Das japanische „Clarino“ besteht nur aus einer verhältnismäßig starken Vlies-Unterschicht und einer schwachen Kunststoff-Beschichtung. Daraus erklärt sich auch der niedrige Preis des „Clarino“-Syntheseleders, das heute pro m² ca. DM 26,- kostet. Zu diesem Preis kann auch hinsichtlich Strapazierfähigkeit vergleichbares „Xylee“ geliefert werden. Die Basis für „Clarino“ bildet ein Krempelvlies, während das Trägermaterial für „Xylee“ nach dem Naßverfahren erzeugt wird.

Der Preis für geschliffenes Rindleder, wie es für Massenware eingesetzt wird, bewegt sich vergleichsweise zwischen DM

1) Koslowski, Chem. Ind. XXII, 10/1970

20,- und DM 25,-, während Boxcalleder DM 35,- bis DM 40,-/m² kostet.

Neben „Xylee“ werden in der Bundesrepublik synthetische Oberleder von den Firmen Konrad Hornschuch AG, Weißbach, und Carl Freudenberg, Weinheim, geliefert. In diesem Zusammenhang wird an das interessante Referat erinnert, das Herr Dr. Nottebohm anlässlich der VII. Internationalen Chemiefasertagung im Jahre 1968 an dieser Stelle gehalten hat. Die auf Vliesstoffbasis hergestellten Produkte der Firma Freudenberg werden in der Schuhfabrikation für die Innenausstattung und als Damenschuh-Oberleder verwendet.

DIE VLIESERZEUGUNG

Trägervliese können nach verschiedenen Herstellungsverfahren erzeugt werden. Man unterscheidet:

- 1) mechanisch gebildete Faservliese,
- 2) aerodynamisch gebildete Faservliese und
- 3) hydrodynamisch gebildete Faservliese.

Zu 1) mechanisch gebildete Faservliese

Die in Flockenform vorgelegten Fasern werden in Walzenkrepeln entwirrt, gestreckt, gemischt, gegebenenfalls auch gereinigt und schließlich in einen gleichmäßigen Flor übergeführt, der einfach – oder in Lagen geschichtet – als Vlies einer Verfestigungsanlage zugeführt wird. Der Arbeitsprozeß läuft von der Zuführung des Spinnstoffes bis zur Ablieferung des Fertigproduktes vollautomatisch ab. Es lassen sich Partien mit im Gewicht, in der Stapellänge und im Titer unterschiedlichen Fasern gleichmäßig aufarbeiten. Für die Herstellung von Syntheseleder-Trägervliesen werden überwiegend Fasern im Titerbereich zwischen 1,3 und 2,2 den mit Stapellängen zwischen 40 und 60 mm verarbeitet.

Das Krepeln bzw. Kardieren ist im Gegensatz zu den anderen Verfahren ein textiler Prozeß, der sich von vornherein für die Herstellung der hier in Rede stehenden Faservliese angeboten hat. Mit einem Anteil von 80% steht er gegenüber den anderen Herstellungsmethoden klar an der Spitze. Eine Spitzenstellung nimmt er auch hinsichtlich der quantitativen und qualitativen Leistung sowie der Universalität ein.

Die Fasern sind in den Krepelfloren im allgemeinen zuerst längs- und dann nach dem kreuzweisen Übereinanderlegen querorientiert. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich jedoch auch Vliese mit teilweise längs liegenden Fasern erzeugen.

Zu 2) aerodynamisch gebildete Faservliese

Im aerodynamischen Verfahren werden die Fasern durch einen Luftstrom transportiert und auf einer Siebtrommel oder auf einem Siebband abgelegt. Auf aerodynamischen Vliesbildnern erzeugt man jedoch zumeist Grobvliese. Die Herstellung von Feinvliesen, wie sie für die Syntheseledererzeugung notwendig sind, scheidet aus qualitativen Gründen aus, da bei der Verarbeitung unterschiedlicher Faserprovenienzen Wolkenbildung eintritt und die Fasern überdies in unerwünschter Weise dachziegelartig übereinandergelegt werden. Die Einführung dieses Systems wurde aber auch durch die relativ geringe quantitative Leistung gebremst.

Zu 3) hydrodynamisch gebildete Faservliese

Man versteht unter diesem Begriff textile Flächengebilde, die durch den Transport von Fasern mit Hilfe des Mediums Wasser und deren Ablage auf einem Siebband entstehen. Die bisher in der Papierindustrie üblichen Langsiebmaschinen scheiden für die angesprochenen Produkte jedoch aus, da für das Aufschwemmen der Fasern ein enormer Wasserdurchsatz bewältigt werden muß. Im Vergleich zu den bei der Papierherstellung üblichen Materialien sind die für die Vliesbildung in Betracht kommenden Fasern mit 6 bis 12 mm relativ lang. Der Einsatz dieser längeren Fasern führt sehr schnell zu astronomischen Verdünnungsverhältnissen, die ganz wesentlich über jenen liegen, die in der Papierfabrikation gebräuchlich sind. Die Relativität ergibt sich daraus, daß aus der Sicht des Papiermachers diese Fasern zwar lang sind, ein Textilingenieur sie jedoch als kurzstapelig bezeichnen würde.

Zur Bewältigung des benötigten großen Wasserdurchsatzes sind Steil- und Rundsiebe entwickelt worden. Der maschinelle

Aufwand ist im Vergleich zu den anderen Vliesbildungsverfahren recht hoch. Die Investitionskosten betragen immerhin das Zehnfache einer aus Krepelmaschinen und Legeeinrichtungen bestehenden Vliesstraße.

Die hydrodynamische Vliesbildung wurde von Herrn Professor Dr. Ploetz ebenfalls anlässlich der VII. Internationalen Chemiefasertagung in seinem Vortrag „Vliesstoffe nach dem nassen Verfahren“ abgehandelt.

In den folgenden Ausführungen wird die Herstellung mechanisch gebildeter Faservliese mit Hilfe von Krepelmaschinen etwas näher beschrieben.

DIE MECHANISCHE VLIESBILDUNG

Für den Syntheseledersektor hat sich eine vollautomatische Fasermischstraße besonders bewährt, bei der die Materialanteile manuell den Ballen entnommen und auf die verlängerten Einzugstische der Komponentenspeiser verteilt werden. Nach Erreichen der Sollgewichte geben die Waagen jeweils das Material auf ein querlaufendes Förderband oder an eine Absaugeinrichtung ab. Es passiert einen Feinöffner und gelangt pneumatisch in den Mixmaster.

Das Entleeren des Mixmasters erfolgt kontinuierlich, indem der Faserstoffblock durch eine Fräse in senkrechtem Abstrich abgebaut wird, wodurch sich die Materialkomponenten sehr intensiv vermischen. Ein Exhaustor saugt das von der Entleerungsfräse abgeworfene Material ab und befördert es zu den Beschickungskästen über den Waagespeisern der Krepeln.

In der folgenden eigentlichen Vliesbildungsanlage, der Krepel, werden die Fasern kardiert und zu einem Flor zusammengefügt, der am Ausgang der Maschine mit Hilfe eines Legeapparates auf einem querlaufenden Abzugstisch zu einem Vlies aufgeschichtet wird.

Für die Erzeugung von Syntheseleder-Trägermaterial haben sich in Tandemanordnung aufgestellte Krepeln mit 1050er Vor- und 1250er Hauptkrepeln bewährt. Die Abnehmer haben in beiden Fällen Durchmesser von 840 mm.

Die Kreuzleger sind nebeneinander placiert. Sie legen die von den Krepeln übernommener Flore zickzackförmig auf dem endlosen Transportband des Abzugstisches ab, das mit relativ geringer Geschwindigkeit unter einem Winkel von ca. 90° zur Längsachse der Krepel läuft.

Das Vliesgewicht in Gramm pro Quadratmeter richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck des fertigen Produktes. In manchen Fällen wird ein schwereres Vlies hergestellt und durch Spalten in zwei oder drei sogenannte Spaltlinge unterteilt.

In einem Produktionsbetrieb wurden folgende Daten meßtechnisch festgehalten:

Krepel:

Arbeitsbreite	2000 mm
Florgewicht	11,5 g/m ²
Liefergeschwindigkeit	36 m/min
Krepelleistung	833 g/min
Krepelleistung	50 kg/h

Leger:

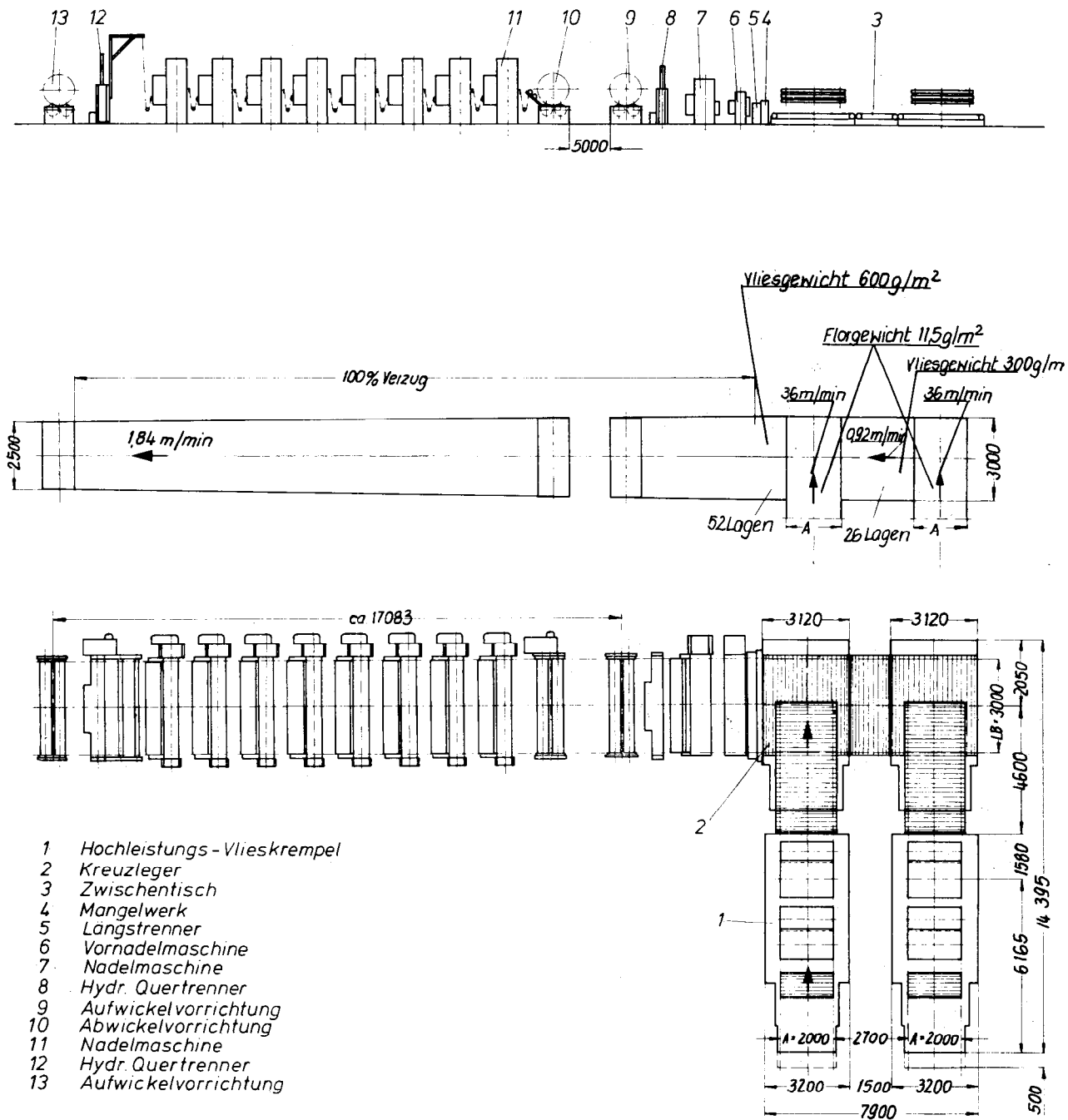
Legegeschwindigkeit	36 m/min
Legebreite	3000 mm
Legewinkel	1° 26 min
Lagenzahl	26
Vliesgewicht	300 g/m ²
Geschwindigkeit des Abzugstisches	0,92 m/min

Die auf beiliegender Zeichnung im Grundriß dargestellte Vliesstraße zur Syntheseledererzeugung (Abb. 1) liefert bei einer Legebreite von 3000 mm ein Vlies von 600 g/m² mit einer Geschwindigkeit von 0,92 m/min ab. Daraus errechnet sich – unter Kalkulation eines Wirkungsgrads von 0,85 – die effektive stündliche Leistung:

$$L = \frac{600 \times 0,92 \times 3 \times 60 \times 0,85}{1000} = 85 \text{ kg/h}$$

Bei einer Gesamtzeit von 600 Arbeitsstunden/Jahr im Dreischichtbetrieb ergibt sich daraus eine jährliche Produktion von:

$$T = 85 \times 6000 = 510 \text{ jato}$$



- 1 Hochleistungs-Vlieskrepel
- 2 Kreuzleger
- 3 Zwischentisch
- 4 Mangelwerk
- 5 Längstrenner
- 6 Vornadelmaschine
- 7 Nadelmaschine
- 8 Hydr. Quertrenner
- 9 Aufwickelvorrichtung
- 10 Abwickelvorrichtung
- 11 Nadelmaschine
- 12 Hydr. Quertrenner
- 13 Aufwickelvorrichtung

A = Arbeitsbreite der Krepel
 LB = Legebreite des Legers

$$\text{Kreppelleistung (theoretisch)} = \frac{11,5 \text{ g/m}^2 \times 2 \text{ mA} \times 60 \text{ min} \times 36 \text{ m/min}}{1000} = \underline{\underline{\text{ca. } 50 \text{ kp/h}}}$$

Abb. 1

Die von der Vliesanlage gelieferte Warenbahn wird direkt der Nadelstraße zugeführt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, diskontinuierlich, d. h. mit Vliesanlage und Nadelstraße getrennt zu arbeiten, wobei der Nadelstraße die in Rollenform anfallende Warenbahn vorgelegt wird.

Eine Nadelstraße besteht bei dem zuletzt genannten System im wesentlichen aus folgenden Aggregaten:

- 1 Abrollvorrichtung
- 6 bis 8 Nadelmaschinen

- 1 Längstrenner
- 1 hydraulischer Quertrenner
- 1 Aufwickleinrichtung

Nachdem die von der letzten Nadelmaschine abgelieferte Warenbahn beidseitig durch Bandführer kontrolliert worden ist, wird sie zu einer Rolle aufgewickelt.

Die Anzahl der benötigten Nadelmaschinen hängt von der Zahl der gewünschten Stichzahl pro cm² der verfügbaren Nadelreihen je Maschine und der Materialdurchlaufgeschwin-

digkeit ab. Die Maschinen nadeln wechselweise, eine Maschine von oben, die nächste von unten usw.

Eine ausreichende Verfestigung der Vliese für Schuhoberleder erfordert zwischen 400 bis 600 Einstiche/cm².

Die Kapazität einer aus 8 Nadelmaschinen bestehenden Nadelstraße entspricht der Produktion von 2 Krempelmaschinen.

VEREDLUNGSVERFAHREN

Das vernadelte Vlies kann aus mehreren Gründen noch nicht beschichtet werden.

Erstens muß, um der Struktur des Naturleders näherzukommen, eine höhere Dichte erzielt werden. Diese hohe Dichte ist vor allem notwendig, um ein gutes Wasseraugvermögen zu erreichen. Dieses ist um so mehr der Fall, als wegen der geringen physikalisch-chemischen Wasserabsorption der Polyester- und Polypropylenfasern praktisch nur auf die rein physikalische Adsorption zurückgegriffen werden kann. Mit zunehmender Dichte steigen die Kapillarkräfte, und die Wasseradsorption nimmt zu.

Zweitens sind die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit, das Kraftdehnungsverhalten und die bleibende Dehnung nach Verformung, noch nicht geeignet, um als festigkeitsgebender Träger für ein lederähnliches Material zu dienen.

Um diesen sehr hohen Anforderungen gerecht zu werden, muß mit einer Kombination aller uns bekannten Verfahren zur Vliesverfestigung und Vliesbeschichtung gearbeitet werden.

An die physikalisch-mechanische Methode des Vernadelns schließt sich die physikalisch-chemische Methode des Schrumpfens an. Dazu wird das Vlies einer nassen oder trockenen Wärmebehandlung ausgesetzt, wobei im allgemeinen ein linearer Schrumpf von 20 bis 25% erreicht wird. Das entspricht einem Flächenschrumpf von ca. 45% und einem, allerdings nur ungenau bestimmbar, Volumenschrumpf von ca. 55%, d. h. einer Verdoppelung der Vliesdichte.

An das Schrumpfen schließt sich die rein chemische Verfestigung an. Dazu wird das Vlies im allgemeinen mit einer Dispersion aus Acrylnitril – Butadien – Mischpolymerisaten getränkt. Von der normalen chemischen Vliesverfestigung unterscheidet sich dieser Arbeitsgang vor allem dadurch, daß eine Filmbildung des Bindemittels unbedingt vermieden werden muß. Andernfalls würde die unbedingt geforderte Wasserdampfdurchlässigkeit und damit die „Atmungsaktivität“ des Endproduktes zu stark vermindert werden.

Dieses Problem der Erhaltung der Wasserdampfdurchlässigkeit oder der Porosität zieht sich wie ein roter Faden durch die gesamte Weiterbehandlung des Vlieses hindurch. Aus diesem Grunde werden der Bindemitteldispersion Substanzen, sogenannte Koagulationsmittel, zugesetzt, die bei einer relativ geringen Temperaturerhöhung bereits ein Ausflocken des Bindemittels bewirken, so daß dann die sonst eintretende Migration an die Oberfläche und damit die Filmbildung vermieden wird.

Deshalb durchläuft die Ware nach dem Passieren des Spezialfoulards zunächst einen mit Heißluft oder Infrarot betriebenen Vertikaltrockner und anschließend einige Waschstufen, in denen das jetzt überflüssig gewordene Koagulationsmittel und die Emulgatoren ausgewaschen werden. Außerdem wird dadurch der Wassergehalt des Vlieses wesentlich reduziert, was wiederum Auswirkungen auf die Auslegung der nachfolgenden Trocknungsaggregate und den für die Trocknung und Vulkanisation bzw. Vernetzung erforderlichen Energieverbrauch hat. Es erübrigt sich zu erwähnen, daß die Auswahl des Bindemittels eine die Qualität des Endproduktes entscheidend bestimmende Frage ist.

Das Bindemittel hat vor allem einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit, das Kraftdehnungsverhalten, die bleibende Dehnung und die Wechselfestigkeit bei Normaltemperatur und in der Kälte. Es ist heutzutage möglich, Syntheselieder zu erzeugen, die in der Wechselfestigkeit normale Naturleder um mehr als das 10fache übertreffen.

Die zur anschließenden Beschichtung verwendeten Kunststoffe sind kostenmäßig sehr aufwendig, und schon aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Beschichtung in einer geringen Stärke aufzutragen, was bedeutet, daß die Vliesoberfläche

geglättet werden muß. Das geschieht durch Spalten und Schleifen der Oberfläche. Das Spalten ist außerdem deshalb von großem Vorteil, weil man bis an diese Stelle mit relativ hohen und stets gleichbleibenden Vliegengewichten arbeiten kann. Durch Spalten werden dann Trägervliese von unterschiedlichem Quadratmetergewicht hergestellt, die dann je nachdem als Futterleder oder als Oberleder für Damen- oder Herrenschuhe weiterverarbeitet werden können. Eine sorgfältige Oberflächenbehandlung ist auch notwendig, um die von der Vliesvernadelung her noch vorhandenen Einstichkrater zu eliminieren. Bei der im Zuge der Schuhverarbeitung erforderlichen Verdehnung, dem sogenannten Zwickeln, würden sich diese Krater durch die Beschichtung hindurchdrücken und eine orangenschalenartige Oberfläche erzeugen.

Die Beschichtung kann, wie fast alle Beschichtungen, auf zwei Wegen, nämlich direkt oder indirekt, erfolgen.

Bei der indirekten Beschichtung wird eine separat hergestellte Folie auf das Vlies kaschiert, wobei ein Kaschierkleber auf das Substrat aufgetragen und beide miteinander verpreßt werden. Die Folie selbst besteht aus Polyurethan und wird dadurch hergestellt, daß eine Lösung eines geeigneten Polyurethans mit einem Koagulationsmittel und Farbstoff in DMF (als Lösungsmittel) gelöst und auf eine Trägerbahn aufgetragen wird. Um die Porosität zu erhalten, wird die Polyurethanschicht durch Einwirkung von Feuchtigkeit und Wasser koaguliert. In Waschbädern wird das Lösungsmittel entfernt und die Folie anschließend getrocknet. Man erhält so eine Folie, die unter dem Mikroskop ein schwammartiges Aussehen hat. Je nach Auswahl des Mischungssystems und der Reaktionsbedingungen können Folien verschiedener Struktur und Porosität erzeugt werden.

Der andere Weg zur Beschichtung des Vlieses ist die Direktbeschichtung, bei der im Prinzip genauso verfahren wird wie bei der indirekten Beschichtung, nur daß die Beschichtungsmasse direkt auf das Vlies aufgetragen wird und der Arbeitsgang des Kaschierens sich erübrigt. Allerdings ist im allgemeinen ein Zweistrichverfahren erforderlich, und die aufzuwendenden Mengen an Beschichtungsmittel sind etwas höher. Welchem dieser beiden Verfahren der Vorzug gegeben werden soll, kann nicht allgemein beantwortet werden. Eine sehr große Rolle spielt hierbei vor allem der Ausbildungsstand des Bedienungspersonals und weniger die technische Einrichtung.

An die Beschichtung schließt sich die Nachbehandlung an, bei der das Material mit einem extrem kratz- und scheuerfesten, hauchdünnen Film überzogen wird. Dieser Film besteht ebenfalls aus Polyurethan, da es kein anderes elastisches Material mit einer so hohen Abriebfestigkeit gibt. Die Zusammensetzung dieses Finish-Filmes mit einer Gesamtstärke von nur wenigen Mikrometern ist ausschlaggebend für Glanz, Farbe und Scheuerfestigkeit des gesamten Materials. Wegen der sehr geringen Schichtdicke erfolgt der Auftrag durch Sprühen oder durch Drucken mit einer Rasterwalze. Der letzte Arbeitsgang der Syntheseliederherstellung ist dann das Prägen. Durch diesen Vorgang erhält das Syntheselieder eine dem Naturleder angepaßte Oberflächenstruktur. Mit Hilfe neuartiger Prägeanlagen ist es heutzutage möglich, im kontinuierlichen Arbeitsgang eine Oberfläche zu erzeugen, die von Naturleder kaum noch zu unterscheiden ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Vliesstoffbasis gewonnenes Syntheselieder hat sich in den zurückliegenden Jahren einen festen Platz auf dem Markt erworben. Es wird hauptsächlich als Schuhinnenmaterial, in der Oberbekleidung und für die Herstellung von Taschnern eingesetzt. Als Syntheselieder findet es für Kinder-, Damen- und Sportschuhe Verwendung. Für Herrenschuhe und langschäftige Stiefel hat es sich bislang noch nicht durchgesetzt. Wir können aber sicher sein, daß die Entwicklungen auch in diesem Produktionssektor einen progressiven Verlauf nehmen werden.

Diskussion

Sprenkman: Liegen quantitative Meßergebnisse bezüglich der Feuchtigkeit und des Feuchtigkeitstransports bereits vor? Wenn ja, können Sie uns über die Meßtechnik genauer informieren?

Reimers: Zunächst zur Frage der Meßtechnik. Es gibt im wesentlichen zwei Methoden, die von den Lederinstituten angewandt werden:

Die erste betrifft die Bestimmung des Saugvermögens von der Rückseite her. Dabei wird auf eine definierte Fläche der Lederrückseite Wasser an die Probe herangebracht. Die Menge Wasser, die in einer bestimmten Zeiteinheit vom Leder aufgenommen wird, wird gemessen.

Die zweite Methode ist die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. Die Lederprobe wird auf einen Behälter, der mit Silikagel gefüllt ist und an der Oberfläche einen Flansch besitzt, gespannt. Dieses Prüfgäß wird mit der Probe eine bestimmte Zeit im Normklima (bei 20°C und 65% Luftfeuchtigkeit) bewegt. Danach mißt man die Menge an Wasser, die von dem Silikagel aufgenommen wurde. Diese ist gleichbedeutend mit der Wassermenge, die durch die Probe hindurchtransportiert wurde.

Was die Absolutwerte betrifft, so sind heute Wasserdampfdurchlässigkeitswerte erreichbar, die denen von Naturleder entsprechen. Bei der Wasseraufnahme allerdings liegen sie etwas darunter. Das Saugvermögen von der Rückseite ist nicht so gut wie bei natürlichem Material.

Schlese: Ich möchte noch eine Ergänzung zur Wasserdampfdurchlässigkeit machen. Es gibt Syntheselederhersteller, die diese Durchlässigkeit dadurch anheben, daß sie die Beschichtung nadeln oder das fertige Syntheseleder in Streckwerken verziehen, so daß Durchbrüche in der Beschichtung entstehen. Die Weiterreißfestigkeit ist dadurch gegeben, daß ein inniger Verband zwischen der eigentlichen Beschichtung und dem Vlies besteht. Außerdem ist das Vlies flexibel, so daß keine Beschädigungen eintreten können. Diese Methoden werden in der Praxis angewendet.

Reimers: Zur Wasserdampfdurchlässigkeit wäre noch hinzuzufügen, daß die Feuchtigkeitsmenge, die ein Fuß normalerweise absondert, erheblich größer ist als die Menge, die ein Syntheseleder- oder auch ein Naturlederschuh transportieren kann. Daher auch die Empfehlung von seiten der Schuhindustrie, den Schuh nicht täglich zu tragen, sondern nur jeden zweiten Tag, denn die Feuchtigkeit wird im Material gespeichert und muß unter relativ ungünstigen geometrischen Bedingungen wieder verdunsten. Wenn man allerdings einen Luftstrom nachts durch die Schuhe durchblasen und durch diese Korrektur die Wasserverdunstung beschleunigen würde, wäre das Problem wesentlich einfacher. Man könnte unter diesen Umständen den Schuh jeden Tag anziehen. Das wäre allerdings eine Aufgabe, mit der man an die Schuhschrankhersteller herantreten müßte.

Schlese: Ähnlich wie der passionierte Pfeifenraucher ständig seine Pfeife wechselt.

Meckel: Meine Bemerkung schließt sich direkt an die eben erfolgte Diskussion an:

Der Feuchtigkeitsaustausch – auch beim Naturlederschuh – erfolgt ja weitgehend, wie Sie gerade sagten, über die Speicherung. Mir fiel aber bei Untersuchungen, die bei uns im Hause an Syntheseleder gemacht wurden, auf, daß der Vorteil von Naturlederschuhen nach drei- bis viermaligem Eincremen restlos verschwunden war. Schon gegenüber bisherigen Syntheseldern kommt man dann auch bei Naturledern für den Wasserdampftransport ungefähr auf Werte, die jenen von Syntheseleder absolut entsprechen. Dadurch ist der Vorteil oft schon aufgehoben.

Ein weiterer Mangel, der mir bekannt ist und der bei den Nachteilen nicht aufgezehlt war, den man aber doch bei Syntheseleder anführen muß, ist das Verhalten bei relativ scharfkantigen Verletzungen der Oberfläche. Es ist bekannt, daß Naturleder in einem gewissen Sinne wieder „zuwächst“. Die Oberschicht des Syntheseleders tut das leider meistens nicht. Man kann sie eben auch nur mit Schuhcreme verschmieren, ist Ihnen da vielleicht auch in der Zwischenzeit etwas Günstigeres bekannt?

Sie haben ganz im Anfang angeführt, daß diese Schuhe eben nur feucht abgewaschen werden sollen. Im Handel erhalten Sie aber keine genauen Anweisungen für die Pflege. Jede Verkäuferin gibt ihren eigenen Kommentar dazu ab, und man erhält oft die Antwort: „Zu pflegen wie jeder andere Schuh.“ Hier müßte wohl eine bessere Aufklärung des Handels erfolgen.

Reimers: Zu Ihrer Bemerkung über den Feuchtigkeitsaustausch möchte ich sagen, daß auch wir vollkommen Ihrer Meinung sind. Leider wird aber das Leder in dem Zustand geprüft, wie es den Herstellerbetrieb verläßt. Hier wäre bei der Schuhindustrie noch einiges an Aufklärung erforderlich.

Das Verhalten der Oberfläche gegenüber Verletzung ist natürlich ein Problem, das wir dadurch umgehen wollen, daß auf das Trägervlies zunächst einmal eine sehr elastische Kunststoffschicht aufgetragen wird. Der darüberliegende farbgebende Finishfilm, dessen Verletzung einzig und allein zu vermeiden ist, liegt also auf einem elastischen Polster. Auf diese Weise kann der Finishfilm einer mechanischen Beschädigung durch Kratzen ausweichen.

Schlese: Zu Ihrer Frage, den Handel betreffend, möchte ich noch bemerken, daß man ja kaum erfährt, aus welchem Material der Schuh tatsächlich hergestellt ist. Auch die Verkäufer wissen das nicht, und wenn man fragt, ob es Natur- oder Syntheseleder sei, bekommt man meistens eine ausweichende Antwort. Damit ist natürlich auch bestätigt, daß man in der Regel nichts über den Pflegebedarf hört.

Lauppe: Es wurde gerade gesagt, daß das Leder an der Oberfläche sehr schnell zugeschlammert wird und daß deshalb von Porosität nicht mehr die Rede sein kann. Das ist sicher ganz richtig. Lackleder beispielsweise ist ja von Haus aus völlig undurchlässig. Wir müssen aber doch bei der Verwendung physikalischer Gedanken beim Prüfen etwas vorsichtig sein, denn schließlich beginnt ja unter der Oberfläche erst das Leder. Das Leder hat von der Feuchtigkeitseinführung her ein Arbeitsvermögen, das ein Vielfaches ist von irgendeinem Syntheselederprodukt. Der Humiditytest, von dem vorhin die Rede war, zeigt eine Luftdurchlässigkeit von beispielsweise 2 oder 3 Prozent. Leder hat eine Luftdurchlässigkeit, die ein Vielfaches davon ist, nicht 20 Pro-

zent mehr, sondern drei-, vier-, fünfmal so groß. Wenn auch die Poren zugeschlammert sind, so ist weiterhin doch zu bedenken, daß Naturleder, wenn es mit Wasser gesättigt ist, über 20 Prozent seines eigenen Gewichts an Wasser aufgenommen hat. Syntheselederprodukte, wie beispielsweise Clarino®, haben eine Aufnahmefähigkeit von 2, 3, 4 Prozent. Wenn der Schuh über Nacht austrocknet – Leder vergleicht sich hier mit Wolle –, so bleibt bei Leder eine Restfeuchtigkeit von 10 bzw. 8 Prozent. Dann kann sie aber wieder auf 20 Prozent ansteigen. Es hat somit ein Arbeitsvolumen von gut 10 Prozent seines eigenen Gewichts. Wenn ein Syntheselederschuh von 2 Prozent auf 1 Prozent heruntertrocknet, so hat er 1 Prozent Aufnahmevolumen seines eigenen Gewichts. Es kommt also nicht auf den Feuchtigkeitsdurchgang an, sondern auf die Speicherkapazität.

Ein weiteres Problem der Durchlässigkeit ergibt sich bei PVC-beschichtetem Leder, das nicht nur für Schuhwerk, sondern auch für andere Ledergegenstände, beispielsweise für Möbelsitze, verwendet wird. Dabei kann man durch alle möglichen Verfahren Poren einarbeiten. Dies hängt aber auch mit dem Wärmeisoliervermögen zusammen. Durch diese Poren kann nun Wasserdampf durchgehen, und solange diese Löcherchen offen sind, ist alles in bester Ordnung. Da kann man auch mit dem Humiditytest ganz schöne Feuchtigkeitsdurchgänge verzeichnen. Wenn es aber von außen kalt ist, was ja gerade beim Schuh eintreten kann, tritt eine Kondensation ein. Wenn sich im Verlauf dieses Vorgangs ein Wassertröpfchen in die Poren hineinsetzt, dann ist es äußerst schwierig, dieses Tröpfchen wieder herauszubekommen – und damit hörte die gesamte Porosität des Materials auf. Wenn man dieses betrachtet, käme man dabei nicht zu dem Schluß, daß das Speichervermögen vielleicht wichtiger wäre als das Durchlaßvermögen?

Köb: Dieses Problem ist ein ähnliches, wie es auch in der Bekleidungsphysiologie eintritt. Es entsteht dabei natürlich überhaupt die Frage: Was tut der Fuß als solcher? – Ich habe eine Menge Kollegen in München, die sich seit längerer Zeit mit Messungen mit Thermoelementen und Feuchtigkeitsgebern sowie mit Kreislaufmessungen am Fuß beschäftigen, wobei der Ruhezustand, aber auch der Zustand in Bewegung, zum Beispiel nach 1 Stunde Gehens, berücksichtigt werden muß. Reagiert der Regelmechanismus auch auf das, was ihm von außen aufgezungen wird, oder produziert er lustig weiter, auch wenn es nicht mehr weitergeht? – Dabei sind noch sehr viele Fragen offen, die wir hier kaum diskutieren können. Das sind aber Fragen, die nicht so schnell zu Ende geführt werden können. Im Moment war unser Problemkreis ja mehr auf die Technologie gerichtet und auf die Frage der Zukunft überhaupt. Notfalls müssen wir so, wie wir mit den Oligomeren leben müssen, auch mit dem Syntheseleder leben.

Harder: Die Frage der Hygiene wurde ja bereits schon dadurch aufgenommen, daß gesagt wurde, daß der Schweiß beim Tragen aufgenommen wird, in der Nacht verdunsten soll und der Schuh dadurch nach ein, zwei Tagen wieder getragen werden kann. Wenn man dies mit der Hygiene vergleicht, die wir von der Oberbekleidung verlangen, beispielsweise von Leibwäsche, dann ist das ja eigentlich ein unmöglicher Zustand. Ist es vielleicht möglich, nachdem für Syntheseleder das Abwaschen mit Wasser empfohlen wird, auch die Schuhhygiene zu verbessern, dadurch, daß man Schuhe regelrecht waschbar macht? Dies wäre meiner Meinung nach durchaus denkbar, wenn die Verarbeitung das ertragen könnte. Ich stelle mir vor, daß über ein, zwei Jahre eingetrockneter Schweiß nicht gerade ein Idealbild von Hygiene ergibt. Da Sie nun schon einmal erwähnt haben, daß man die Schuhe abwaschen kann, wäre es doch auch möglich, in diesem Sinne die Hygiene zu verbessern.

Reimers: Das könnte man ja durchaus machen, obwohl zunächst einmal der Gedanke etwas befremdend ist. Schuhe beispielsweise in die Waschmaschine zu stecken. Das würde aber doch voraussetzen, daß bei der Verarbeitung nur solche Materialien eingesetzt werden können, die dann auch den Prozeß des Waschens oder des Chemischreinigens ertragen können bzw. überdauern würden. Heute ist es ja aber noch so, daß beispielsweise die Brandsohlen oder Teile des Innenfutters nicht waschbeständig sind, da sie zumeist noch aus Naturleder sind.

Harder: Wäre das nicht auch ein Gedanke, den man noch erwägen sollte? Es ist ja doch ein fürchterlich unhygienischer Zustand für unsere heutigen Ansprüche! Wenn man dem nun entgegensetzt: Wir haben das ja noch nie gemacht! – so kann ich nur sagen, es hat sich im Laufe der Jahrzehnte und Jahrhunderte schon vieles geändert! Man müßte sich eben auch an den Gedanken gewöhnen, die Schuhhygiene zu verbessern. Mit dem Keimabtöten und mit Sprays ist es sicherlich nicht allein getan, denn damit wird ja der Schmutz, das heißt die Stoffe, die mit dem Schweiß eintrocknen, in keiner Weise beseitigt. Daher wäre es doch zu überlegen, ob man nicht über das Syntheseleder mehr zur Hygiene beitragen könnte.

Köb: Dazu könnte ich schon eine Antwort geben. Ich habe ein Paar Wanderschuhe, mit denen ich sonntags unterwegs bin. Da zwingt mich meine Frau, diese möglichst im Auto noch auszuziehen. Sie werden dann zwar nicht in die Waschmaschine gesteckt, aber jedenfalls in die Badewanne.

Harder: Wir haben solche Waschversuche schon gemacht – zwar nicht mit richtigen Straßenschuhen, aber mit Sportschuhen, wie beispielsweise mit Tennisschuhen. Die kann man ganz ruhig in die Waschmaschine hineinstecken, da passiert überhaupt nichts. Die Schuhe kommen recht sauber wieder heraus, und es ist vor allem der Schmutz, der nicht herausgekocht werden muß, entfernt – das ist schon eine ganz wesentliche Verbesserung.

Köb: Ich sehe Sie hier als würdigen Nachfolger von Herrn Professor Nüsslein, der auch immer gegen den Hemdkragen gekämpft hat und ihn mit uns gemeinsam als unhygienisch empfand.

Schlese: Es hat sich aber inzwischen schon vieles insofern gebessert, als Kragenbinden und Vatermörder abgelöst worden sind.

Köb: Allerdings wäre der Schillerkragen noch viel sympathischer.

Reimers: Man könnte natürlich eine bakterizide Ausrüstung des Vlieses durchführen, das wäre kein Problem, und damit wäre natürlich die Zersetzung des Schweißes, die ja von Bakterien bewirkt wird, verhindert. Man könnte grampositiv- und gramnegativwirkende Mittel aufbringen, und damit wäre die Zersetzung des Schweißes und die Entstehung der Buttersäure völlig unterbunden.

Schlese: Sie würden sich aber nicht zufriedengeben, wenn wir Unterwäsche mit bakteriziden Stoffen ausrüsteten und dann auf das Waschen verzichteten, denn es gibt ja eine ganze Menge Verunreinigungen, die eben nur durch einen Waschprozeß beseitigt werden können.

Reimers: Da bin ich völlig Ihrer Meinung, aber es wäre schon einmal ein erster Schritt auf dem Weg – und ein Schritt, der chemisch und technisch sofort realisierbar ist.

Lauppe: Vom Schuh aus gesehen, dreht sich diese Waschgeschichte immer wieder um die Feuchtigkeitsaufnahme. Vergleichen wir einen Tennisschuh zum Beispiel mit einem Wanderschuh. Der große Unterschied ist der, daß der Tennisschuh nur während des Tennisspielens getragen und dann abgelegt wird, weil man sonst das Gefühl hat, in einem Sumpf zu gehen. Beim Wandern kann man natürlich nicht einige Paare von Schuhen mittragen und jede halbe Stunde die Schuhe wechseln. Ein Schuh, der natürlich den ganzen Tag getragen wird, vor allem auch bei schwerer Arbeit, sollte selbstverständlich ein Aufnahme-reservoir haben, und das gibt es leider bis heute noch nicht. Der Wunsch danach ist zwar berechtigt, aber die Technik hat diesen Wunsch noch nicht gelöst.

Die guten Corfam®-Schuhe wurden ja auch mit Lederfutter ausgestattet, und die, die unangenehm waren, die hatten keine Lederbrandsohle und kein Lederfutter. Das ist nun immer wieder dasselbe. Wenn man sie aber mit einer Lederbrandsohle und einem Lederfutter ausstattet, dann kann man die Schuhe natürlich nicht waschen.

Dohrn: Haben Sie bei der Erprobung von synthetischen Fasern, das heißt von Polyesterfasern, Unterschiede festgestellt, die aus der Modifizierung herrührten? Bevorzugen Sie – mit anderen Worten – eine chemische oder eine physikalische Modifizierung der Faser, um zu Hochschlumpffasern zu gelangen?

Schlese: Wir haben Fasern der verschiedensten Provenienz eingesetzt und dabei eigentlich keine Unterschiede festgestellt. Wir betreiben eine Anzahl von Anlagen in den Oststaaten und verarbeiten dort die in diesen Ländern hergestellten Fasern ohne Komplikationen.

Reimers: Die Hauptsache ist, daß damit quantitativ ein hoher Schrumpf erreicht wird, denn nur auf Grund des Schrumpfens kann sich das Material verdichten. Wir arbeiten heutzutage mit einem Schrumpf von ungefähr 20 Prozent Linearschrumpf bzw. 45 Prozent Flächenschrumpf, was einem Volumsschrumpf von ungefähr 55 bis 60 Prozent entspricht. Dieser ist allerdings etwas schwierig zu messen. Nur auf Grund dieses Schrumpfes bringen wir jedoch die Fasern enger zusammen und erreichen damit eine hohe Dichte, womit wir die Kapillarkräfte erhöhen und damit die Wasseradsorption.

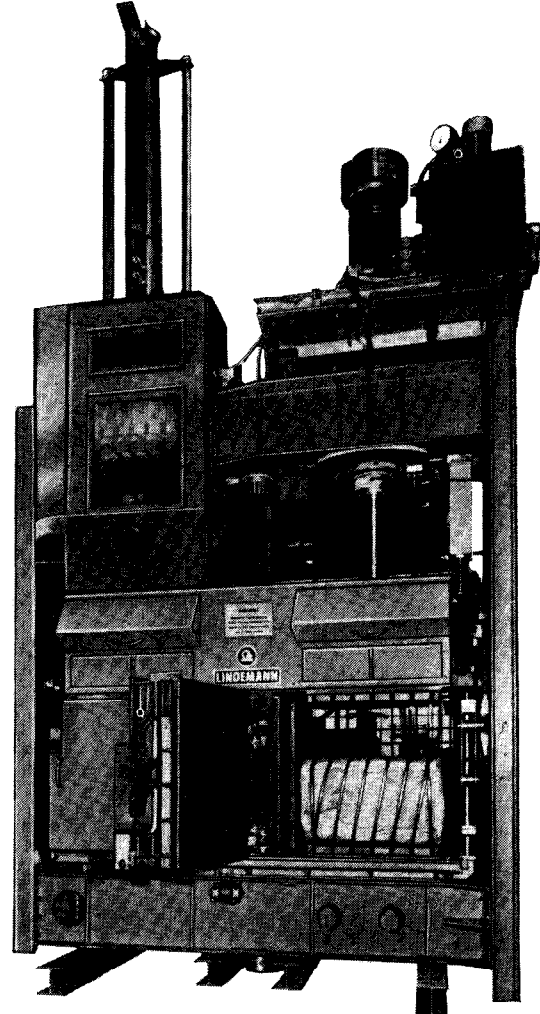
Schlese: Gewisse Schwierigkeiten haben wir mit hochgekräuselten Polyamidfasern gehabt. Dafür wurde aber gemeinsam mit den Hansa-Werken eine geeignete Präparation gefunden, mit der wir auch diese Fasern beherrschen konnten.

Dohrn: Das gilt nicht nur für die Verarbeitungs-, sondern auch für die Gebrauchswerteigenschaften?

Schlese: Als Maschinenfabrikant lege ich die Betonung auf die Verarbeitungseigenschaften.

Köb: Nun darf ich Ihnen somit für diese sehr interessante Ausführung danken, die für viele von uns im Hinblick auf die weitere Entwicklung des Einsatzes von Chemiefasern sicher sehr aufschlußreich war.

LINDEMANN Ballenpressen für Chemiefasern



Oberdruckpresse BUSOG 10

LINDEMANN Ballenpressen sind seit Jahrzehnten bekannt. LINDEMANN war und ist Pionier in der Entwicklung von Ballenpressen, sei es für Naturfasern, Kunstfasern oder Chemiefasern.

Bei der abgebildeten Presse mit 115 Mp Preßkraft erfolgen die hydraulische Vor- und Nachpresse von oben. Das Material wird durch die patentierte Saugvorrichtung zugeführt.

Unser Standardprogramm umfaßt 6 hydraulische Ballenpressen. Wir informieren Sie gern. Fordern Sie unseren ausführlichen Prospekt an.

 **LINDEMANN**

LINDEMANN KG – HYDR. PRESSEN – DÜSSELDORF
Erkrather Str. 401 · Postfach 5229 · Tel.: (0211) 21051 · Telex: 08581318

a) durch mechanische Initiierung

Das Polymere wird mechanischen Einflüssen (z. B. Mahlen) unterworfen. Auf Grund dieser wird die Polymerkette aufgebrochen, wobei an den Bruchstellen freie Radikale entstehen, die entweder mit dem Sauerstoff der Luft reagieren – es entstehen Peroxidverbindungen – oder gleich mit dem Monomeren reagieren und eine Polymerisationsreaktion auslösen. Im ersten Falle können durch eine Erwärmung die Peroxidgruppen zerstört und die sich wieder ausbildenden freien Radikale für die Polymerisationsreaktion verwertet werden. Diese Methode ist natürlich für die Pfropfung an Synthesefasern nicht zu verwenden.

b) durch chemische Initiierung

In diesem Fall wird das Polymere (die Synthesefaser) mit Peroxidverbindungen oxydiert. Es entstehen an dem Polymeren Peroxid- und/oder Hydroperoxidgruppen, die dann nachträglich durch Erwärmung in Gegenwart des Monomeren eine Pfropfreaktion auslösen. Derselbe Effekt kann auch durch Behandlung mit Ozon erreicht werden.

c) durch Initiierung durch Bestrahlung

Durch Behandlung der Polymeren mit radioaktiven Strahlen – üblicherweise Gammastrahlen – oder mit beschleunigten Elektronen, Röntgenstrahlen usw. werden in den Polymeren ebenfalls freie Radikale erzeugt. Dieser Methode wurde vor einigen Jahren eine große Zukunft vorausgesagt. Bei der Bestrahlung des Polymeren im Vakuum werden Makroradikale erzeugt, die dann eine Polymerisationsreaktion auslösen oder in Gegenwart von Luft Peroxid- bzw. Hydroperoxidgruppen bilden. Es besteht die Möglichkeit, die Bestrahlung gesondert nur am Polymeren durchzuführen und nachträglich die Pfropfung auszulösen (das ist die sogenannte vorzeitige Bestrahlungsmethode) bzw. die Bestrahlung schon in Gegenwart des Monomeren durchzuführen (das ist die sogenannte gleichzeitige Bestrahlungsmethode). Bei der zweiten Methode entsteht aber neben dem Pfropfpolymeren auch ein gewisser Teil an Homopolymerem, das in diesem Fall ein wertloses Nebenprodukt ist. Die letztere Methode kommt also aus rein wirtschaftlichen Gründen für eine praktische Anwendung nicht in Frage.

1. PRINZIPIELLE UNTERSUCHUNGEN DER PFROPFUNGSRREAKTION

A. Polypropylen

a) Initiierung durch Bestrahlung

Die durch Bestrahlungen induzierte Pfropfung wurde an Polypropylenfasern untersucht. Es wurde der Einfluß der Bestrahlungsdosis, der Konzentration des Monomeren, der Polymerisationszeit und der Polymerisationstemperatur untersucht.

Die Bestrahlungen wurden mit einer 60 Curie starken ⁶⁰Co-Quelle durchgeführt¹.

1. Der Einfluß der Gesamtdosis bzw. der Zeitdauer der Bestrahlung auf die Pfropfung

Die Polypropylenfasern wurden bei Stickstoffatmosphäre verschieden lang bestrahlt und danach 6 Stunden lang bei 70° C mit 20%iger wäßriger Acrylsäure in Berührung gebracht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 und in Tabelle 1 enthalten. Man konnte einen linearen Zusammenhang zwischen der Gesamtdosis und der Gewichtsaufnahme bzw. der Pfropfung feststellen.

Tabelle 1: Der Zusammenhang zwischen der Gesamtdosis der Bestrahlung und dem Pfropfgrad

Nr.	Probeeinwaage g	Bestrahlungszeit Std.	Gesamtdosis r	Gewichtsaufnahme g	Gewichtsaufnahme %
1.	0,6050	2	7,64 · 10 ⁴	0,0095	1,57
2.	0,6025	5	19,7 · 10 ⁴	0,0265	4,40
3.	0,6058	22	77,88 · 10 ⁴	0,0930	15,30

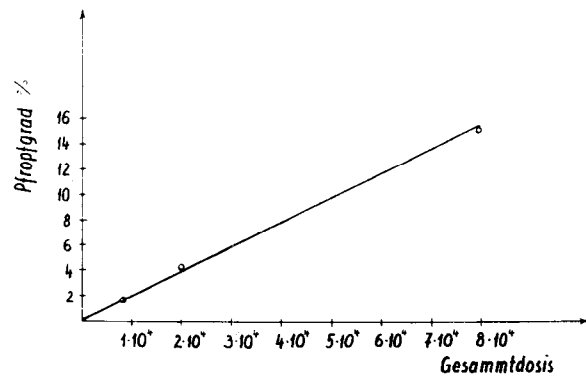


Abb. 1: Zusammenhang von Gesamtdosis und Pfropfgrad

2. Der Einfluß der Monomerkonzentration auf den Pfropfgrad

Nach 5stündiger Bestrahlungszeit wurden die Proben weitere 6 Stunden lang bei 70° C mit wäßrigen Acrylsäurelösungen verschiedener Konzentration in Berührung gebracht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 sowie in Tabelle 2 dargestellt. Die Messungen weisen auch hier auf einen linearen Zusammenhang hin.

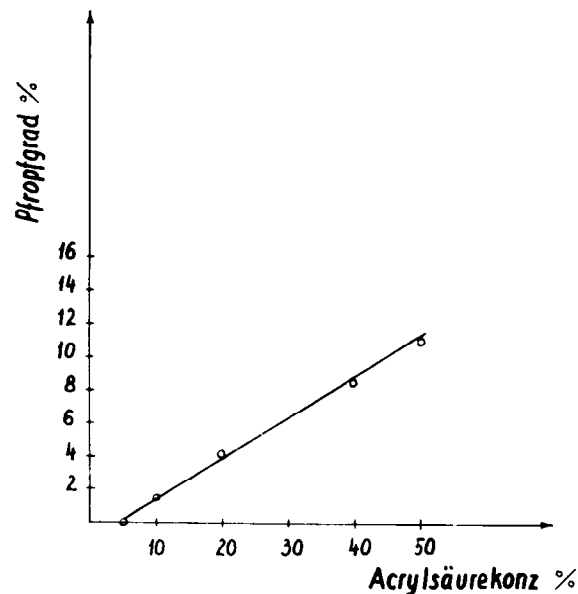


Abb. 2: Einfluß der Acrylsäurekonzentration auf den Pfropfgrad

Tabelle 2: Der Einfluß der Acrylsäurekonzentration auf den Pfropfungsgrad

Nr.	Einwaage g	Monomerkonz. %	Gewichtsaufnahme g	Gewichtsaufnahme %
4.	0,6017	5	0,0023	0,38
5.	0,6016	10	0,0102	1,70
2.	0,6025	20	0,0265	4,40
6.	0,5058	40	0,0425	8,40
7.	0,6062	50	0,0681	11,20

3. Der Einfluß der Temperatur auf das Ausmaß der Pfropfungsreaktion

Nach 5stündiger Bestrahlung wurden die Proben mit 20%iger wäßriger Acrylsäure in Berührung gebracht und 6 Stunden lang bei 50°, 70° bzw. 90° C polymerisiert. Wie

aus den Angaben in Tabelle 3 ersichtlich, erhöht sich die aufgepfropfte Acrylsäuremenge mit steigender Temperatur erheblich.

Tabelle 3: Der Zusammenhang zwischen der Pfpfropf-temperatur und dem Pfpfropfgrad

Nr.	Einwaage g	Polymer-temp. °C	Gewichtsaufnahme g %	
8.	0,6030	50	0,0130	2,15
2.	0,6025	70	0,0265	4,40
9.	0,6025	90	0,0300	4,95

4. Der Einfluß der Polymerisationszeit auf den Pfpfropfungsgrad

Die Untersuchungen wurden bei 70° C mit 20%iger Acrylsäure an 5 Stunden lang bestrahlten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 4 weisen darauf hin, daß die Polymerisationszeit auf den Pfpfropfungsgrad keinen erheblichen Einfluß hat, wenn sich die Polymerisation bereits abgespielt hat.

Tabelle 4: Der Einfluß der Polymerisationsdauer auf den Pfpfropfungsgrad

Nr.	Einwaage g	Reaktionszeit (Std.)	Gewichtsaufnahme g %	
10.	0,6025	2	0,0220	3,65
11.	0,6032	4	0,0298	4,96
2.	0,6025	6	0,0265	4,40
12.	0,6025	8	0,0327	5,42

5. Der Einfluß der Struktur der Polypropylenfaser auf den erreichbaren Pfpfropfungsgrad^{2,3,4}

Bei unseren Untersuchungen haben wir bemerkt, daß die Struktur der Faser auch auf die Pfpfropfung eine Auswirkung hat. In diesem Zusammenhang wurden verstreckte und unverstreckte sowie verschiedenartig verstreckte Fasern unter den gleichen Umständen gepfpfropft. Die Tabelle 5 zeigt die wesentlichen Unterschiede.

Tabelle 5: Der Einfluß der Verstreckung auf die Pfpfropfung mit Methylmethacrylat

Polypropylenfaser	angew. Dosis r	Temperatur °C	Zeit (Std.)	Gewichtsaufnahme %
verstreckt 1:4	1,10x10 ⁵	80	2	18,6
	2,75x10 ⁵			23,3
	5,35x10 ⁵			85,9
unverstreckt	1,10x10 ⁵	80	2	36,4
	2,75x10 ⁵			46,2
	5,35x10 ⁵			109,0

Die Ergebnisse zeigen also, daß die Fasern, die über eine ausgeprägtere Orientierung verfügen und damit eine etwas höhere Kristallinität erreichen, weniger Monomere aufnehmen. Diese Beobachtung muß, unserer Meinung nach, mit der schwerer werdenden Diffusion des Monomeren bzw. mit der Pfpfropfungsfront in Zusammenhang stehen. Unsere Untersuchungen unterstützen diese Beobachtung⁴.

Die Erkenntnis, daß die Diffusion des Monomeren auf die Pfpfropfung einen Einfluß hat, führte uns dazu, das Fortschreiten der Pfpfropfung an der Faser zu untersuchen. Gefärbte gepfpfropfte Faserquerschnitte wurden untersucht, damit wir feststellen konnten, wie weit die Pfpfropfung im Querschnitt gleichmäßig ist. Bei Polypropylen haben wir einen Zeitfaktor für eine gleichmäßige Durchpfpfropfung gefunden.

Messungen, die wir an Folien durchgeführt haben, sind in den Abbildungen 3 (a, b, c, d) ersichtlich. Hier handelt es sich um eine 0,25 mm dicke Folie, die mit 15.000 r/Std. 7 Stunden lang bestrahlt und danach bei 80° C mit Acrylsäure 30 Minuten 1, 2 bzw. 4 Stunden lang gepfpfropft wurde. Danach wurden die Proben mit dem basischen Farbstoff Astrazonblau FGL gefärbt. Da sich die unveränderte Polypropylenfaser nicht färbt, konnte mit einem Mikrophotometer das Maß der Durchpfpfropfung verfolgt werden. Aus den Abbildungen 3 (a, b, c, d) wird sichtbar, daß die aufgenommene Menge an Monomerem mit der Zeit wächst und die Dicke der Folie und die Gleichmäßigkeit der Durchfärbung damit im Zusammenhang zunehmen.

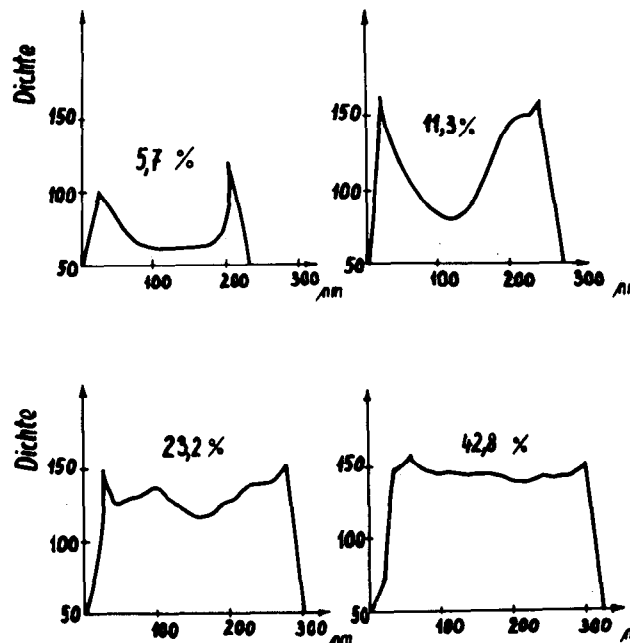


Abb. 3: Verteilung der Pfpfropfung als Funktion der Reaktionsdauer in einer PP-Folie

b) Die chemische Initiierung

Das Starten der Pfpfropfungsreaktion durch Bestrahlung ist hauptsächlich für die theoretische Untersuchung dieser komplexen Reaktion vorteilhaft. Für die praktische Durchführung dieser Reaktion bzw. bei der Produktion solcher Faserarten – glaube ich – ist diese Art Initiierung unvorteilhaft, weil es sehr kostspielig ist, die Strahlungsquelle mit den notwendigen Schutzabschirmungen zu versehen. So erachteten wir es für notwendig, nach dieser Art der Untersuchung der Pfpfropfreaktion auch noch andere Initiierungsarten auszuprobieren. Für diesen Zweck kamen verschiedene Peroxidverbindungen in Frage. Das Problem ist hier das, daß die wasserlöslichen Peroxide kaum auf das Polypropylen einwirken; es bilden sich also keine Peroxidgruppen an der Faser, die eine Pfpfropfungsreaktion auslösen könnten. Andererseits benetzt die nur oberflächlich haftende wäßrige Peroxidlösungsschicht die Oberfläche nicht gleichmäßig, sondern ist mehr oder weniger in Tropfen verteilt; sie löst also nur sporadisch die Pfpfropfung aus, so daß man eine fleckige Faser erhält. Daneben bildet sich in der Monomerlösung eine erhebliche Menge an Homopolymere, was nachteilig und unwirtschaftlich ist.

Es ist also vorteilhafter, die Peroxidverbindung im organischen Lösungsmittel mit der Polypropylenfaser in Berührung zu bringen, wobei man zumindest eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche bekommt. Allerdings bleibt die Gefahr einer Homopolymerisation bestehen. Bei der Pfpfropfung eines Faserkabels ist allerdings durch Einschüsse von Peroxidlösung zwischen den Einzelfasern eine ungleichmäßige Monomeraufnahme möglich.

Wir haben die Peroxidierung der Polypropylenfasern mit Dilauroylperoxid bzw. mit Benzoylperoxid durchgeführt. Die Verbindungen wurden in CCl₄ gelöst und als 1-, 2- und 3%ige Lösungen angewendet. Die Temperatur der Peroxi-

dierung wurde bei 30, 40 und 50° C ausgewählt. Unseren Erfahrungen nach wurden die besten Ergebnisse bei 2% bzw. bei 40° C gefunden. Unter diesen Bedingungen genügen schon 5 bis 6 Minuten für eine nachträgliche Aufpfropfung von etwa 6 bis 7% Acrylsäure auf die Faser.

B. Das Pfropfen an Polyamidfasern

Im Sinne der oben geäußerten Meinungen haben wir das Pfropfen an die Polyamidfaser nur mit chemischer Initiierung untersucht. Da die PA-Faser bis 4% Wasser aufnehmen kann, schien es zweckmäßig, die Initiierung mit wasserlöslichen Verbindungen durchzuführen. Für diesen Zweck wurde (NH₄)₂S₂O₈ bzw. K₂S₂O₈ verwendet.

Eine 2%ige (NH₄)₂S₂O₈-Lösung wurde in einem Flottenverhältnis 1:50 für die Peroxidierung des Polyamids verwendet. Nach einer 10minütigen Behandlung wurden die Fasern abgepreßt und in eine wäßrige Methacrylsäurelösung übertragen. Bei einer solchen Arbeitsweise erhalten wir aber in der Lösung neben den Pfropfpolymeren eine erhebliche Homopolymerisation.

Um diesen Nachteil zu beseitigen, haben wir versucht, eine umgekehrte Reaktionsweise durchzuführen, das heißt, die Fasern wurden zuerst mit wäßriger Methacrylsäure gequellt und nachträglich mit der Initiatorlösung in Reaktion gebracht. Bei dieser Arbeitsweise kann man die Homopolymerisation vollkommen vermeiden.

Auf Grund von Vorversuchen wurden bei den Untersuchungen die folgenden Parameter konstant gehalten:

Schwelltemperatur	40° C
Initiatorkonzentration	2%
Initiierungszeit	5 min
Initiierungstemperatur	98° C
Flottenverhältnis	1:40

Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Pfropfung wurde wie folgt untersucht:

a) Der Einfluß des Caprolactamgehalts

Die Versuche zeigten, daß der Caprolactamgehalt der Faser Einfluß auf die Pfropfbarkeit hat. Fasern, die aus nicht entmonomerisierter Polyamidschmelze ersponnen wurden und deswegen 10% Caprolactam enthielten, haben eine größere Menge an angepfropftem Polymeren aufgewiesen als diejenigen, die wie üblich entmonomerisiert etwa 2% Caprolactam enthielten. Im ersten Falle bekamen wir Fasern mit einem 8- bis 10%igen, im zweiten Falle mit einem 5- bis 6%igen Pfropfgrad. Das wies auf eine Änderung in der spezifischen Oberfläche der Faser hin. Messungen mit Krypton haben diese Andeutungen unterstützt.

b) Der Einfluß der Schwellungsmethode

Wie schon bei den Polypropylenfasern erwähnt, wird die Reproduzierbarkeit der Pfropfung durch die zwischen den einzelnen Fasern zurückbleibende Menge des Monomeren gestört. Um dieses Hindernis zu vermeiden, haben wir die Faser nach der Schwellung mit dem Monomeren abgespült. Bei der Pfropfung der abgespülten Fasern hat sich ein erheblicher Unterschied bei den Caprolactam enthaltenden Fasern gezeigt (Tab. 6, Abb. 4).

Tabelle 6: Die Abhängigkeit des Pfropfgrades von der Schwellungszeit (in 7%iger Methacrylsäurelösung)

Schwellungszeit (min)	Pfropfgrad %			
	monomerenenth., ungespült	monomerenlos, ungespült	monomerenenth., gespült	monomerenlos, gespült
5	5,75	3,26	4,37	1,29
10	5,78	3,67	3,98	1,58
60	4,78	3,42	4,23	1,70

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, daß eine Spülung zwischen der Schwellung und dem Auslösen der Pfropfung nachteilig ist, weil die auftragbare Polymermenge sich stark

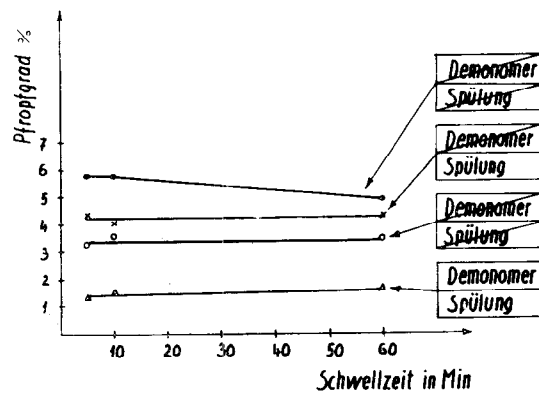


Abb. 4: Die Abhängigkeit des Pfropfgrades von der Schwellzeit bei konstanter MAS-Konzentration (7%)

- Legende:** 1. Demonomerisiert und gespült vor Auslösen der Pfropfreaktion
 2. Demonomerisiert und nicht gespült vor Auslösen der Pfropfreaktion
 3. Monomer enthaltende PA-Faser, gespült vor Auslösen der Pfropfreaktion
 4. Monomer enthaltende PA-Faser, ungespült gepfropft

verringert. Ergänzend müssen wir erwähnen, daß bei dieser Arbeitsweise auch die Gleichmäßigkeit stark leidet. Weiters kann man feststellen, daß der Pfropfgrad nach 5 Minuten Schwellungszeit nicht mehr zunimmt.

c) Der Einfluß der Konzentration der Schwellungslösung

Es wurde auch der Einfluß der Monomerlösungskonzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und in Abbildung 5 zusammengefaßt.

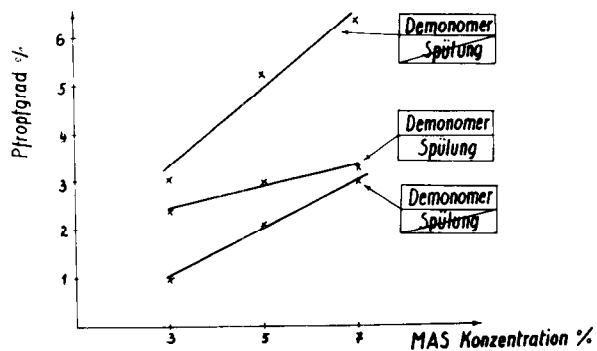


Abb. 5: Die Abhängigkeit des Pfropfgrades von der MAS-Konzentration bei konstanter Schwellzeit (5 Min.)

- Legende:** 1. Demonomerisiert und gespült vor Auslösen der Pfropfreaktion
 2. Demonomerisiert und nicht gespült vor Auslösen der Pfropfreaktion
 3. Monomer enthaltende PA-Faser, ungespült gepfropft

Tabelle 7: Die Abhängigkeit des Pfropfgrades von der Konzentration der Methacrylsäurelösung bei 5 Minuten Schwellungszeit

	Pfropfgrad in % in verschiedenen MAS-Lösungen		
	3% MAS	5% MAS	7% MAS
demonomerisiert, ungespült	1,01	2,11	2,89
monomerenenth., gespült	2,34	2,85	3,18
monomerenenth., ungespült	2,98	5,18	6,33

Der Pfropfgrad erhöht sich linear mit der angewandten Methacrylsäurekonzentration. Es ist nicht ratsam, die Konzentration über 7% zu erhöhen, weil das auf die mechanischen Eigenschaften der gepfropften Faser nachteilig sein kann.

2. EIGENSCHAFTEN DER DURCH PFROPFEN MODIFIZIERTEN FASERN

A. Polypropylenfaser

a) Mechanische Eigenschaften

Die Reißfestigkeit der gepfropften Fasern nimmt nur ganz wenig ab, die Dehnung verringert sich auch nur in kleinem Maße. Man kann also daraus schließen, daß die Pfropfung in den Größenordnungen, die für eine Änderung der färberischen Eigenschaften ausreichen, die mechanischen Eigenschaften kaum beeinflußt (Tab. 8).

Tabelle 8: Die mechanischen Eigenschaften gepfropfter PP-Fasern

Pfropfgrad %	Reißfestigkeit p/dtex	Dehnung %
ungepfropft	5,05	106
1,7 % Acrylsäure	5,2	74,5
4,96% Acrylsäure	5,0	50,2
8,4 % Acrylsäure	4,7	58,2
11,2 % Acrylsäure	4,75	84,5
15,3 % Acrylsäure	4,65	85,0
25,6 % Methylmethacrylat	4,55	90,4
4,1 % Vinylpyridin	4,8	47,9
3,4 % Acrylamid	4,6	35,5
13,1 % Vinylacetat	4,67	56,5

b) Feuchtigkeitsaufnahme

Nach einer 48stündigen Klimatisierung bei 20° C und 65%iger relativer Luftfeuchtigkeit wurde die Feuchtigkeitsaufnahme von Fasern mit unterschiedlichem Pfropfgrad gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 zu sehen. Sie stimmen mit den Messungen von Tsuji⁵ weitgehend überein.

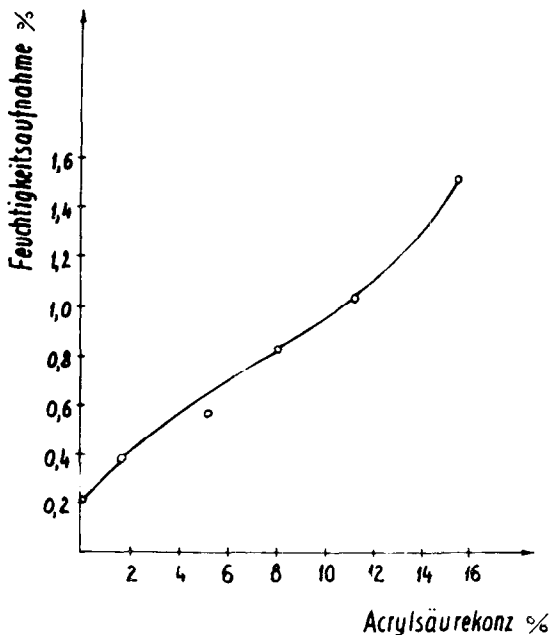


Abb. 6: Zusammenhang zwischen der aufgepfropften Acrylsäuremenge und der Feuchtigkeitsaufnahme bei PP-Fasern

c) Farbstoffaufnahme

Die Färbungen wurden in einer Betriebsversuchsanlage durchgeführt. Das Benetzen der Faser wurde mit nicht-ionogenem Netzmittel durchgeführt, wonach man mit verschiedenen Farbstofftypen färbte.

Wenn bei der Pfropfung saure Gruppen auf die Faser aufgebracht wurden, verwendete man basische Farbstoffe und naturgemäß bei Pfropfung mit basischen Monomeren saure Farbstoffe.

Die mit Acrylsäure gepfropften Fasern wurden mit dem basischen Farbstoff Astrazonrosa FG bei pH 4,5 bis 5 gefärbt. (Flottenverhältnis 1:40, Farbstoffkonzentration 2%, auf die Faser bezogen). Die Farbstoffaufnahme wird in Abbildung 7 gezeigt.

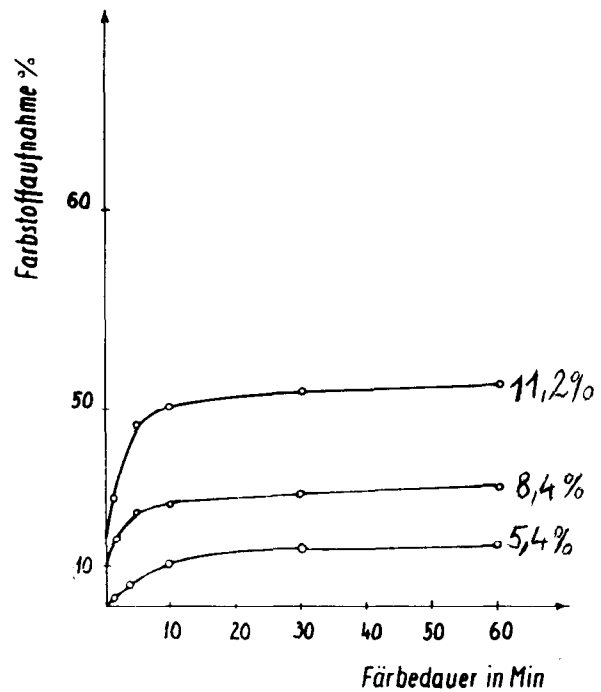


Abb. 7: Farbstoffaufnahme einer mit Acrylsäure gepfropften PP-Faser

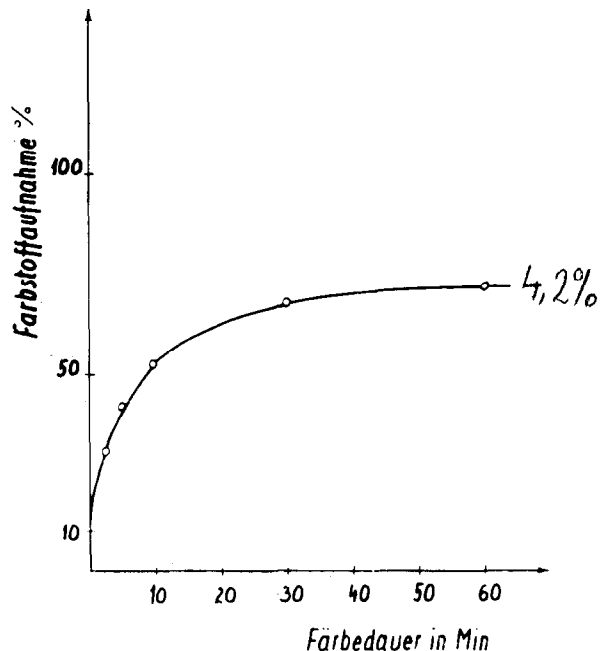


Abb. 8: Farbstoffaufnahme einer mit Vinylpyridin gepfropften PP-Faser

Die mit N-Vinylpyridin gepfropften Fasern wurden mit dem sauren Farbstoff Xylenechtblau P gefärbt (Flottenverhältnis 1:40, Farbstoffkonzentration 2%, auf die Faser bezogen). Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 zu sehen.

Da die ungepfropften Fasern über keine Farbstoffaufnahme-fähigkeit verfügen, ist die Auswirkung der Pfropfung deutlich zu erkennen.

B. Polyamidfaser

a) Mechanische Eigenschaften

Im Gegensatz zum Polypropylen wurde bei Polyamid eine bemerkenswerte Abnahme der Reißfestigkeit beobachtet, die sich mit der Erhöhung des Pfropfgrades noch vergrößert (Tab. 9, Abb. 9).

Tabelle 9: Die relative Reißfestigkeitsabnahme als Funktion des Pfropfgrades bei mit Acrylsäure gepfropften PA-Fasern

Pfropfgrad %	Reißfestigkeitsabnahme %
1,41	7,66
2,22	12,12
4,42	12,87
6,54	12,68
8,18	18,02
10,63	18,00
11,38	21,16

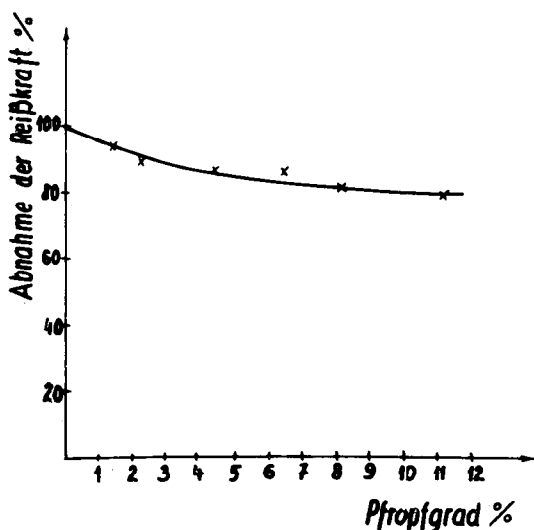


Abb. 9: Abnahme der Reißkraft mit dem Pfropfgrad

b) Feuchtigkeitsaufnahme

Nach 48stündiger Lagerung bei 27° C und 75% relativer Luftfeuchtigkeit nehmen die gepfropften Fasern die in Tabelle 10 angeführte Feuchtigkeit auf.

Tabelle 10: Feuchtigkeitsaufnahme von mit Acrylsäure gepfropften PA-Fasern

Pfropfgrad %	Feuchtigkeitsaufnahme %
0	4,8
2,49	5,5
3,14	4,7
4,58	5,2
7,12	5,6

Im Gegensatz zur PP-Faser ist bei der Feuchtigkeitsaufnahme der PA-Faser kein Zusammenhang mit dem Pfropfgrad zu erkennen, obwohl die Pfropfung die Werte etwas erhöht.

c) Elektrischer Widerstand

Die bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit und 20° C 48 Stunden lang konditionierten Fasern wurden untersucht. Die Änderungen im spezifischen Widerstand sind in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11: Die Änderung des spezifischen Widerstandes von mit Acrylsäure gepfropften PA-Fasern als Funktion des Pfropfgrades

Pfropfgrad	spez. Widerstand spez./cm/x10 ¹²
0	4,806
3,37	2,706
3,80	3,617
4,61	1,620

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß – obwohl der Widerstand mit der Erhöhung des Pfropfgrades abnimmt – die Änderungen für eine permanente antistatische Ausrüstung nicht genügen.

d) Färberische Eigenschaften

Die Färbungen wurden für die Erprobung, ob man durch eine Pfropfung Ton-in-Ton-Farbänderungen erzielen kann, im Betriebsversuch durchgeführt. Die Rezeptur für den basischen Farbstoff Maxilonrot war folgende:

- Essigsäure: 1,2%
- Na-Acetat: 1,5%
- Farbstoff: 2,0%
- Flotte 1:40

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 10 und 11 sichtbar.

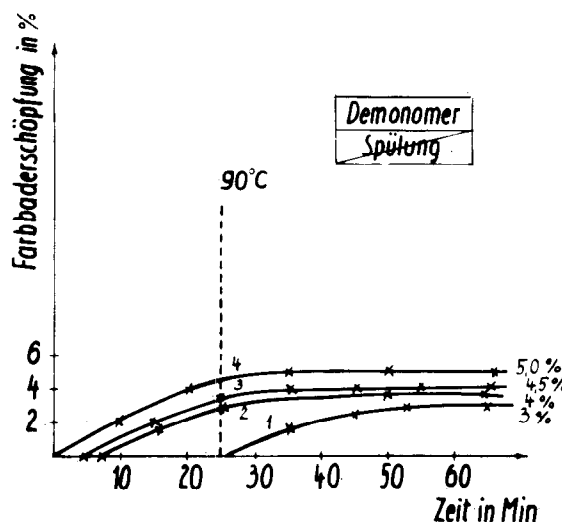


Abb. 10: Die Maxilonrot-Farbstoffaufnahme von gepfropften Polyamidfäden (demonomerisiert, aber ungespült vor Auslösung der Pfropfreaktion)

- Legende:**
- 1. ohne Monomer und ungepfropft
 - 2. ohne Monomer mit Pfpfgrad 1,01%
 - 3. ohne Monomer mit Pfpfgrad 3,00%
 - 4. ohne Monomer mit Pfpfgrad 4,84%

Für das Erreichen eines Mehrfarbeneffektes haben wir eine Mischung von saurem und Dispersionsfarbstoff verwendet.

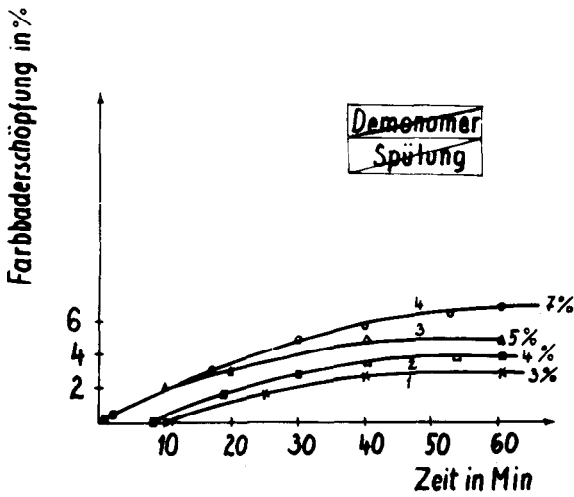


Abb. 11: Die Maxilonrot-Farbstoffaufnahme von gepfropften Polyamidfäden (Monomer enthaltende PA-Faser, ungespült vor Auslösung der Pfropfreaktion)

- Legende: 1. mit Monomer
 2. Pfropfgrad 3,57%
 3. Pfropfgrad 7,12%
 4. Pfropfgrad 10,82%

Die für diese Differentialfärbungen angewandte Rezeptur war folgende:

Avilonlichtrot	0,3%
Avilonlichtbraun	0,2%
Cibacetgelb	0,5%
Na-Hexametaphosphat	1,0%
Uniwadin	1,0%
Flottenverhältnis	1:40

Es wurden gepfropfte Fasern mit 1,66, 2,78, 3,77, 4,53 und 5,30% Methacrylsäuregehalt mit ungepfropften Fasern zusammen gefärbt. Die ungepfropften Fasern färbten sich braun, die mit 1,66% Methacrylsäure gepfropften Fasern hellbraun, und die mit einem höheren Methacrylsäuregehalt wiesen eine hellgelbe Färbung auf. Unseren Erfahrungen nach bekommt man mit über 3% Methacrylsäuregehalt denselben Differentialeffekt.

Diese Beobachtungen sind aus den Abbildungen 12 und 13 ersichtlich.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Unsere Untersuchungen an verschiedenen synthetischen Fasern zeigen, daß die Pfropfung vom technischen Gesichtspunkt aus mit chemischer Initiierung vorteilhafter durchzuführen ist. Die Pfropfungstechnologie muß jedoch für jede Faserart gesondert ausgearbeitet werden. Die großtechnischen Lösungen sind von den anwendbaren Elementarreaktionen in hohem Maße abhängig.

Die Pfropfung hat keinen bemerkenswerten Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern.

Bei Polypropylen, bei dem ohne das Pfropfen die Feuchtigkeitsaufnahme gleich Null ist, kann man schon durch geringe Aufpfropfung von Acrylsäure sehr gute Ergebnisse erhalten. Ebenso erhält man bei unbehandelten, also farbstoffaufnahmeunfähigen Fasern durch Aufpfropfung einiger Prozente Acrylsäure schon eine genügende Anfärbbarkeit. Die PA-Fasern haben – verglichen mit den übrigen – eine verhältnismäßig hohe Feuchtigkeitsaufnahme; hier hat die Pfropfung von Methacryl- bzw. Acrylsäure keinen wesentlichen Einfluß. Durch Kombinationen können aber permanent antistatische Ausrüstungen auf diesem Wege erreicht werden. Die Pfropfung ist daher bei PA-Fasern eine einfache Methode zur Modifizierung der färberischen Eigenschaften, um in der Färberei eventuell differenzialfärbbare Fasertypen herzustellen.

Es wurde gezeigt, daß die Feinstruktur der Fasern die Pfropfungsreaktion beeinflusst und daß dieser Faktor bei der Ausarbeitung der Technologie nicht vernachlässigt werden darf.

Wir sind der Auffassung, daß durch weitere Verfeinerungen dieser Methode sich den bereits in Großproduktion befindlichen Synthesefasern noch andere Eigenschaften verliehen werden können, und führen unsere Forschungen zur Verwirklichung dieser Technologien weiter.

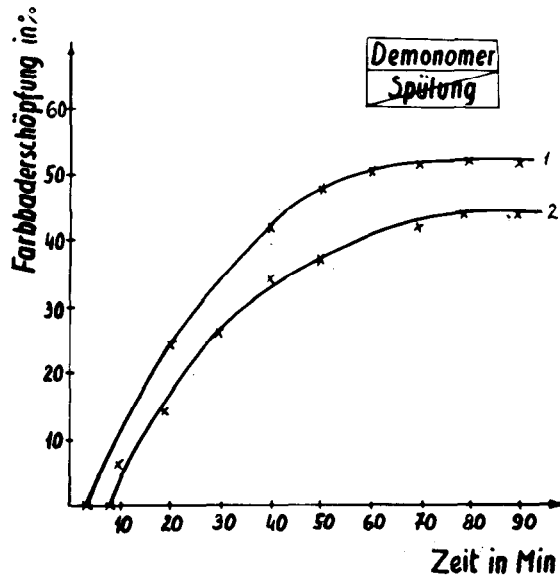


Abb. 12: Die Farbstoffaufnahme gepfropfter PA-Fasern aus einem Differentialfärbebad in Abhängigkeit vom Pfropfgrad (demonomerisierte, aber ungespülte Faser vor Auslösung der Pfropfreaktion)

- Legende: 1. Pfropfgrad 1,66%
 2. Pfropfgrad 2,78%
 3,77%
 4,53%
 5,80%

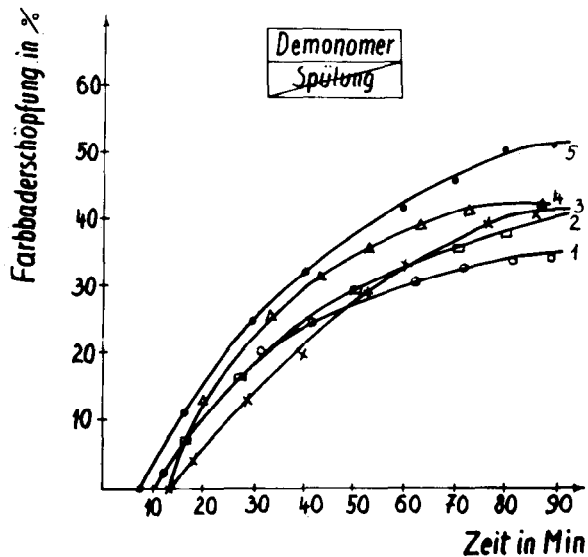


Abb. 13: Die Farbstoffaufnahme gepfropfter PA-Fasern aus einem Differentialfärbebad in Abhängigkeit vom Pfropfgrad

- Legende: 1. Pfropfgrad 11,31%
 2. Pfropfgrad 2,59%
 3. Pfropfgrad 5,43%
 4. Pfropfgrad 6,33 und 7,04%
 5. Pfropfgrad 4,28%

Literatur:

- 1) G. Odor, F. Geleji: *Kémikusok Lapja* 17 (5), 221 (1962)
- 2) L. Odor, F. Geleji: *Proc. of the 1962 Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, S. 225; Akad. Kiadó Budapest, 1964
- 3) F. Geleji, L. Odor: *K. Polym. Sci. Part C No. 4*, 1223 (1963)
- 4) L. Odor, F. Geleji: *Makromol. Chem.* 100, 11 (1967)
- 5) W. Tsuji u. T. Ikeda, M. Hamanaka: „Eigenschaften von mit Acrylsäure gepfropften Polypropylenfasern“; 10. Internationale Chemiefasertagung Dornbirn, Sept. 1971

Diskussion

Köb: Sie haben uns in einer sehr schönen systematischen Darstellung das Problem des Pfropfens in einer Form dargestellt, so daß auch der Nichtfachmann wunderbar folgen konnte. Die Gedankengänge sind sicher interessant und werden auch in Zukunft weiterhin zu verfolgen sein.

Schlack: Sie haben sehr schöne Färbungen auf gepfropften Polyamidfasern gezeigt. Für den Fachmann erhebt sich dabei natürlich die Frage, wie echt sind denn diese Färbungen? Ein verhältnismäßig großer Prozentsatz Ihrer Carboxylgruppen sind ja sicher an der Oberfläche, sie sind also für den Farbstoff leicht zugänglich, sind aber natürlich auch wie Ionenaustauscher wieder desorbierbar, das heißt, der Farbstoff kann bei der Wäsche natürlich rasch wieder entfernt werden. Für eine optimale Herstellung einer solchen Faser müßte man versuchen, die Carboxylgruppen in den inneren Teil zu bringen, damit man außen am Rande keine hat. Können Sie uns dazu etwas sagen?

Geleji: Wir haben natürlich die Fasern auf ihre Echtheiten untersucht, das habe ich Ihnen aber nicht vorgeführt. Bei 7 Prozent Acrylsäure erreicht man eigentlich eine ordentliche Durchpfropfung der Faser und damit im Zusammenhang auch eine gute, gleichmäßige Durchfärbung. Beim Abrieb und bei anderen Messungen, beispielsweise bei Waschprüfungen oder bei Schweißbeständigkeitsprüfungen, die man üblicherweise an Färbungen durchführt, liegen die Werte bei 5 und über 5. Selbstverständlich hängen diese Ergebnisse vom Farbstoff ab.

Rieber: Welcher Stufe des Verfahrensablaufs würden Sie den Pfropfvorgang, sofern Sie ein brauchbares technisches Verfahren besitzen, zuordnen? Nach der Herstellung des Synthesefadens? Wäre das die Aufgabe des Chemiefaserherstellers oder die des Ausrüsters? Wo glauben Sie, daß sie sich preislich am günstigsten eingliedern ließe?

Geleji: Wir haben uns mit dem Problem schon seit ziemlich langer Zeit auseinandergesetzt und sind davon ausgegangen, daß wir die Propfung im Chemiefaserwerk durchführen wollten. Dazu haben wir eine kontinuierliche Methode ausgearbeitet, bei der man die Behandlungen in Kabelform durchführen kann. Es hat sich aber aus verschiedenen technischen Gründen gezeigt, daß eine kontinuierliche Methode nicht sehr vorteilhaft ist. Daraufhin sind wir auf eine Batchmethode übergegangen bzw. sind im Moment dabei, sie zu vervollständigen, auf Grund welcher es günstiger erscheint, diese Propfung beim Ausrüster durchzuführen, also beim Färber.

Sicherlich kommt es dabei auch auf das System an. Wenn man wäßrige Systeme anwenden kann, wäre es wohl einfacher, die Propfung in der Färberei, knapp vor dem Färben, durchzuführen. Ich würde annehmen, daß das auch wirtschaftlich der vorteilhaftere Weg ist.

Rieber: So weit decken sich Ihre Erfahrungen mit den meinen völlig. Könnten Sie vielleicht mit den von Ihnen durchgeführten Versuchen schon einen richtigen Weg zur technischen Durchführung in einer preiswerten Form mit ein paar Worten skizzieren?

Geleji: Wir führen unsere Arbeiten in einem HT-Färbeapparat durch. Im ersten Gang wird das Fasermaterial benetzt, dann erfolgt – je nach Faserart und Art der Propfung – die Initiierung. Wenn Sie mit organischen Initiierungslösungen arbeiten, müssen Sie die Faser ein bißchen anquellen; man kann es dann mit Wasserdampf abblasen, bevor Sie die Propfung mit wäßrigen Monomerlösungen durchführen. Die zweite Lösung, mit der die Faser in Kontakt kommt, ist die Polymerisationslösung, es erfolgt die Polymerisationsreaktion. Hierauf wird die Faser gewaschen und neutralisiert, oder es wird der richtige pH eingestellt. Anschließend kann man dann gleich färben. Wenn Sie das nicht machen, dann schließt sich hier die Trocknung an.

Rieber: Ist diese von Ihnen beschriebene Methode auch schon preislich durchkalkuliert?

Geleji: Ja.

Rieber: Könnten Sie darüber schon etwas sagen? Oder ist es zu riskant?

Geleji: Es ist nur äußerst schwierig, denn wir haben das in unserer Währung durchgerechnet.

Rieber: Vielleicht können Sie einen Prozentsatz zum Grundpreis des Fasermaterials angeben.

Geleji: Sie erreichen durch die Propfung eine Gewichtszunahme an der Faser – diese Gewichtszunahme finanziert eigentlich die Arbeitsspesen.

Rieber: Das heißt, wenn das Monomere billig genug ist.

Geleji: Selbstverständlich nur, wenn Sie billige Monomere verwenden.

Rieber: Das ist aber hier das Problem. Haben Sie bei Ihren Versuchen auch ein direktes Verhältnis von Homopolymeren zu direkt aufgepfropften Polymeren untersucht?

Geleji: Mengenmäßig?

Rieber: Ja, mengenmäßig.

Geleji: Wir haben das gemacht. Normalerweise erhalten wir im Endergebnis bei Polypropylen bzw. bei Polyamid kaum ein Homopolymeres. Bei den Vorversuchen wurde natürlich sehr viel Homopolymeres hergestellt.

Rieber: Darf ich aus Ihren Worten schließen, daß Sie das nicht chemisch-physikalisch geprüft haben, sondern einfach am Effekt, daß nichts mehr auswaschbar ist?

Geleji: Ach so, Sie meinen an der Faser? Das ist selbstverständlich eine andere Sache. Da habe ich Sie vorhin mißverstanden.

Wenn man die Pfropfung nicht gut durchführt, dann erhält man eigentlich eine relativ große Menge Homopolymeres, das nicht an die Faser gebunden ist. Das ist ein Nebenprodukt, das verlorengeht. Wenn man die Propfungsreaktion aber günstig durchführt, dann kann man die Homopolymerisation im großen und ganzen vermeiden. Sie macht dann nur einige Prozente aus.

Ob das, was sich dann auf der Faser befindet, eine Mischung von Grundpolymerem mit Homopolymerem ist oder nur reines Pfropfpolymeres, das ist sehr schwierig festzustellen. Es ist aber eine theoretische Frage, ob es tatsächlich an das Polymere gebunden ist oder ob es nur nebenbei liegt.

Vom technischen Gesichtspunkt aus sind wir zu dem Schluß gekommen, daß das im Grunde einerlei ist, denn es benimmt sich wie auf das Grundpolymer gebundenes Kettenmolekül, das sich einmal zwischen anderen Kettenmolekülen eingebaut hat, und das können Sie doch nicht herauswaschen. Sie können nur mit sehr komplizierten Methoden, bei denen Sie die ganze Faser auflösen und fraktionieren, die einzelnen Teile genau bestimmen. Vom technischen Gesichtspunkt aus ist es aber unmöglich, das einmal eingebaute Polymere wieder aus der Faser herauszuholen, das heißt, wir können es als Pfropfpolymeres betrachten. Es ist aber gar nicht sicher, daß man tatsächlich den Weg geht, den man am Anfang vorgegeben hat, das heißt, daß sich an der Hauptkette durch Peroxidverbindungen reaktionsfähige Gruppen bilden, die dann von dort aus die Polymerisation auslösen. Dabei wäre eine Pfropfung sicher.

Rieber: Ich stimme Ihnen vollkommen zu. Wie hoch würden Sie den Verlust an Monomerem als auswaschbarem Anteil nach der Polymerisation bei den von Ihnen durchgeführten Versuchen ansetzen?

Geleji: Wir gehen von einer 20prozentigen Lösung aus, und davon werden 7 Prozent von der Faser aufgenommen. Es bleibt Ihnen eine wäßrige Acrylsäurelösung über, die aber nicht verlorengeht, sondern wieder verstärkt weiterverarbeitet wird. Nach einiger Zeit werden in dieser Lösung 2 bis 3 Prozent Polyacrylsäure anfallen.

Sprenkmann: Sie haben eine Polypropylenfolie ja ebenfalls bestrahlt und behandelt. Es ist mir bekannt, daß die Technologen eine Radikalisierung der Oberfläche der Polypropylenfolie (mit sehr hohen Geschwindigkeiten) bewerkstelligen können. Hat man da Vergleiche gemacht?

Geleji: Nein.

Sprenkmann: Das ist nämlich meines Erachtens ein sehr interessantes Verfahren, das vor allem für die Extruderbesitzer von großem Wert sein wird. Sie können dabei mit sehr hohen Fahrgeschwindigkeiten arbeiten, wie beispielsweise beim Bedrucken von Polypropylen. Sie radikalalisieren die Oberfläche der Polypropylenfolien bei Fahrgeschwindigkeiten von 100 bis 200 m/min und bedampfen sie dann hinterher mit Acrylsäure, beispielsweise nach dem amerikanischen Verfahren, wo Sie im Hochvakuum arbeiten. Dort erhalten Sie sicher sehr geringe Verluste und können mit sehr hohen Ausbeuten arbeiten. Ist dieses Verfahren vielleicht interessanter als das von Ihnen angestrebte?

Geleji: Ich kann Ihnen dazu leider nichts sagen, denn dieses Verfahren haben wir selbst nicht probiert. Ich kenne zwar das Verfahren, aber bei uns in Ungarn wird eine solche Folie nicht hergestellt; es gibt keine Anlage, auf der man diese Ozonisierung durchführen könnte, ich habe daher persönlich auf diesem Gebiet keine Erfahrung. Was Sie sagen, erscheint mir aber sehr logisch.

Anonym: Haben Sie versucht, die Pfropfung verfahrenstechnisch ein oder zwei Schritte zurückzuverlegen, das heißt das Polymerpulver oder das Granulat vor der eigentlichen Synthesefaserherstellung zu pfropfen?

Geleji: Ja, bei Polypropylen haben wir es versucht, sowohl am Pulver als auch am Granulat. Es wird dadurch aber die Spinnbarkeit so beeinflusst, daß dies kein betretbarer Weg ist.

Anonym: Weil es sich zersetzt?

Geleji: Ja.

Anonym: Aber für Produkte, die man lösungsspinnen kann, gäbe es da nicht eine Möglichkeit?

Geleji: Da könnte es gehen. Wir haben allerdings nur mit Schmelzen gearbeitet, und bei diesen Verarbeitungstemperaturen zersetzt sich dann die Polyacrylsäure in Form von Blasen, und das führt zu keinem Ziel.

Kolta: Wäre die Modifizierung eines Polypropylens bzw. von basisch modifiziertem Polypropylenvliesstoff zur Erhöhung der Bedruckbarkeit ebenfalls möglich?

Geleji: Das wäre durchaus denkbar, ja – bei Vliesteppichen zum Beispiel.

Kolta: Natürlich, in wäßrigem Medium.

Geleji: Sie meinen zur Verbesserung der Anfärbbarkeit von Bodenbelägen bzw. von Vliesstoffen durch Pfropfung? Ich würde schon glauben, daß das ginge. Ich könnte Ihnen beispielsweise Muster geben, und Sie könnten das ja dann probieren.

Kolta: Das interessiert mich sehr. Wir haben nämlich auf diesem Gebiet sehr viele Schwierigkeiten.

Sander: Diese prinzipielle Schwierigkeit der Homopolymerisation bei jeder Pfropfung legt doch eigentlich den Gedanken nahe, es mit einer chemischen Reaktion im Sinne eines farblosen Reaktivfarbstoffes zu versuchen, um einem Material bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Dies kommt natürlich bei reinem Polypropylen nicht in Frage, aber doch bei Polyamid mit seinen immerhin meßbaren Aminogruppen. Mir ist nur ein negativer Effekt bekannt, der praktisch beim space-dyeing genutzt wird. Hierbei wird die chemische Reaktivität der Endgruppen blockiert.

Es wäre doch aber auch denkbar, positive Eigenschaften – wie die Anfärbung bestimmter Endgruppen, antistatische Eigenschaften, Hydrophilitätsveränderungen usw. – durch Reaktionen mit reaktiven Verbindungen, die 100prozentig in einem Färbebad oder in einem Vorbad aufziehen bzw. durchreagieren, zu erhalten. Man bekommt dabei hohe Ausbeuten und braucht nichts herauswaschen. Mir ist aber nicht bekannt, daß auf diesem Weg bereits nennenswert gearbeitet wird. Ist vielleicht die Ursache die, daß zuwenig Aminogruppen vorliegen?

Geleji: Ich glaube, ja.

Sander: Man könnte das Molekül etwas größer machen . . .

Geleji: Dann haben Sie noch weniger Aminogruppen darinnen!

Sander: Wenn ich aber an Cyanurchlorid Polyglykol 4000 anhängen, dann baue ich pro Aminogruppe eine Molekel mit einem Molgewicht von 4000 ein. Damit habe ich natürlich einen Multiplikationseffekt, der grammäßig ungefähr 5 bis 10 Prozent ausmacht.

Außerdem sagten Sie, ein antistatischer Effekt war in keinem der Fälle zu verzeichnen. Trifft das sowohl für die Polypropylenversuche mit 50prozentigen Aufpfropfungen als auch für die Polyamidversuche zu?

Geleji: Die Versuche, die ich Ihnen mit Methacrylsäure und Acrylsäure gezeigt habe, würden natürlich bei sehr hohen Pfropfgraden schon antistatische Wirkungen zeigen, nur treten dann bei so hohen Mengen an Methacryl- und Acrylsäure in den meisten Fällen recht unangenehme Nebenerscheinungen auf, wie beispielsweise eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften, schlechter Griff usw.

Ich habe also damit gemeint, daß die Menge an Methacrylsäure bzw. an Acrylsäure, die man für eine antistatische Ausrüstung verwenden müßte, zu hoch ist, um ohne Nebenerscheinungen einen antistatischen Effekt zu erzielen. Man könnte natürlich auch anschließend an die Acrylsäure weitere Verbindungen mit einem noch größeren Effekt in dieser Richtung anhängen.

Schlack: Wie wird durch die Pfropfung mit Acrylsäure oder Methacrylsäure der Griff von Geweben bzw. der Bausch bei Polyamidfasern beeinflusst? Welches Erholungsvermögen zeigen die Materialien nach Kompression?

Geleji: Bei den kleinen Pfropfgraden, von denen ich hier gesprochen habe, wird das überhaupt nicht beeinflusst. Wenn Sie aber über 3% Acrylsäure erreichen, dann wird das Material leider steif, und der Griff wird sehr unangenehm.

Schlack: Ja, bei Fasern wäre das sicher gar nicht so schlecht. Wir haben früher einmal eine Acetatseide gemacht mit sehr viel Carboxylgruppen, die durch Zusatz von Polymerisaten mit Carboxylgruppen bestand. Diese zeigte an Fasern in der Flocke einen überaus günstigen Bausch.

Der molekulare Mechanismus der Festigkeitserhöhung kristalliner Polymerer bei der Orientierung

U. G. Gafurov

Institut für Kernphysik der Akademie der Wissenschaften der Usbekischen SSR, Taschkent

Die während der Orientierungsverstreckung kristalliner Polymerer (Polycaprolactam, Polyäthylen) bei verschiedenen Temperaturen auftretende Molekularorientierung sowie die dabei entstehenden Konformationsübergänge und Brüche chemischer Bindungen in den Makromolekülketten wurden mittels der IR-Spektroskopie untersucht.

Erfolgt die Verstreckung bei höheren Temperaturen, so nimmt die Anzahl zerstörter chemischer Bindungen ab, und man erhält hochorientierte und entsprechend feste Polymerprodukte. Dies wird mit der Schwächung der zwischenmolekularen Wechselwirkung und mit der Erhöhung der Beweglichkeit der Makromoleküle in Zusammenhang gebracht.

Molecular orientation occurring during orienting by drawing of crystalline polymers (polycaprolactam, polyethylene) and the resulting conformation-changes and breaks of chemical bonds in the macromolecular chains have been examined by IR-spectroscopy.

If the drawing is carried out at high temperatures, the number of destroyed chemical bonds is reduced and highly oriented and hard polymer products are obtained. This is due to a weakening of intermolecular interaction and to the increase in the mobility of the macromolecules.

Auf Grund langjähriger Untersuchungen stellten S. N. Zhurkov und Mitarbeiter¹⁻⁴ den Thermofluktuationsmechanismus der Zerstörung fester Körper fest. Entsprechend dieser kinetischen Festigkeitskonzeption beginnt die Zerstörung von Polymeren mit der Aufspaltung chemischer Bindungen unter der Einwirkung der Zugbelastung und der Wärmefluktuatation. Unter der Dehnungslast wird die Energieschwelle der Aktivierung des Bindungsbruches herabgesetzt, durch Wärmefluktuatation aber werden die am meisten gespannten Bindungen aufgespalten. Die Zerstörung der Probe erfolgt schon unter Einwirkung von Kräften, die wesentlich kleiner sind als die kritischen, sie dauert jedoch länger. Es hat sich herausgestellt, daß der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der belasteten Probe, der Aktivierungsenergie der Bindungsaufspaltung und der Größe der angelegten mechanischen Spannung durch die Formel

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (1)$$

wiedergegeben wird, in der

- τ – die Lebensdauer der belasteten Probe,
- τ_0 – die Wärmeschwingungsperiode der Atome in der kondensierten Phase,
- U_0 – die Anfangsaktivierungsenergie der Bindungsaufspaltung,
- k – die Boltzmann-Konstante,
- T – die Temperatur und
- γ – einen strukturbedingten Parameter, der durch das Produkt aus dem Aktivierungsvolumen V_a , in dem die elementare Zerstörung stattfindet, und dem Koeffizienten der Überspannung $q = \frac{\sigma_1}{\sigma}$ (σ_1 ist die wahre lokale Spannung an der Bruchstelle und σ die mittlere Spannung) ausgedrückt wird, bedeuten.

Infolge der Heterogenität der molekularen und übermolekularen Struktur der Polymeren verteilt sich die äußere, an das Polymere angelegte Last ungleichmäßig auf die einzelnen Bindungen, wodurch es zu lokalen Überspannungen kommt. Je gleichmäßiger der Bau des Polymeren ist, umso weniger überspannte Stellen können in ihm entstehen. Durch Erhöhung des Ordnungszustandes werden die Festigkeitseigenschaften der Probe verbessert⁴⁻⁶.

Eine grundlegende Methode zur Verbesserung des Ordnungszustandes von Polymerketten ist die Verstreckung des Polymeren zur Orientierung der Ketten^{5, 6}. Mit der Erhöhung des Verstreckungsgrades ($\lambda = \frac{l}{l_0}$, worin l_0 die Anfangslänge und

l die Länge der Probe im verstreckten Zustand ist) wird sich die Last gleichmäßiger auf die einzelnen Ketten verteilen, dadurch wird der γ -Wert kleiner und die Zugfestigkeit steigt linear an⁵. Der Verstreckung und dementsprechend der Festigkeit sind durch die Zerstörung der Probe, das heißt, sobald

die Orientierungsspannung Bruchwerte erreicht, Grenzen gesetzt.

Die Höhe der Orientierungslast kann man durch Temperaturerhöhung wesentlich verringern. So wird eine weitergehende Orientierung der Probe ermöglicht. Je höher die Temperatur, umso höhere Zugfestigkeiten werden erreicht^{5, 6}. Bei Polyäthylen beobachtet man bei Erhöhung der Verstreckungstemperatur einen linearen Anstieg des Verstreckungsgrades und der Festigkeit. Im Falle von Polycaprolactam erreicht man eine effektive Festigkeitserhöhung, wenn die Verstreckung bei Temperaturen über 140° C vorgenommen wird⁶. Es folgt also aus dem Dargelegten, daß es für das Verständnis des molekularen Mechanismus der Festigkeitserhöhung beim Verstrecken (der es uns möglich macht, durch Hochtemperaturverstreckung hochfeste Polymerprodukte zu erhalten) wichtig ist, Änderungen der Molekularstruktur des Polymeren während der Verstreckung sowie den Einfluß der Temperatur auf die Struktur zu untersuchen. Diese Fragen bildeten den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Zu ihrer Durchführung bedienten wir uns der Methode der Infrarotspektroskopie (IR), mit deren Hilfe Untersuchungen auf dem Molekularniveau vorgenommen werden können.

Zur Untersuchung gelangten sowohl Monofilamente als auch Filme. IR-Spektren wurden mittels der IR-Spektrometer IKS-12, UR-10 und DS-403-G aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren von Monofilamenten geschah mit dem Mikrozusatzgerät zum IR-Spektrometer IKS-12⁷. Für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen hatten wir spezielle Heizküvetten konstruiert⁸.

1. MOLEKULARE ORIENTIERUNG

Durch Anwendung der polarisierten Strahlung ist es möglich, die Orientierung längs der Verstreckungsachse sowohl von einzelnen Kettengruppen als auch von Makromolekülen selbst zu bestimmen. Den Orientierungsgrad des Makromoleküls ermittelt man im Falle der monoaxialen Verstreckung aus der Formel

$$\cos^2 \Theta = \frac{4}{3} \frac{R - 1}{R + 2} \cdot \frac{1}{3 \cos^2 \alpha - 1} + \frac{1}{3} \quad (2)$$

worin

- Θ – den Winkel zwischen der Orientierungsachse und den Achsen der Molekülketten,
- α – den Winkel zwischen der Makromolekülachse und der Richtung des Übergangsdipolmomentes für die Absorptionsbande,
- R – den Dichroismus, der sich aus dem Verhältnis $R = \frac{D_{||}}{D_{\perp}}$

ergibt, in dem $D_{||}$ und D_{\perp} optische Dichten beim zur Orientierungsachse parallelen bzw. senkrechten Schwingen des elektrischen Vektors der auf die Probe fallenden IR-Strahlen sind,

bedeuten⁹.

Kennt man den Winkel α , so kann man durch Messen der optischen Dichten D_{\parallel} und D_{\perp} $\overline{\cos^2 \Theta}$ ermitteln. Sehen wir uns an, wie die Makromoleküle in den kristallinen und in den amorphen Bereichen orientiert werden:

a) Orientierung der Kristallite

Den Orientierungsgrad der Kristallite oder – genauer gesagt – der in die Kristallite eingeschlossenen Polymerketten ermittelten wir mit Hilfe der „kristallinen“ Absorptionsbande 930 cm^{-1} ¹⁰. Diese Bande entspricht den Gerüstschwingungen der Polyamidkette, und so nahmen wir den Winkel $\alpha = 0^\circ$ an. In diesem Falle erhält die Formel 2 die Form

$$\overline{\cos^2 \Theta_k} = \frac{R}{R + 2} \quad (3)$$

Ergebnisse der Verstreckung von Polycaproadid bei 20, 130 und 180° C sind in Abbildung 1 gebracht. Bei allen Verstreckungstemperaturen sind die Kristallite schon bei einem Verstreckungsgrad von 3,5 fast vollständig längs der Streckachse orientiert. Die weitere Verstreckung erfolgt – bei vollständiger Orientierung der Kristallite – auf Kosten der Ordnung der Makromoleküle in amorphen Bereichen des Polymeren.

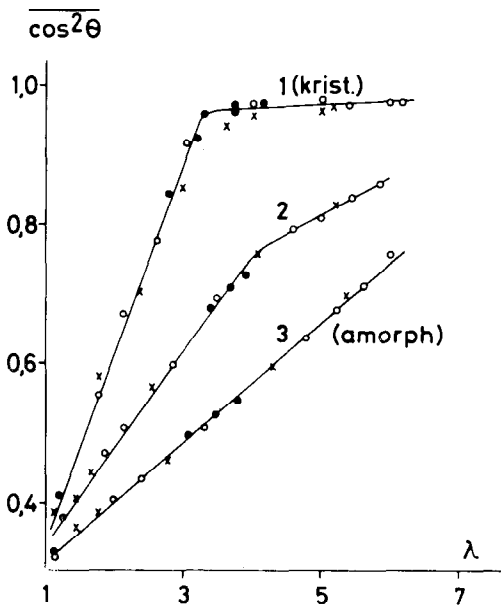


Abb. 1: Abhängigkeit des Orientierungsgrades der Polycaproadidmakromoleküle vom Verstreckungsgrad

Legende: 1 – in kristallinen Bereichen
 2 – in amorphen und kristallinen zusammen
 3 – in amorphen Bereichen
 Verstreckungstemperaturen: 20, 130, 180° C

b) Gesamtorientierung der Makromoleküle

Zur Messung der gesamten Orientierung der Polymerketten sowohl in kristallinen als auch in amorphen Bereichen benutzten wir die Bande 3300 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der durch zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen assoziierten N-H-Gruppierungen entspricht¹¹. Die N-H-Bindungen sowie die Wasserstoffbindungen in N-H...O sind senkrecht auf die Achse des Makromoleküls gerichtet, so daß wir für diese Bande den Winkel α mit 90° annehmen. Die Formel 2 erhält dann die Form

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \frac{2 - R}{2 + R} \quad (4)$$

Die Meßergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 1 (Kurve 2) wiedergegeben. Der Orientierungsgrad der Makromoleküle nimmt während der Orientierung der Kristallite sehr rasch zu. Nach vollständiger Orientierung der kristallinen Bereiche steigt der Orientierungsgrad langsamer an und jetzt nur noch auf Kosten der Orientierung von Ketten in amorphen Bereichen. Kennt man den Kristallinitätsgrad (K) des Polymeren,

so kann man den Orientierungsgrad der Makromoleküle in amorphen Bereichen für sich allein nach der Formel

$$\overline{\cos^2 \Theta_a} = \frac{\overline{\cos^2 \Theta} - K \overline{\cos^2 \Theta_k}}{1 - K} \quad (5)$$

berechnen, in welcher K die Kristallinität, $\overline{\cos^2 \Theta}$ und $\overline{\cos^2 \Theta_k}$ den Orientierungsgrad der Makromoleküle im gesamten Polymer bzw. in seinen kristallinen Bereichen bedeuten.

Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse¹² sowie Resultaten der IR-spektroskopischen und dilatometrischen Untersuchungen^{12, 13} beträgt K etwa 40%. Die Ergebnisse der Makromolekülorientierung in amorphen Bereichen sind für diesen Kristallinitätsgrad ebenfalls in Abbildung 1 (Kurve 3) gezeigt. Man sieht, daß der Orientierungsgrad der Makromoleküle in dem Maße, wie das Polymere gereckt wird, fast linear ansteigt. Abbildung 2 zeigt die Reißfestigkeiten von Polycaproadid in Abhängigkeit von der Orientierung der Makromoleküle in amorphen Bereichen. Mit zunehmender Orientierung der Polymerketten in den amorphen Bereichen eines kristallinen Polymeren verbessert sich ihr Ordnungszustand; dadurch wird der Strukturparameter γ (siehe Formel 1) kleiner, und die Festigkeit des Polymeren nimmt zu.

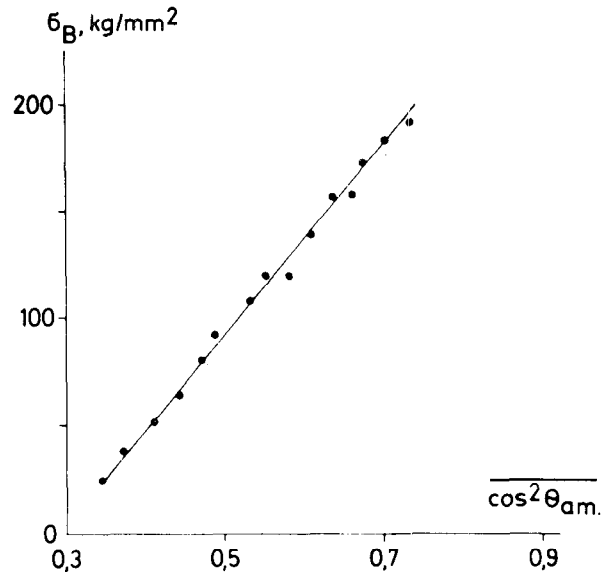


Abb. 2: Abhängigkeit der Bruchspannung vom Orientierungsgrad der Makromoleküle in amorphen Bereichen des Polycaproadids

IR-spektroskopische Untersuchungen der molekularen Orientierung sowie der Vergleich der Wechselbeziehungen zwischen der Orientierung der Ketten in amorphen Bereichen und der Reißfestigkeit von Polyäthylen (PÄ) und anderen Polymeren haben schon früher W. A. Sutschkov u. a. vorgenommen¹⁵.

2. KONFORMATIONSUMWANDLUNGEN

Die Orientierung der Makromoleküle längs der Verstreckungsachse erfolgt durch Ausrichten der Polymerketten. Nach dem Rotationsisomerie-Mechanismus der Polymerstreckung^{16, 17} werden die Ketten durch Rotationsumwandlungen ausgerichtet und orientiert, wobei geknäuelte Isomere in gestrecktere übergehen.

Liegen in kristallinen Bereichen hauptsächlich gestreckte trans-Isomere vor, so finden wir in amorphen Bereichen außerdem auch verschiedene geknäuelte Isomere. Die Strukturveränderungen und das Ausstrecken der Makromoleküle der amorphen Bereiche kann man beurteilen, wenn man den Anteil der einen oder der anderen Isomere verfolgt. Wenn im IR-Spektrum des Polycaproadids verschiedene geknäuelte Isomere nur schlecht sichtbar werden, so treten im PÄ-Spektrum im Bereich von $1200\text{ bis }1400\text{ cm}^{-1}$ Absorptionsbanden auf, die verschiedenen geknäuelten Isomeren in der gauche-Konformation entsprechen.

Abbildung 3 bringt die Extinktionen ($\epsilon = \frac{D}{d}$, worin D die optische Dichte und d die Probendicke ist) der Absorptionsbanden 1370 cm^{-1} (a) und 1350 cm^{-1} (b) in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad des PÄ, das bei Zimmertemperatur (Kurve 1) und 85° C (Kurve 2) verstreckt worden war. Diese Banden entsprechen der GTG- bzw. der GG-Konformation¹⁸. Die Extinktionen der Absorptionsbanden sind der Konzentration der entsprechenden Isomere in der gauche-Konformation proportional. Die Spektren wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen.

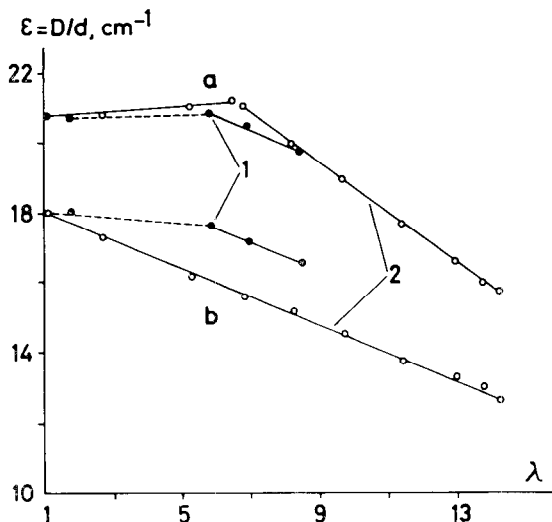


Abb. 3: Abhängigkeit der Extinktionen von Absorptionsbanden, die dem Gehalt an verschiedenen geknäuelten Isomeren proportional sind, vom Verstreckungsgrad des PÄ

Legende: a – für die Bande bei 1370 cm^{-1}
 b – für die Bande bei 1350 cm^{-1}
 1 – Verstreckungstemperatur 20° C
 2 – Verstreckungstemperatur 85° C

Die Extinktionswerte für das bei Zimmertemperatur verstreckte PÄ beginnen erst ab dem Verstreckungsgrad 6 kleiner zu werden. Darüber nimmt der Anteil der Rotationsisomeren beider Konformationen linear mit zunehmendem Verstreckungsgrad ab. Bei Zimmertemperatur betrug der λ -Grenzwert (bei dem die Probe zerreißt) für unsere Probe etwa 8,5. Beim Verstrecken des PÄ bei höheren Temperaturen (85° C) nimmt der Anteil an GG-Isomeren von Beginn der Orientierung an ab. Dabei beträgt der Grenzverstreckungsgrad etwa 14. Die Erhöhung des Verstreckungsgrades wird von einer weiteren Verringerung der Konzentration der geknäuelten Isomere, das heißt von der Ausrichtung und Ordnung der Molekülketten in amorphen Bereichen des Polymeren, begleitet.

3. AUFSPALTUNG DER POLYMERKETTEN

Neben der Ordnung der Makromolekülketten, die die Festigkeitseigenschaften des Polymeren verbessert, können während der Orientierungsverstreckung unter der Wirkung der Orientierungslast und der Wärmefluktuatation auch Zerstörungsprozesse stattfinden. Die Zerstörung der Polymeren wird, wie schon gesagt wurde, durch die Kinetik der Aufspaltung chemischer Bindungen bestimmt. Allem Anschein nach ist die Aufspaltung chemischer Bindungen die Ursache für die Entstehung submikroskopischer Risse, die sich im weiteren Verlauf zu größeren Rissen vereinigen, deren weitere Vergrößerung zur Zerstörung des Polymeren führt^{4, 19}.

Infolge der bei der Bestrahlung eines Polymeren oder unter mechanischer Einwirkung stattfindenden Bindungsaufspaltung entstehen Makroradikale^{20, 21}, deren Zerfall von komplizierten chemischen Kettenreaktionen begleitet wird, wobei es an den Bruchstellen vor allem zu einer Bildung stabiler Endgruppen kommt^{20, 22–26}. Quantitativ können diese Gruppen bequem IR-spektroskopisch bestimmt werden^{22–26}. Aus der Bestimmung der Mengen solcher während der Orientierungsverstreckung entstehenden Endgruppen kann man über die bei der Verstreckung stattfindenden Makromolekülaufspaltungen urteilen.

a) Polyäthylen

Polyäthylen ist insofern ein geeignetes Untersuchungsobjekt, als in seinem IR-Spektrum verschiedene Endgruppen aufscheinen. Die Konzentration der Endgruppen ergibt sich als Quotient aus den Extinktionen und den entsprechenden Absorptionskoeffizienten. Die Verstreckungsdauer beträgt dabei Sekunden, was durch lokales Erwärmen der Proben erreicht werden kann⁶. Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtmenge der Endgruppen vom Grad der Verstreckung (λ) bei Zimmertemperatur.

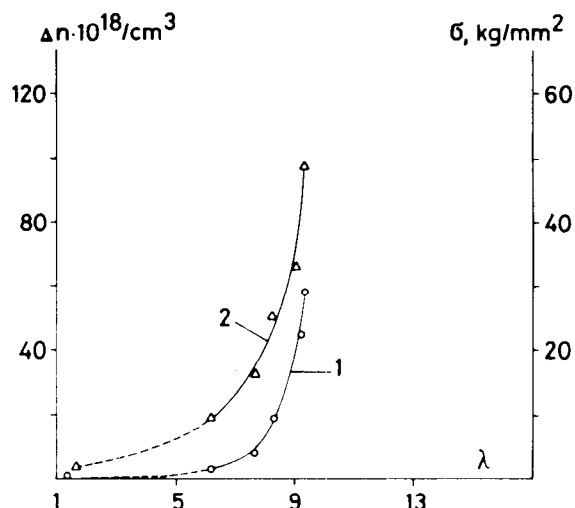


Abb. 4: Anstieg der Gesamtmenge von Endgruppen, die der Anzahl von Kettenbrüchen proportional ist, in Abhängigkeit von der Verstreckung des PÄ bei 20° C

Legende: 1 – Gesamtmenge der Endgruppen
 2 – Orientierungsspannung

Daß bis zu einer 5fachen Verstreckung keine Zwischenwerte aufscheinen, kann durch Halsbildung beim Verstrecken von Polyäthylen bei Zimmertemperatur erklärt werden. Die Abbildung bringt auch die Werte für Orientierungsspannungen. Obwohl bis zur 5fachen Verstreckung noch keine Zunahme der Endgruppen eintritt, so vermehren sie sich bei weiterer Ver-

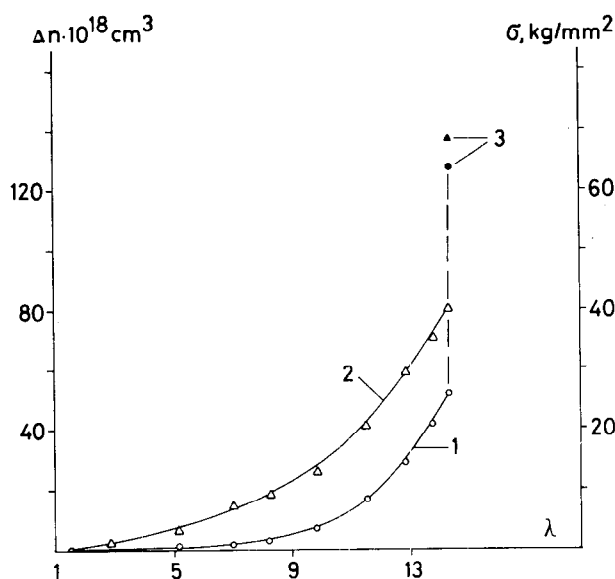


Abb. 5: Anstieg der Gesamtmenge der Endgruppen sowie der Orientierungsspannung in Abhängigkeit von der Verstreckung bei 85° C

Legende: 1 – Gesamtmenge der Endgruppen
 2 – Orientierungsspannung
 3 – Bruch der PÄ-Probe bei Zimmertemperatur

streckung mit steigender Orientierungsspannung rasch. Der rasche Anstieg der Orientierungsspannung bei λ -Werten über 5 zeugt von der Erhöhung der „Steifigkeit“ des Polymeren mit zunehmender Orientierung der Makromoleküle in der Verstreckungsrichtung. Es wurden beim Verstrecken bei Zimmertemperatur maximale λ -Werte von etwa 9 erreicht, die Zugspannung betrug etwa 40 kg/mm².

Schauen wir uns nun an, wie die Zahl der Endgruppen wächst, wenn die Verstreckung bei 85° C vorgenommen wird. Wie man aus Abbildung 5 sehen kann, nimmt die Zahl der Endgruppen bis zu einem Verstreckungsgrad $\lambda = 8$ nicht zu. Eine Zunahme findet erst bei einem Verstreckungsgrad, der darüber liegt, statt. Die Abhängigkeit der Orientierungsspannung und der Zahl der Endgruppen vom Verstreckungsgrad ist ähnlich jener bei Verstreckung bei Zimmertemperatur, jedoch weniger steil. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Verstreckung bei erhöhten Temperaturen nur von einer geringeren Zahl an Aufspaltungen chemischer Bindungen begleitet wird. Der maximale Verstreckungsgrad des PÄ erreicht bei 85° C einen Wert von etwa 14. Dieses PÄ reißt bei Zimmertemperatur bei einer Dehnungslast von 70 kg/mm². Das bedeutet, daß mit steigender Verstreckungstemperatur die Aufspaltung von Molekülketten gebremst wird und daß man dadurch höher orientierte und festere Polymerprodukte als bei niedrigen Temperaturen erhält.

b) Polycapramid

Bei Polycapramid verfolgten wir die Aufspaltung chemischer Bindungen aus der Bildung endständiger C=O-Gruppen. Die den anderen Endgruppen entsprechenden Absorptionsbanden überlappen sich mit den intensiveren, den Schwingungen der Polyamidkette selbst entsprechenden Banden, so daß die Kontrolle dieser Gruppen wesentlich erschwert wird. Abbildung 6 bringt das Spektrum für unverstrecktes (1), bei Zimmertemperatur 3,5fach (2) und bei 180° C 5,5fach (3) verstrecktes Polycapramid im Bereich des Auftretens von endständigen C=O-Gruppen.

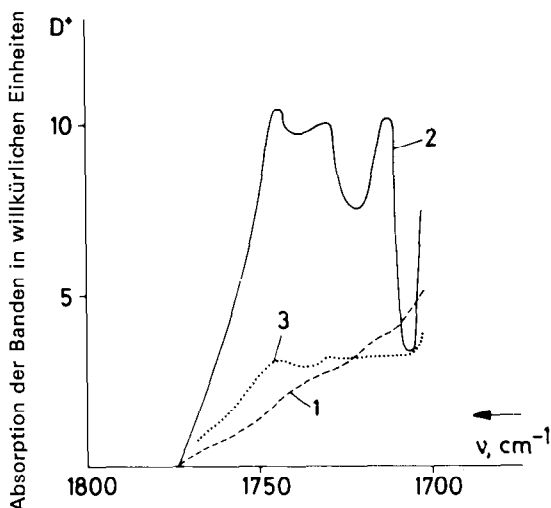


Abb. 6: IR-Spektrum von Polycapramid im Bereich des Auftretens von Endgruppen

- Legende: 1 – nicht verstreckt
 2 – bei 20° C 3,5fach verstreckt
 3 – bei 180° C 5,5fach verstreckt

Wie man aus der Abbildung sieht, nimmt bei der Verstreckung bei Zimmertemperatur die Intensität der genannten Banden, die der Konzentration der endständigen C=O-Gruppen proportional ist, wesentlich zu. Wird aber die Verstreckung bei erhöhter Temperatur vorgenommen, bleibt die Anzahl der Kettenaufspaltungen ganz unbedeutend. Der Anstieg der Gesamtzahl der beim Verstrecken von Kapron unter verschiedenen Temperaturbedingungen in Relativheiten registrierten Endgruppen ist in Tabelle 1 gebracht. Dort findet man auch die Werte für den Verstreckungsgrad sowie für den Grad der Orientierung der Makromoleküle in der Zugrichtung.

Tabelle 1

Verstreckungstemperatur (° C)	Verstreckungsgrad	$\overline{\cos^2 \Theta}$	Menge der Endgruppen (in willkürlichen Einheiten)
20	3,5	0,70	100
130	4,5	0,78	60
180	5,5	0,85	8

Man kann aus der Tabelle ersehen, daß die Orientierung bei verschiedenen Temperaturen von der Bildung unterschiedlicher Mengen von Endgruppen begleitet wird. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf über 100° C verringert sich die Zahl der gebildeten Endgruppen auf etwas mehr als die Hälfte der während der Orientierung bei Zimmertemperatur entstehenden Endgruppen, während bei der Erhöhung der Temperatur um weitere 50° ihre Menge sich auf weniger als 1/10 verringert. Dabei erreichen sowohl das Streckverhältnis als auch der Orientierungsgrad höhere Werte.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die von uns erhaltenen Ergebnisse über die Zunahme der Zahl von Endgruppen und über die Abnahme der Zahl geknäuelter Rotationsisomere bei der Orientierungsverstreckung kristalliner Polymerer können anhand elektronenmikroskopischer sowie röntgenographischer Untersuchungen gedeutet werden²⁷⁻²⁹. In dem nichtorientierten Ausgangszustand bestehen die Kristallite hauptsächlich aus regulär gefalteten Polymerketten; während der Orientierungsverstreckung kommt es zunächst zu Rotationen und anschließend zur Zerstörung dieser Kristallite. Es entsteht daraus eine neue in der Verstreckungsrichtung orientierte Fibrillärstruktur²⁷⁻²⁹. Der Zerfall der Kristallite erfolgt durch Auffaltung gefalteter Ketten in der Richtung der Zugkraft. Dafür werden nur geringe, hauptsächlich der sukzessiven Aufspaltung der zwischenmolekularen Bindungen dienende Spannungen benötigt. Dabei reicht im Falle von linearem Polyäthylen (siehe Abb. 4 und 5) die Orientierungslast nicht aus, um die am meisten gespannten Ketten des amorphen Bereiches aufzuspalten.

Mit der Ausbildung der fibrillären Struktur (siehe Abb. 7a und 7b) müssen aber zur Ausrichtung der geknäuelten Makromoleküle in amorphen Bereichen die kurzen, gespannten Ketten entweder aus den Kristalliten heraustreten oder eben zerreißen. Damit die kurzen Ketten aus den Kristalliten heraustreten können, müssen mehrere zwischenmolekulare Bindungen (van der Waalsche Kräfte bei PÄ, bei Polycapramid außerdem Wasserstoffverbindungen) gleichzeitig gesprengt werden. Dazu werden jedoch bedeutend größere Orientierungsspannungen benötigt.

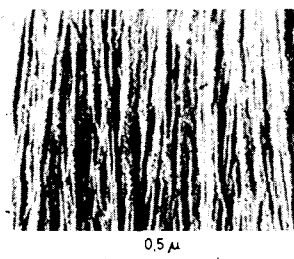


Abb. 7a: Elektronenmikroskopische Aufnahme von orientiertem Polyäthylen²⁷

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich dabei die Polymerketten aufspalten, steigt dabei wesentlich an. Mit zunehmender Verstreckung verbessert sich der Ordnungszustand der Makromoleküle, und die summarische Wechselwirkung zwischen benachbarten, gestreckten Ketten wird größer. Zum Abgleiten der Ketten werden immer größere Lasten benötigt. Das führt wiederum zu einer größeren Häufung von Kettenbrüchen, und die Folge davon ist die Zerstörung der Probe. Die Zerstörung des Polymeren macht eine weitere Verfestigung der Probe durch

Verstrecken unmöglich. Eine weitere Verfestigung kann aber trotzdem erreicht werden, wenn man die Verstreckungstemperatur erhöht.

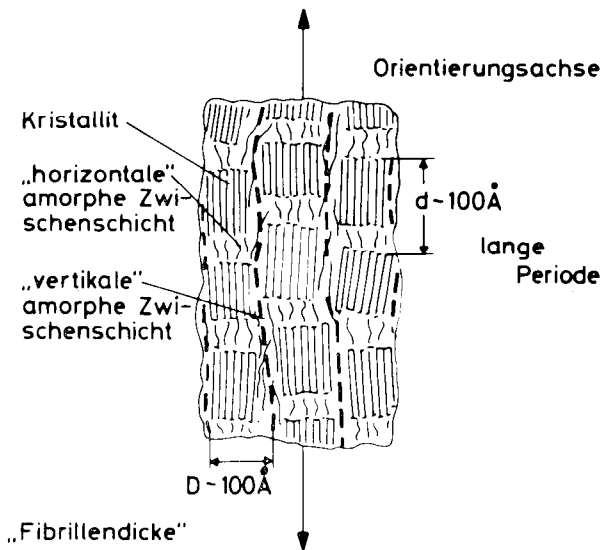


Abb. 7b: Schema von fibrillenähnlichen Strukturen im orientierten kristallinen Polymeren^{28, 29}

Welcher Art sind nun die Veränderungen der Polymerstruktur, die bei Temperaturerhöhung stattfinden, die Zerstörung des Polymeren abbremsen und die Herstellung hochfester Produkte ermöglichen?

Um die Aufspaltung der Polymerketten zu verhindern, muß man die zwischenmolekularen Bindungskräfte schwächen und die Beweglichkeit der Makromoleküle erhöhen. Gerade das aber spielt sich anscheinend bei Erhöhung der Temperatur ab.

Bei Polyäthylen kann man auf eine Schwächung der zwischenmolekularen Kräfte aus der Annäherung der beiden Absorptionsbanden 720 und 730 cm^{-1} schließen, die den Pendelschwingungen der Methylengruppen entsprechen^{30, 31}. Für die Aufspaltung dieser Banden werden die zwischenmolekularen van der Waalsschen Kräfte in kristallinen Bereichen des Polymeren verantwortlich gemacht.

Im Kapron sind die Makromoleküle hauptsächlich durch Wasserstoffbindungen aneinander gebunden; die Amidgruppe ist dabei das steifste Strukturelement der Polyamidkette. Nun schauen wir uns einmal an, wie sich die Wasserstoffbindungen und die Beweglichkeit der Amidgruppe im orientierten Polycaproatamid bei Temperaturerhöhung verändern. Die Wasserstoffbindung tritt bei der Absorptionsbande 3300 cm^{-1} , die dem Grundton der Valenzschwingungen der NH-Gruppe entspricht¹¹, deutlich in Erscheinung. Mit der Temperaturerhöhung verschiebt sich diese Bande ins Hochfrequenzgebiet, was für die Schwächung der Wasserstoffbindung spricht¹¹.

Abbildung 8 bringt die Temperaturabhängigkeit der Frequenz im Maximum dieser Absorptionsbande. Man sieht daraus, daß bis etwa 190–200 °C die Verschiebung linear erfolgt, obwohl sie über 150 °C etwas beschleunigt wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird eine schnellere Frequenzzunahme beobachtet. Die Bandenverschiebung schreiben wir der Vergrößerung der Entfernung zwischen den Polymerketten zu, das heißt der Zunahme der Wasserstoffbindungsstärke mit steigender Temperatur. Die starke Verschiebung im Temperaturintervall über 190 °C resultiert aus dem Schmelzen der Kristallite. Daß das Schmelzen der Kristallite in einem Temperaturintervall erfolgt, ist durch die Verteilung der Kristallite nach Größe und Defekten bedingt³².

Die Beweglichkeit der Amidgruppen überprüfen wir anhand der Verbreiterung der Absorptionsbande 930 cm^{-1} . Diese Bande wird durch Gerüstschwingungen der Amidgruppe gestreckter Polyamidketten in kristallinen Bereichen des Polycaproatamids verursacht¹⁰.

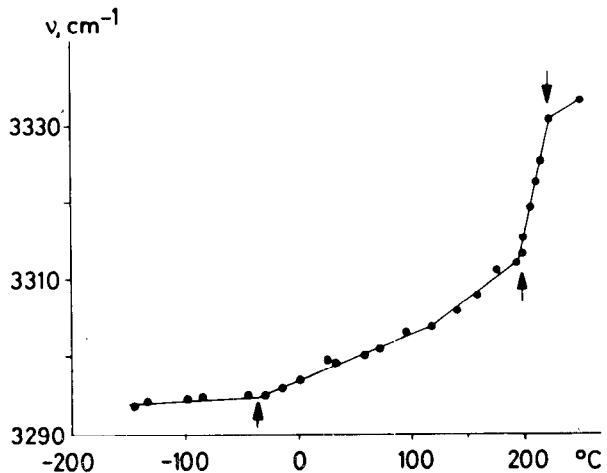


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der Frequenz im Maximum der Absorptionsbande 3300 cm^{-1}

Die Verbreiterung der IR- bzw. der Kombinationsstreuung, die sowohl bei Molekülkristallen^{33, 34} als auch bei aus langkettigen Molekülen aufgebauten Kristalliten³⁵ durch zufällige Rotationsbewegungen der Moleküle bedingt wird, beginnt ab bestimmten Temperaturen und gehorcht dem Exponentialgesetz.

Die Möglichkeit gehemmter Rotationen um die C-N-Bindung in den Amidgruppen wird in vielen Arbeiten, so zum Beispiel in^{35, 37}, erwähnt

Abbildung 9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Bande 930 cm^{-1} . Die Abhängigkeit des Logarithmus der Halbwertsbreite dieser Bande vom Kehrwert der Temperatur hat gezeigt, daß die Zunahme der Bandenbreite dem Exponentialgesetz gehorcht und bei etwa 135 °C beginnt. Dadurch wird bestätigt, daß ab dieser Temperatur die von uns registrierten zufälligen Wärmebewegungen der Amidgruppen in den kristallinen Bereichen des Polycaproatamids beginnen.

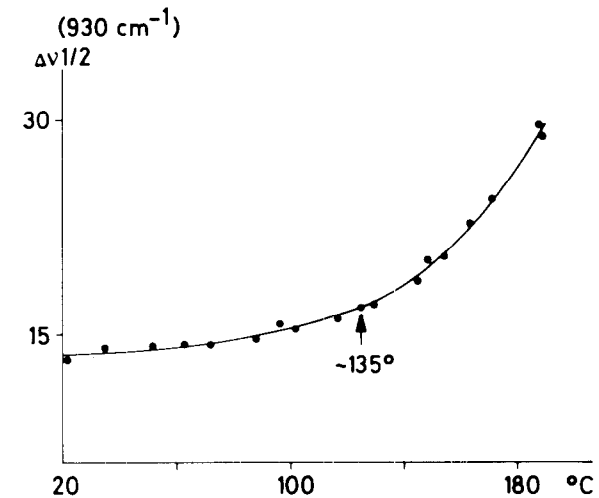


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Absorptionsbande 930 cm^{-1}

Wenn also der Austritt gespannter Polymerketten aus den Kristalliten bis 135 °C vor allem durch die Schwächung der zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen begünstigt wird, so sind es über dieser Temperatur die die Beweglichkeit der Polyamidketten erhöhenden zufälligen Wärmebewegungen der Amidgruppen, die das Abgleiten der Makromoleküle noch wesentlich mehr begünstigen.

Die aufgezeigten Erscheinungen bieten unserer Meinung nach Möglichkeiten, das Strecken und Ordnen der Makromolekülsegmente in amorphen Bereichen der Polymere bei höheren Temperaturen in weitaus größerem Maße als bei Zimmertemperatur vorzunehmen, ohne daß dabei die gespannten Polymerketten gesprengt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es finden bei der Orientierungsverstreckung kristalliner Polymerer sowohl Ordnungs- als auch Zerstörungsprozesse (Aufspaltung chemischer Bindungen) statt.

Durch Ordnungsprozesse wird die Erhöhung der Reißfestigkeit begünstigt; die Sprengung der Makromoleküle aber stört die Orientierung und setzt dem Grad der Verstreckung und somit auch der Festigkeit Grenzen.

Durch Erhöhung der Verstreckungstemperatur wird die Aufspaltung chemischer Bindungen gehemmt. Dazu tragen die Schwächung der Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen und die Erhöhung der Beweglichkeit der Ketten in kristallinen Bereichen des Polymeren mit zunehmender Temperatur bei.

Die aufgezeigten, während der Hochtemperaturverstreckung stattfindenden Erscheinungen bieten die Möglichkeit, hochorientierte und dementsprechend hochfeste Polymerprodukte herzustellen.

Literatur:

- 1) S. N. Zhurkov; *Vesstnik Akad. Nauk SSSR* Nr. 11, 78 (1957)
- 2) S. N. Zhurkov; *J. Fract. Mech.* **1**, 311 (1965)
- 3) S. N. Zhurkov; *Isw. Akad. Nauk SSSR (Neorg. mat.)* **3**, 1767 (1967)
- 4) W. R. Regel, A. I. Slucker, E. Je. Tomashevskij; *Uspechi Fis. Nauk AN SSSR*, **106**, 193 (1972)
- 5) B. Ja. Levin, A. W. Sawizkij, W. P. Demitschewa; *Mechanika Polymerow* **4**, 591 (1967)
- 6) S. N. Zhurkov, B. Ja. Levin, A. W. Sawizkij; *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **186**, 132 (1969)
- 7) I. I. Reschina, I. L. Sakin, I. I. Novak; *Optiko-mechan. Prom.*, **11**, 18 (1961)
- 8) I. I. Novak, A. W. Sawizkij, U. G. Gafurov; *Wyssokomolek. Ssojed.*, Bd. Xb, **4**, 306 (1968)
- 9) I. I. Novak, W. I. Wettergren; *Wyssokomolek. Ssojed.* **6**, 706 (1964)
- 10) I. Sandemann, A. Keller; *J. Polym. Sci.* **19**, 401 (1956)
- 11) G. C. Pimentel, A. L. McClellan; *The Hydrogen Bond*, Freeman & Co., San Francisco and London (1960)
- 12) W. Ruland; *Polymer*, **5**, 89 (1964)
- 13) I. I. Novak; *Wyssokomolek. Ssojed.* **5** (11), 1645 (1963)
- 14) W. A. Sutschkov, I. I. Novak; *Wyssokomol. Ssojed.* **XIA**, 12 (1969)
- 15) M. W. Wolkenstein; *Shurnat Fis. Chim.* **26**, 1072 (1952)
- 16) M. W. Wolkenstein, O. B. Ptizyn; *Doklady Akad. Nauk SSSR* **91**, 1313 (1953)
- 17) W. N. Nikitin, M. W. Wolkenstein, B. S. Woltschek; *Shurnat Techn. Fis.* **25**, 2486 (1965)
- 18) R. G. Snyder; *J. chem. Phys.* **47** (4), 1316 (1967)
- 19) S. N. Zhurkov, W. S. Kuksenko, A. I. Slucker; *Fisika Twerdogo Tela*, **11** (2), 296 (1969)
- 20) P. Ju. Butjagin u. a.; *Uspechi Chimi*: **38**, 4 (1969)
- 21) S. N. Zhurkov u. a.; *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **159**, 303 (1964)
- 22) A. L. Goldenberg u. a.; *Sammelband „Molekularspektroskopie“*, LGU, S. 13 (1960)
- 23) D. L. Wood and J. P. Luongo; *Modern Plastics* **38** (7), 66 (1961)
- 24) W. C. Sears; *J. Polym. Sci.*, **A2**, 2455 (1961)
- 25) N. A. Slowochtowa u. a.; *Wyssokomolek. Ssojed.* **5**, 575 (1963)
- 26) J. P. Luongo and R. Selovey; *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 2307 (1963)
- 27) S. N. Zhurkov u. a.; *Wyssokomolek. Ssojed.* **7**, 1041 (1965)
- 28) R. Hosemann; *Polymer* **3**, 349 (1962)
- 29) A. Je. Jegorov, A. I. Slucker; *Wyssokomolek. Ssojed.* **7**, 546 (1965)
- 30) I. I. Novak; *Shurnat Techn. Fis.* **24**, 18 (1954); **25**, 1854 (1955)
- 31) N. F. Brockmeier; *J. Appl. Polymer Sci.* **12**, 2129 (1968)
- 32) L. Mandelkern; *Crystallisation of Polymers*, McGraw-Hill Book Co., New York (1969)
- 33) A. W. Rakow; *Trudy FIAN SSSR*, **27**, 111 (1964)
- 34) A. Walliev, M. M. Bildanov; *Optika i Spektroskopija* **23**, 5 (1967)
- 35) Je. W. Konowalov, G. A. Putschkowskaja; *„Spektroskopie der Polymeren“*, Kiew, **101** (1968)
- 36) R. Neumen, V. Jones; *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1970 (1968)
- 37) W. P. Slichter; *J. Polym. Sci.* **35**, 129 (1959)

Die Bedeutung der Verfahrenstechnik für die Thermofixierung von Polyester in der Textilveredlung*

Prof. Dr. Giselher Valk

Textilforschungsanstalt Krefeld e. V., Krefeld

Es ist das Ziel des Referates, Sinn und Zweck der verfahrenstechnischen Forschung auf dem Gebiete der Textilveredlung von der Definitions- über die Problemphase bis hin zu ersten Ergebnissen aus dem Bereich der Thermofixierung von Polyesterfasern zu zeigen.

Der Arbeitskreis „Verfahrenstechnik“ in der Textilforschung Krefeld hat in der Definitionsphase u. a. für das Forschungsgebiet folgende Definition erarbeitet:

„Die Verfahrenstechnik der Textilveredlung behandelt die Vielfalt der mechanischen, physikalischen und chemischen Wechselwirkungen von Behandlungsmaschinen, Behandlungsmedien und Veredlungsmitteln mit dem Textilgut in Textilveredlungsprozessen.“

Vordringliche Zielsetzung der Verfahrenstechnik ist es, sicherzustellen, daß das gewünschte Veredlungsergebnis in reproduzierbarer Qualität erhalten wird. Logischerweise sollen gleichzeitig Störungsarmut und optimale Wirtschaftlichkeit angestrebt werden.

Im Anschluß an die Definitionsphase wird in der Problemphase die Auswahl sinnvoller und vorrangiger Forschungsthemen erarbeitet. Ein wichtiger Teil dieser Phase ist die Problemanalyse auf geeigneter Bemessungsgrundlage. Durch Befragung von Fachleuten der Industrie werden Rangfolge der zu bearbeitenden Einheitsoperationen der Textilveredlungsprozesse und Rangfolge der bedeutendsten und kostenträchtigsten Veredlungsfehler festgestellt. In der nächsten Stufe muß dann eine Analyse einzelner Verfahrensschritte bzw. Prozeßstufen erfolgen, um die Lücken in unserem Wissen aufzuspüren und die vorhandene Forschungskapazität möglichst wirtschaftlich einsetzen zu können.

Am Beispiel der Thermofixierung von Polyester in der Textilveredlungsindustrie wird über die quantitative Verknüpfung zwischen Einwirkungen auf das Textilgut (Prozeßgrößen, Prozeßbedingungen) und den Veredlungsergebnissen (Erfolgs- bzw. Zielgrößen) berichtet.

Dabei werden neue Begriffe wie effektive Temperatur und effektive Spannung eingeführt, die nicht mit den in der Praxis eingestellten Maschinendaten wie Maschinentemperatur, Voreilung, Breithaltung identisch sind.

It is the aim of this paper to show the idea and purpose of the research in process technology in the field of textile processing from the definition-phase to the problem-phase and to the first results in the thermosetting of polyester fibres.

The "process technology" workshop at the textile research centre at Krefeld has worked out amongst others the following definition of this field of research:

"The process technology of textile processing deals with a variety of the mechanical, physical and chemical interactions of treatment machinery, media and finishing agents with the textile material in textile processing."

It is the primary aim of the process technology to ensure that the desired improvement is obtained in reproducible quality. Obviously a minimum of disturbances and optimum economy are aimed at at the same time.

Subsequent to the definition-phase, in the problem-phase the useful and most important research topics are selected. An essential part of this phase is the analysis of problems on a suitable basis. By way of questioning experts in industry the rank of the most important and costly faults in processing are determined. In the next stage an analysis must be made of the individual stages of processing in order to spot the gaps in our knowledge and to use the available research capacity as economically as possible.

On the example of the thermosetting of polyester in the textile processing-industry information is given about the quantitative combination between effects on the textile material (process figures, conditions) and the processing results (success- and aim-figures).

New terms such as effective temperature and effective tension are introduced that are not identical with the actually set machine data such as machine temperature, overfeed, width-setting.

1. EINLEITUNG

Von den Programmgestaltern dieses Kongresses wurde mir die Aufgabe gestellt, Sie mit einem neuen Forschungszweig, der Verfahrenstechnik der Textilverordnungsprozesse, vertraut zu machen, einem Forschungszweig, der für die Veredlungsindustrie der Zukunft noch weit wesentlicher werden wird, als dies heute schon der Fall ist.

Das Beispiel des Fixierprozesses ist sicher gerade für diesen Kreis besonders glücklich gewählt. Das Fixieren beginnt beim Faserhersteller und endet beim Konfektionär, das heißt, thermische Behandlungen mit bestimmten Zielsetzungen werden an synthetischen Faserstoffen in allen Verarbeitungsstufen ausgeführt. Ich will nun versuchen, mit Ihnen hier die Frage zu diskutieren, ob die verfahrenstechnische Forschung der Textilveredlungsindustrie wirklich eine Chance bietet, ferner welche Ziele und welchen Sinn sie hat. Dies soll in folgenden Schritten erfolgen:

Im ersten Schritt, in der sogenannten **Definitionsphase**, möchte ich Ihnen das Arbeitsgebiet kurz vorstellen und gegen andere Gebiete abgrenzen. Das ist schon deshalb wesentlich, damit man weiß, aus welchem Bereich man seine Fragen formuliert.

In der zweiten Stufe, der sogenannten **Proplemphase**, möchte ich Ihnen dann zeigen, wie man solche Arbeiten plant und wie die Arbeitstechnik wirkungsvoll im Hinblick auf die jetzigen Bedürfnisse der Industrie ausgerichtet wird und wie sie im Hinblick auf zukunftsorientierte Fragen auszusehen hat.

Nach diesem mehr programmatischen Teil will ich dann im dritten Teil meines Referats am Beispiel der Thermofixierung von Polyesterfasern eine **Erfolgskontrolle** vorlegen. Diese Erfolgskontrolle erscheint mir ganz besonders wichtig, denn aus ihr muß eine Rückkopplung in die Planungsstufe erfolgen, wenn der ganze Prozeß sinnvoll in Gang bleiben soll.

2. DEFINITIONEN UND ZIELSETZUNGEN

Das Krefelder Institut beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Verfahrenstechnik der Textilveredlungsprozesse. Zur Betreuung dieser Arbeiten hat das Kuratorium des Instituts auf Anregung der Industrie einen Arbeitskreis „Verfahrenstechnik“ ins Leben gerufen. In diesem Arbeitskreis sind Vertreter der einschlägigen Industrie gemeinsam mit den Mitarbeitern des Instituts tätig. Einschlägige Industrie heißt: Textilveredlungsindustrie, Farben- und Hilfsmittelindustrie und Maschinenindustrie. Dieser Arbeitskreis ist genauso vorgegangen, wie ich das in meinem vorliegenden Referat tun möchte. Er hat zunächst in seiner allerersten Arbeitsphase versucht, das Arbeitsgebiet sauber zu definieren und gegen andere Arbeitsgebiete abzugrenzen. In der Definition wurde das Gebiet folgendermaßen umrissen:

„Die Verfahrenstechnik der Textilveredlung behandelt die Vielfalt der mechanischen, physikalischen und chemischen Wechselwirkungen von Behandlungsmaschinen, Behandlungsmedien und Veredlungsmitteln mit dem Textilgut in Textilveredlungsprozessen.“

Wenn wir diese Definition einer genaueren Untersuchung unterziehen, dann ergibt sich als vordringlichste Aufgabe der verfahrenstechnischen Forschung, sicherzustellen, daß ein bestimmtes Veredlungsergebnis in reproduzierbarer Qualität erhalten wird. Logischerweise muß man gleichzeitig Störungsarmut des Prozesses und dessen optimale Wirtschaftlichkeit fordern. Diese Abgrenzung möge für die Einführung in das Arbeitsgebiet ausreichen.

3. PROBLEMPHASE UND ARBEITSTECHNIK

Aus der Aufgabenstellung folgt, daß sich die verfahrenstechnische Forschung bemühen muß, die den Produktionsablauf bestimmenden Prozeßparameter wissenschaftlich transparent zu machen. Wissenschaftlich transparent heißt, daß es gelingt, die den Prozeß bestimmenden spezifischen Größen an die

*) nach einer Tonbandaufzeichnung des Vortrags

Anforderungen an das textile Fertigprodukt anzuknüpfen. Nur wenn es gelingt, diese Prozeßgrößen mit den entsprechenden Zielgrößen des Veredlungsprozesses sinnvoll zu kombinieren, ist man auch in der Lage, einen Prozeß im Hinblick auf die vorhin gestellten Anforderungen ganz unabhängig von der Empirie optimal zu führen.

Bei solchen Überlegungen hat man natürlich die Absicht, anschließend in der Praxis etwas damit anfangen zu können. Das kann aber nur gelingen, wenn man die Bedürfnisse der Industrie schon in der Planungsstufe berücksichtigt. Wenn man nicht so vorgeht bzw. zuerst die Arbeit macht und sich dann hinterher überlegt, was man eigentlich damit anfangen kann, dann geht das meistens nicht gut. Das setzt aber voraus, daß man eine Problemanalyse auf geeigneter **Bemessungsgrundlage** an den Anfang stellt. Uns scheint es am sinnvollsten, wenn man als Bemessungsgrundlage das ständige Abwägen zwischen wissenschaftlichem Kenntnisstand und praktischer Erfahrung nimmt. Auf diese Weise läßt sich sagen, wo die Forschung durch Weitergabe von Informationen an die Industrie eingreifen und wo gezielt mit der Forschungsarbeit angesetzt werden muß.

Hinsichtlich der jetzigen Bedürfnisse der Industrie hat der vorhin genannte Arbeitskreis mit einer Umfrage in der Textilveredlungsindustrie, die einer sehr sorgfältigen statistischen Auswertung nach Beschäftigtenzahl, Produktion, Umsatz usw. unterzogen wurde, schon einen erfreulichen Anfang gemacht. Es wurden Fachleuten aus der Industrie zwei Fragen vorgelegt. Die erste Frage betraf die **Rangfolge** der vordringlich in der Forschung zu bearbeitenden **Einheitsoperationen**. Die zweite Frage lautete: **Welches sind die kostenträchtigsten und wirtschaftlich bedeutendsten Veredlungsfehler?**

Die Resultate dieser Umfrage sind:

Rangfolge der Einheitsoperationen: Ausziehen (beim Färben)
Waschen
Fixieren/Thermosolieren
Produktauftragen
Trocknen

An der Bestimmung der Rangfolge der Einheitsoperationen haben sich Fachleute aus immerhin 40 Prozent aller Veredlungsbetriebe beteiligt – das ist für solche Umfragen und Recherchen ein erfreuliches Ergebnis. In der Regel bekommt man nämlich nur von 10 Prozent eine Antwort. Das beweist doch, daß das Interesse an derartigen Problemen äußerst groß ist.

Hinsichtlich der zweiten Frage informiert Sie folgende Aufstellung:

Kostenträchtigste Veredlungsfehler: Unegale Färbungen
Flecken aller Art
Rohwarenbedingte Fehler
Farbablauf
Faltenbildung

Wenn Sie die kostenträchtigsten Veredlungsfehler in Relation zur Rangfolge der Einheitsoperationen bringen, dann werden Sie feststellen, daß hier zahlreiche Wechselbeziehungen bestehen. Wenn Sie an das Problem des Ausziehens, Fixierens bzw. Waschens denken, haben Sie sofort die Beziehung zu Fehlern wie unegale Färbungen, Farbablauf und Faltenbildung. Diese Punkte der Aufstellung sind nicht als Rangfolge zu werten. Hier eine Rangfolge aufzustellen, ist deshalb sehr schwierig, weil die befragten Betriebe ihrer Struktur nach zu unterschiedlich sind. Außerdem ist die Fehlernomenklatur in den einzelnen Betrieben ganz verschieden.

Im Anschluß an die Umfrage muß man in der nächsten Arbeitsstufe einzelne Verfahrensschritte, beispielsweise aus einem Färbeprozess, aus einem Wasch- oder einem Fixierprozess, einer genaueren Untersuchung unterziehen, um eindeutig herauszufinden, wo eigentlich Lücken in unserem Wissen sind. Dieser Wissensstand muß ja zunächst einmal ermittelt werden. Tut man das auf der Basis einer geeigneten Literatur- bzw. Patentauswertung, dann erhält man eine Information über die bisher erreichte **wissenschaftliche Durchdringung** des Problems.

Wird nun der Kenntnisstand in einer anschließenden Wertungsphase den Anforderungen an das Produkt gegenübergestellt, dann erhält man Informationen darüber, wo die Schwerpunkte der Forschungsarbeit angesetzt werden müssen. Das soll dort geschehen, wo einerseits der zu erwartende Einfluß am größten, gleichzeitig aber die Kenntnis am geringsten

ist. Mit diesem Schema scheint ein brauchbarer Weg vorzuliegen, um gezielt dort einzusetzen, wo wir mit den Resultaten, die wir der Veredlungsindustrie zur Verfügung stellen können, auch wirtschaftlich den größten Erfolg haben werden.

4. ERGEBNISSE

Es sollen jetzt kurz einige Ergebnisse zur Fixierung von Polyesterfasern vorgestellt werden. Zum besseren Verständnis möge ein Schema dienen (Abb. 1).

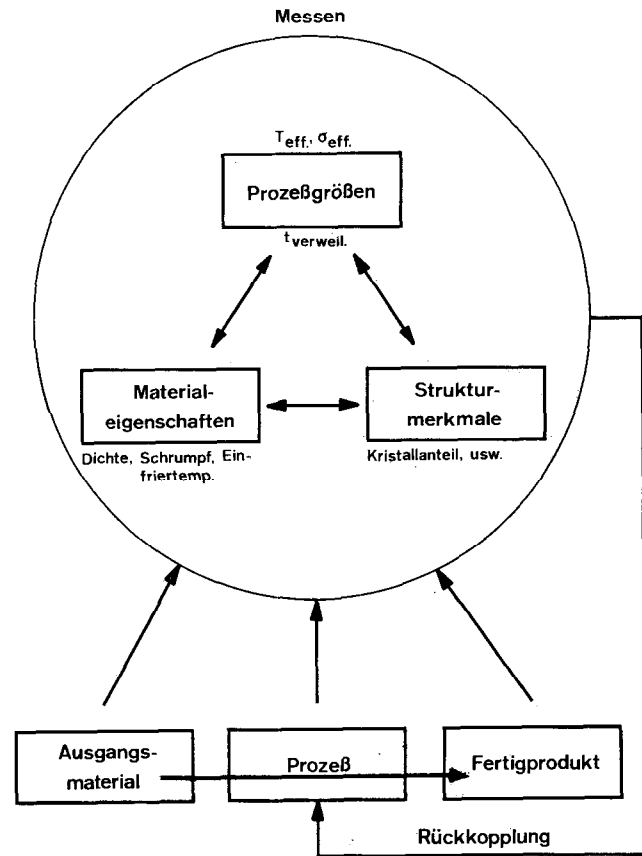


Abb. 1

Dabei beschäftigen wir uns mit drei Größen, den **Prozeßgrößen**, den **Zielgrößen** und den **Materialgrößen**. Ich möchte Ihnen gleich an einigen Beispielen zeigen, daß es beim Übersehen der Materialgrößen zu völlig falschen Prozeßführungen kommen kann. Betrachten wir zunächst einen einfachen Veredlungsprozess, welcher der Ausgangspunkt der Abbildung 1 ist.

Dieser Prozeß wird mit einem bestimmten Ausgangsmaterial begonnen. Bei unserem Fixierprozess möge es sich um die Behandlung eines Gewebes aus texturiertem Polyestermaterial im Spanrahmen handeln.

Was muß man nun berücksichtigen, wenn man diesen Prozeß im Hinblick auf Störungsarmut, Wirtschaftlichkeit und auf das angestrebte Veredlungsziel optimal führen möchte?

Die Prozeßgrößen sind keine unabhängigen Variablen, sondern werden von zwei wesentlichen anderen Größen bestimmt. Einerseits von den vorhin schon genannten Materialeigenschaften, die andererseits wiederum durch bestimmte Strukturmerkmale gekennzeichnet sind. Nach Abbildung 1 bestehen sehr enge Wechselbeziehungen zwischen den Strukturmerkmalen und den Materialeigenschaften, zwischen den Materialgrößen und den Prozeßparametern, zwischen Strukturmerkmalen und Prozeßparametern. Damit ist ein Wechselspiel beschrieben, das man messen muß. Wenn man diese Größen nicht kennt, hat die Verfahrensoptimierung wenig Sinn.

Aus den Meßgrößen erhält man eine Rückkopplung zu den Prozeßgrößen sowohl vom Ausgangsmaterial als auch vom Fertigprodukt zu den Prozeßgrößen. Man muß fordern, daß diese Größen am Fertigprodukt noch meßbar sind, auch wenn

keinerlei Vergleichsmaterial mehr zur Verfügung steht. Nur auf diese Weise gelingt es, nachträglich noch den Ort einer Produktionsstörung eindeutig zu rekonstruieren.

Entspricht das textile Fertigprodukt den Anforderungen nicht, dann muß eine Rückmeldung an den Prozeß erfolgen. Ich hoffe, daß uns dieses grobe Schema der Abbildung 1 vielleicht die Diskussion und das weitere Gespräch ein bißchen erleichtern wird.

Ich will Sie jetzt nicht allzusehr mit Details, die teilweise schon publiziert sind, zum Teil demnächst in weiteren Veröffentlichungen meiner Mitarbeiter **Heidemann** und **Berndt** erscheinen werden (siehe Bibliographie am Ende der Arbeit), belästigen, sondern folgendes tun: Aus diesen Arbeiten wurde jedem der Kästchen in Abbildung 1 ein Beispiel zugeordnet, worüber im folgenden gesprochen werden soll.

Der Fixierprozeß

Lassen Sie mich mit einem Zitat aus der Diskussion im Anschluß an das Referat von Professor **Kratky** beginnen. Hier wurde von einem Diskussionsteilnehmer die Forderung aufgestellt: „Es wäre doch schön, wenn ihr Forscher eine Faser machen würdet, an der man thermisch überhaupt nichts mehr verändern kann, die also so stabil ist, daß da gar nichts mehr passiert.“

Eine solche Faser könnte man gleich wegwerfen, denn damit kann die Textilindustrie nichts anfangen. Die Tatsache, daß die Faser thermisch noch veränderbar ist, ist ja gerade der Grund dafür, daß sie thermofixiert werden kann. Die zitierte Forderung ist nicht gerechtfertigt. Warum nicht? Was geschieht eigentlich beim Fixieren?

Dem Referat von Professor **Kratky** konnte man entnehmen, daß bei thermischen Behandlungen ganz tiefgreifende Materialveränderungen eintreten. Diese Materialveränderungen sind mit einer Lockerung der zwischenmolekularen Kräfte im Substrat verbunden. Das sind in erster Linie Platzwechsellvorgänge, und zwar nicht nur von kleinen Teilchen, sondern von ganzen Kettensegmenten. Daß diese Platzwechsel in gewisser Weise zu einer **Teilkristallisation** des Materials führen und daß diese Vorgänge alle zeitabhängig sind, hat zur Folge, daß bei allen thermischen Behandlungen nicht nur die Aufheizgeschwindigkeit und die Verweilzeit, sondern auch die Abkühlbedingungen eine sehr entscheidende Rolle spielen.

Wenn das Material bei einem Fixierprozeß aufgeheizt wird, werden Bewegungsvorgänge ausgelöst. Das Ziel, das damit verfolgt wird, ist das Abbauen irgendwelcher Spannungen oder das Stabilisieren eines neuen Zustands nach der Verformung. Das wird erreicht, indem das Material auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und anschließend durch Abkühlen zunächst in einen anderen Zustand gebracht wird, in dem es gehalten wird.

Damit wäre aber das Ziel der Fixierung noch lange nicht erreicht. Wenn nämlich ein Material nur aufgeheizt, in einen neuen Zustand übergeführt und dann wieder abgekühlt wird, dann ist damit alleine noch keine Fixierung erreicht, weil dieser Zustand nicht stabil ist. Der neue Zustand wird durch die **Kristallisation** des Materials stabilisiert. Das heißt also, daß derjenige Kristallanteil, der durch die Fixierung gebildet wird, ein Maß für die Intensität oder für die Stabilität einer Fixierung sein muß. Diese einfache Überlegung ist eigentlich der Ausgangspunkt für das, was in Abbildung 2 gezeigt wird. In keinem Fixierprozeß wird die Kristallisation vollständig erfolgen, das heißt, es bleibt auch nach der Fixierung immer noch ein gewisser Materialanteil, der noch kristallisieren kann. Das hat zur Folge, daß dieser Fixierzustand durch thermische Folgeprozesse, wie sie praktisch vom Fasererzeuger bis zum Konfektionär beim Färben, Ausrüsten und Bügeln auftreten, ständig verändert werden kann.

Diese thermischen Folgeprozesse, die mit Überlagerungen im Effekt und in den für die Analytik wichtigen Charakteristika einhergehen, müssen nicht nur für die Beurteilung der Qualität einer Ware, sondern vor allem auch bei der Deutung der Meßergebnisse beachtet werden. Der Kristallanteil, der bei der Fixierung gebildet wird, dient als Meßkriterium für den Umfang und für die Stabilität einer Fixierung. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse, bei der ein Material kontinuierlich mit einer bestimmten Heizrate über einen weiten Temperaturbereich aufgeheizt wird, kann man die in dem Material vor sich gehenden endothermen und exothermen Energieumwandlungen messen.

Prozeßgrößen

In Abbildung 2 erkennt man bei allen zwischen 110 und 230° C thermisch unterschiedlich vorbehandelten Materialien einen Hauptumwandlungspunkt, den Schmelzpunkt, in der Nähe von 260° C. Dieser ist aber für unsere Fragestellung nicht wesentlich. Wenn man aber die Abbildung etwas genauer betrachtet, dann stellt man in allen Kurven einen kleinen Buckel fest, der mit der Vorbehandlungstemperatur wandert. Dieser kleine Buckel entspricht dem Schmelzen der Kristallite, die bei der Fixierung gebildet worden sind. Mit anderen Worten heißt dies, daß Lage und Form dieses Buckels ein Maß für die Fixierung, das heißt für die der Probe bei der Fixierung zugeführte Energie und für die Stabilität der Fixierung sind.

Parameter: Vorbehandlungstemperatur [°C]

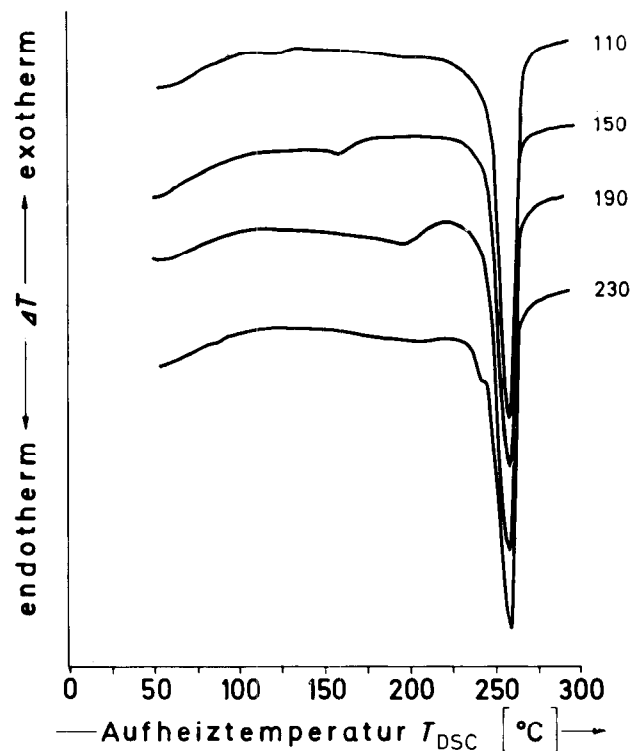


Abb. 2

Der geübte Analytiker kann aus einem solchen Diagramm aber noch mehr über die Vorgeschichte des Materials ablesen, was ich aber hier im einzelnen nicht erläutern möchte.

Mit zunehmender Behandlungstemperatur wandert der Buckel zu höheren Temperaturen. Die Temperatur, bei der der Buckel erscheint, definieren wir als **Effektivtemperatur**. Die Effektivtemperatur ist ein Maß für die vom Material wirklich aufgenommene **Umwandlungsenergie**. Diese Effektivtemperatur ist aber nicht identisch mit der jeweiligen Maschinentemperatur.

Welche Beziehung besteht zwischen der Effektivtemperatur und der Maschinentemperatur, und ist die Definition für die Effektivtemperatur überhaupt sinnvoll?

In Abbildung 3 ist die Vorbehandlungstemperatur (T_v) gegen die gemessene Temperatur des partiellen Schmelzens, das heißt die Effektivtemperatur gegen die Maschinentemperatur für zwei verschiedene Fixierprozesse erstellt. Der eine war eine Falschdrahttexturierung mit einer **Verweilzeit** von ca. 0,2 Sekunden und der andere eine Heißluftfixierung mit 20 Sekunden Verweilzeit.

Aus dieser Abbildung ergibt sich erstens, daß zwischen der Effektivtemperatur und der Maschinentemperatur für beide Verweilzeiten eine lineare Beziehung besteht.

Als zweites Resultat kann man ablesen, daß die Effektivtemperatur für einen Falschdrahttexturierungsprozeß mit einer Verweilzeit von 0,2 Sekunden um ca. 25° C unter der Maschinentemperatur liegt.

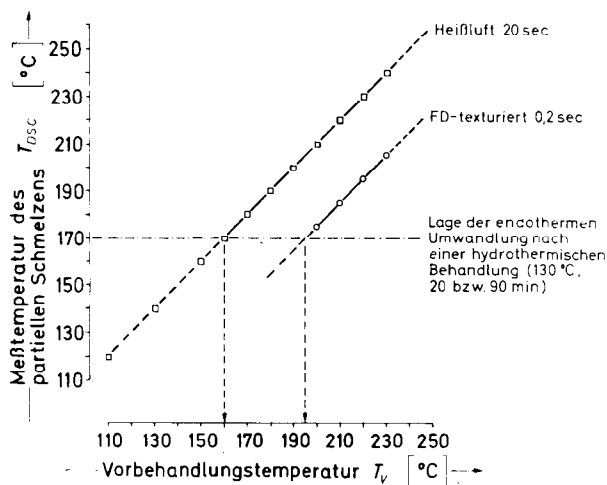


Abb. 3

Beim Heißluftfixierprozeß mit einer Verweilzeit von 20 Sekunden ergibt sich eine Effektivtemperatur von 220° C, das heißt, bei der höheren Verweilzeit liegt die Effektivtemperatur um 10° C über der jeweiligen Maschinentemperatur.

Drittens erkennt man aus Abbildung 3 den Einfluß von Folgeprozessen auf den jeweiligen Fixierprozeß. Wird im Anschluß an die Heißluftfixierung oder an die Falschdrahttexturierung eine hydrothermische Behandlung bei 130° C über 20 bzw. 90 Minuten durchgeführt, erscheint im Thermogramm ein zweiter Buckel bei 170° C. Mit anderen Worten heißt das, dieser hydrothermischen Behandlung von 130° C entspricht eine Effektivtemperatur von 170° C. Das ist auch verständlich, denn in Gegenwart von Quell- oder Gleitmitteln wie Wasser sind Umwandlungen im Material viel intensiver.

Für die Praxis kann man aber noch viel mehr aus diesem Diagramm ablesen. Ein bestimmter Fixiereffekt ist nämlich nur so lange stabil, wie man mit der Effektivtemperatur der zweiten Behandlung unterhalb der Effektivtemperatur der vorausgegangenen Behandlung bleibt. Hat hingegen die erste Fixierung eine Effektivtemperatur von 170° C und die zweite eine von 190° C, dann ist der Effekt der ersten Behandlung aufgehoben. Nur wenn die Effektivtemperaturen von Folgeprozessen abnehmen, bleibt auch der erste Effekt erhalten und wird nur überlagert. Das ist wichtig, wenn Sie Materialien durch Vorfixieren für bestimmte Prozesse, zum Beispiel Druckprozesse, stabilisieren wollen. Will man zum Beispiel ein Material für eine hydrothermische Behandlung bei 130° C stabilisieren, dann muß man für den Fall, daß eine Verweilzeit im Folgeprozeß von 0,2 Sekunden vorgegeben ist, die Vorfixierung bei 195° C vornehmen. Wenn man eine Verweilzeit von 20 Sekunden wählt, dann muß man eine Vorstabilisierung bei 160° C wählen – man kommt also mit einer wesentlich tieferen Temperatur aus.

Dieses Beispiel hat zunächst einmal gezeigt, welchen Einfluß zwei wichtige Prozeßgrößen, die Temperatur und die Verweilzeit, haben. Es läßt weiterhin den Einfluß der Verweilzeit oder der Aufeinanderfolge unterschiedlicher thermischer Behandlungen auf das Resultat einer Fixierung erkennen.

Eine weitere wichtige Prozeßgröße ist die **Spannung**. Abbildung 4 ist eine erweiterte Formulierung der klassischen ICI-Kurve. Diese berücksichtigte allerdings die Verhältnisse, die durch eine thermische Behandlung im Material bei gleichzeitiger Einwirkung von mechanischen Kräften entstehen, in keiner Weise, und das ist aber in der Praxis eigentlich immer der Fall. Man gibt eine Voreilung bzw. Breithaltung vor, und durch den Materialschrumpf wirken noch zusätzliche Kräfte auf die Ware, wodurch der Fixiereffekt beeinflußt wird. Sie erkennen aus Abbildung 4 den Einfluß der Fixiertemperatur und der Fadenspannung auf die relative Farbstoffaufnahme, bezogen auf einen jeweils mitgefärbten, nichtfixierten Standard.

Aus diesem Diagramm will ich nur die Feststellung entnehmen, daß mit zunehmender Fadenspannung die Farbstoffaufnahme beträchtlich abnimmt. Hinsichtlich der Schwankung von Prozeßparametern im Hinblick auf das Streifigfärben ist es zweckmäßig, sich in der Mulde des Diagramms zu bewegen.

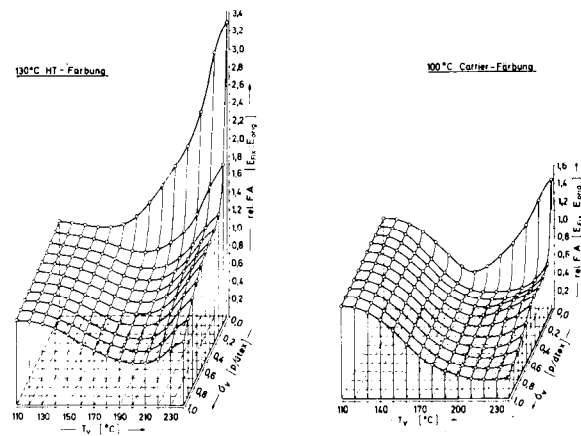


Abb. 4

Viel wichtiger scheint mir aber die Gegenüberstellung einer HT-Färbung bei 130° C über 90 Minuten mit einer Carrierfärbung. Da der nichtfixierte Standard bei der Carrierfärbung viel mehr Farbstoff aufnimmt als bei der HT-Färbung ohne Carrier, sind natürlich die relativen Farbstoffaufnahmen ziemlich verschieden, so daß ein Proportionsunterschied zustande kommt. Entscheidend ist aber, daß der starke Spannungseinfluß, der bei der HT-Färbung besteht, bei der Carrierfärbung teilweise nivelliert wird. Der Einfluß der Temperatur der Vorbehandlung wird jedoch nicht ausgeglichen, im Gegenteil, dieser Einfluß wird sogar noch verstärkt.

Damit haben wir drei wichtige Prozeßgrößen, die Effektivtemperatur, die Fadenspannung und die Verweilzeit, kennengelernt.

Materialgrößen

Mit Abbildung 4 ist schon die Anknüpfung zweier Prozeßgrößen an die Anfärbbarkeit erfolgt. Die Anfärbbarkeit ist eine ganz wesentliche Zielgröße. In der anschließenden Diskussion können wir uns dann darüber unterhalten, an welche anderen Zielgrößen diese Prozeßgrößen inzwischen noch angeknüpft wurden.

Zur Vervollständigung des Schemas in Abbildung 1 fehlt praktisch noch der Einfluß wichtiger Materialgrößen sowie ein Hinweis, wie man diesen am Endprodukt messen kann.

Beginnen wir mit den **Materialgrößen**, und ziehen wir dazu Abbildung 5 heran. Im Spannrahmen spielen zwei wichtige Größen eine Rolle: die **Schrumpfkraft** des Materials und die **Temperatur**. Die Schrumpfkraft ist temperaturabhängig. Es wurde daher die Schrumpfkraft in Abhängigkeit von der Temperatur bei Materialien, denen unterschiedliche konstante Längenänderungen vorgegeben wurden, bestimmt. Im Bereich von 130 bis 150° C durchläuft die Schrumpfkraft ein Maximum. Sie ist weiterhin ganz erheblich von der vorgegebenen Längenänderung abhängig, was ja für die Praxis auch nicht unwichtig ist. Die Schrumpfkraft betragen bei etwa 150° C und ± 0 Prozent Längenänderungsvorgabe immerhin schon etwa 0,24 p/dtex. Diese Kräfte addieren sich während eines Veredlungsprozesses im Spannrahmen zu den von außen einwirkenden Kräften, die durch Breithaltung oder Voreilung des Materials vorgegeben wurden. Die Summe dieser Kräfte, die Addition von äußerer und innerer Spannung, nennen wir **effektive Spannung**. Nur diese effektive Spannung ist für das Fixierergebnis von Bedeutung.

Weiterhin können Sie aus Abbildung 5 ersehen, daß die Schrumpfkraft gerade im Bereich zwischen 130 und 150° C am größten sind und unter Umständen durch das Zusammenwirken mit Breithaltung oder Voreilung so groß werden können, daß sie schon eine Substanzschädigung verursachen. Dies zeigt wieder, wie wichtig eine richtige Warenführung im Spannrahmen ist.

Messen

Unser ursprüngliches Ziel war es, eine Meßtechnik auszuarbeiten, die uns nachträglich die gesamte thermische und mechanische Vorgeschichte einer Faser zu bestimmen erlaubt. Die Temperatur einer Vorbehandlung kann man thermoanalytisch bestimmen. Der entscheidende Fortschritt, den Herr

Berndt in seiner Arbeit gemacht hat, ist die richtige Auswertung von Längenänderungskurven.

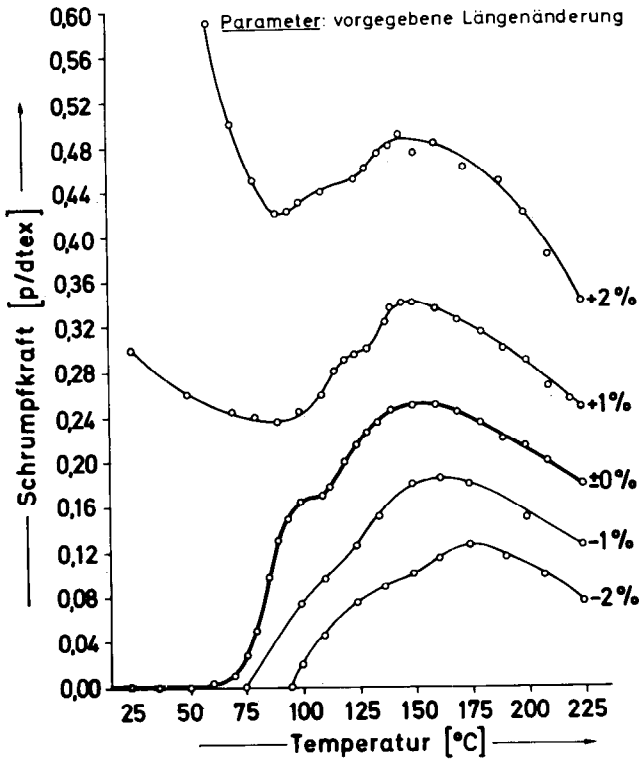


Abb. 5

Längenänderungskurven, seien es Dehnungs- oder Schrumpfkurven, sind doch recht komplizierte Gebilde. In einer Schrumpfkurve treten beispielsweise einige Übergänge zwischen progressivem und degressivem Schrumpfung auf. Sie enthält zahlreiche Wendepunkte. Durch Differenzieren kommt man zu den sogenannten Längenänderungskoeffizienten, die in Abbildung 6 als Funktion der Temperatur aufgetragen sind.

Hier ist der Längenänderungskoeffizient als differenzierte Schrumpfkurve gegen die Aufheiztemperatur aufgetragen. Auch hier wird wie bei der Differentialthermoanalyse das Material langsam aufgeheizt, nur gibt es zusätzlich die Möglichkeit, es definiert zu belasten.

Sie erkennen aus Abbildung 6, daß man an den Maxima der differenzierten Schrumpfkurve, die Wendepunkte in der normalen Schrumpfkurve entsprechen, die Vorbehandlungstemperatur sehr genau ablesen kann.

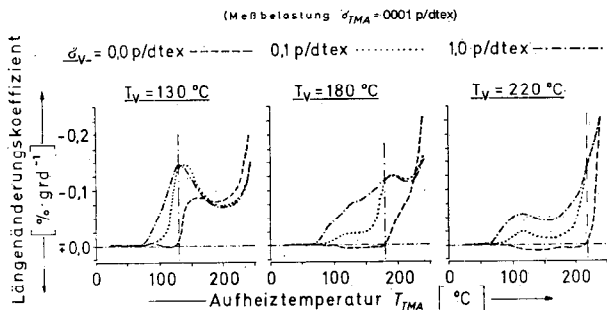


Abb. 6

Man kann aber auch Einfrierphänomene sowohl bei 70 bis 80 °C als auch im Bereich von 130 bis 150 °C ebenso wie die Vorbehandlungsspannungen ermitteln. Eine genaue Analyse des Kurvenverlaufs verrät auch, ob das Material gesettet oder nur heißluftfixiert worden ist.

5. FALSCHER PROZESSFÜHRUNG

Die differenzierten Schrumpfkraftkurven erlauben es dem erfahrenen Analytiker heute, die gesamte thermische und me-

chanische Vorgeschichte eines Polyestermaterials zu ermitteln und damit eine entscheidende meßtechnische Rückkopplung in die richtige Prozeßführung zu geben.

Mein Vortrag wäre aber unvollständig, würde ich Ihnen nicht auch noch ein Beispiel einer falschen Prozeßführung vorstellen. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 7 drei verschiedene texturierte Polyesterprovenienzen diesen Untersuchungen im Hinblick auf ihre relative Farbstoffaufnahme unterzogen worden. Auf der Abszisse ist die jeweilige Texturier Temperatur aufgetragen. Für die drei Provenienzen ergibt sich als Beziehung zwischen Temperatur und Farbstoffaufnahme eigentlich das, was qualitativ auch schon aus dem Raumdiagramm (Abb. 4) folgte. Oberhalb 200 °C nimmt die Farbstoffaufnahme mit steigender Temperatur zu. Auch für die Spannung stimmen die Verhältnisse hier wieder qualitativ, und zwar nimmt die Farbstoffaufnahme mit steigender Spannung in der Heizzone ab. Bei genauerem Betrachten der Abbildung 7 erkennt man, daß die Farbstoffaufnahmen bei gleicher Voreilung verschieden sind.

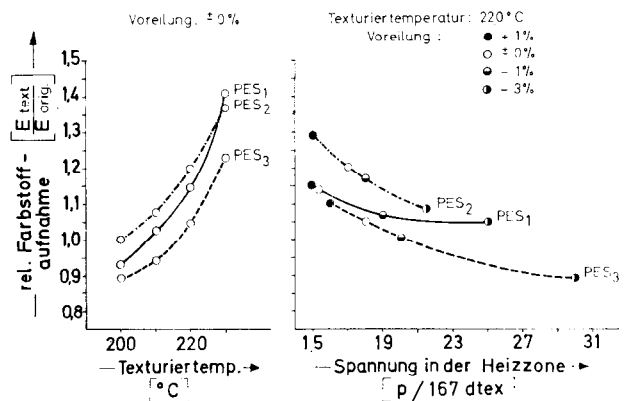


Abb. 7

Wenn Sie alle Punkte gleicher Voreilung betrachten, beispielsweise die Voreilung von -3 Prozent, dann ergibt sich für die drei Materialien in der Heizzone jeweils eine andere Fadenspannung. Für PES₃ liegt diese bei 30 p/167 dtex und bei PES₂ stellt sich nur eine Spannung von ca. 21 p/167 dtex in der Heizzone ein. Dies zeigt deutlich, daß es nichts nützt, eine Voreilung vorzugeben, wenn man die Schrumpfkraften, die materialabhängig sind, nicht kennt.

Das Beispiel veranschaulicht den Einfluß einer Materialeigenschaft auf das Fixierergebnis. Für die Praxis müßte man somit die Empfehlung ausgeben, von jedem unbekanntem Material, das fixiert werden soll, zunächst eine Schrumpfkraftkurve aufzunehmen, denn nur dann kann man voraussagen, wie man die Maschine optimal einzustellen hat.

6. SCHLUSS

Ich bin sehr froh darüber, von den Programmgestaltern die Möglichkeit erhalten zu haben, gerade in diesem Kreise einmal ein neues Arbeitsgebiet vorzustellen. Ich hoffe auch, daß die Beispiele aus dem Bereich der Thermofixierung von Polyester gezeigt haben, daß es durchaus möglich ist, die den Fixierprozeß bestimmenden spezifischen Prozeßgrößen einer exakten Messung zugänglich zu machen und sie an bestimmte Zielgrößen des Veredelungsprozesses anzuknüpfen. Gerade das letzte Beispiel für eine falsche Prozeßführung hat unterstrichen, daß man durch die Leistungsfähigkeit der Meßverfahren heute in der Lage ist, in der Schadensforschung – unabhängig von Vergleichsmaterial – Produktionsstörungen aufzuklären und nachträglich durch eine entsprechende Rückantwort an die Prozeßgrößen den Produktionsablauf optimal einzustellen.

Wenn wir zu unserer eingangs gestellten Frage zurückkehren, so glaube ich, sie eindeutig mit „ja“ beantworten zu können. Wenn Sie auf diesem Wege weiterarbeiten, bietet die Verfahrenstechnik unserer Textilveredelungsindustrie durchaus eine reelle Chance. Das setzt aber voraus, daß Sie sich alle, sowohl in der Industrie als auch in der Forschung, dadurch angeregt fühlen und sich für weitere Aktivitäten im Hinblick auf die Eingangsforderungen „Qualität, Störungsarmut und optimale Wirtschaftlichkeit unserer Produktion“ einsetzen.

Literatur:

- 1) Textilforschung Krefeld; Z. ges. Textilind. **73**, 547, 879 (1971)
- 2) G. Valk, H.-J. Berndt u. G. Heidemann; Chemiefasern **21**, 386 (1971)
- 3) H.-J. Berndt u. G. Heidemann; Dtsch. Färberkalender **76**, 408 (1972)

- 4) H.-J. Berndt; Dissertation TH Aachen 1971

- 5) G. Heidemann: „Die substrat- und prozessspezifischen Größen der Fixierung von Synthesefasern, eine Analyse am Beispiel der Thermofixierung von Polyesterfasern“; Vortrag auf dem 9. Kongreß der IVFTCC, München, 30. 5. bis 2. 6. 1972; Publikation in Chemiefasern/Textilindustrie im Druck

Diskussion

Albrecht: Ich bin überzeugt, daß es Ihnen gelungen ist, alle Damen und Herren davon zu überzeugen, daß es äußerst wichtig ist, die Verfahrenstechnik in die Substanzforschung und andere Forschungsüberlegungen miteinzubeziehen.

Dohrn: Haben Ihre Untersuchungen auch Ergebnisse hinsichtlich der Aussagefähigkeit Ihrer Methode über die Vorbehandlung gebracht, wobei ich nicht an die fertige Faser, an den Fixierprozeß denke, sondern an die thermischen Vorbehandlungen während der Reckung, während der Verstreckstufe?

Valk: Sie meinen das Fixieren beim Faserhersteller. Wir haben uns selbstverständlich auch in dieser Hinsicht bemüht. Gemeinsam mit Faserherstellern wurden Experimente durchgeführt und auch hier in ähnlicher Weise die Vorgeschichte des Materials überwiegend richtig beurteilt und bestimmt. Wir haben nur immer – Herr Dr. Albrecht, Sie wissen das wohl noch aus gemeinsamen Gesprächen, die wir beide mit Veredlern hatten – bei dem Terminus „Fixierung“ große Schwierigkeiten. Wenn Sie mit einem Veredler sprechen, dann versteht er unter Fixierung den Vorgang der Dimensionsstabilisierung im Spannrahmen. Wenn Sie mit einem Faserhersteller sprechen, dann meint der unter Fixieren, das Material beim Verstrecken über den „hot pin“ laufen lassen. Beim Konfektionär ist das Fixieren aber wieder etwas ganz anderes.

Wir müssen uns ganz einfach davon frei machen, das Fixieren zu eng zu begrenzen, und müssen ganz generell von thermischen Behandlungen sprechen, sonst übersieht man leicht, daß auch entscheidende und tiefgreifende Fixierungen bei Prozessen eintreten, die man im Grunde nicht als Fixierprozeß anspricht, wie beispielsweise das Waschen. Wenn Sie ein Polyester- oder ein Polyamidmaterial bei 100° C waschen oder bei 130° HT-färben, dann sind das ganz erhebliche Fixierprozesse.

Sie müssen also das, was ich vorhin erzählt habe, auch auf diese Prozesse übertragen und dürfen nicht meinen, daß hier nichts passiert, weil es sich im Grunde nicht um einen Fixierprozeß handelt. Wenn wir das Fixieren in seiner ganzen Breite übersehen, dann werden wir auch Folgeerscheinungen, die sich aus solchen Fixierungen beispielsweise beim Waschen oder beim Färben ergeben, richtig einschätzen und können sie dadurch in der richtigen Weise beurteilen.

Dahl: Ich hätte eine Frage zu dem T_{DSC}-Thermogramm. Besteht ein Zusammenhang zwischen der Dauer der Fixierung und der Größe des Signals, das ausgelöst wird? Kann man so kurze Fixierzeiten von 0,2 Sekunden aus den Thermogrammen tatsächlich ablesen, oder macht das Schwierigkeiten?

Valk: Wir können Fixierzeiten von 0,2 Sekunden sehr eindeutig ablesen. Wir haben zahlreiche Untersuchungen an falschdrahttexturierten Materialien durchgeführt. Wir haben Untersuchungen an Material ausgeführt, bei dem wir eine Falschdrahttexturierung mit anderen Prozessen überlagert haben, und konnten diese Fixierung eindeutig feststellen. Wir konnten sie deshalb feststellen, weil die Materialveränderungen beim Fixieren von dem Augenblick an, wo das Material die entsprechende Temperatur erreicht hat, sehr rasch vor sich gehen. Wenn wir nur das als Fixierzeit betrachten, was nach Erreichen einer bestimmten Temperatur eintritt – weil die Aufheizbedingungen nicht genau definierbar sind –, so verlaufen alle Veränderungen in ganz kurzer Zeit ab.

Wir haben auch die Dichte in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, wobei wir feststellten, daß die Kurve in wenigen Sekunden ganz steil ansteigt und dann sehr rasch flach in eine Asymptote einmündet; das heißt, in ganz kurzen Zeiten treten die größten Veränderungen ein. Das ist natürlich der Grund, warum man auch bei so kurzen Verweilzeiten wie 0,2 Sekunden diesen Umwandlungspeak noch ausreichend genau messen kann. Natürlich gehen die Verweilzeit und die Spannung, die man anlegt, in die Intensität und Form dieses Peaks ein.

Albrecht: Das heißt also praktisch: Die wirkende Energie, die Sie zuführen, löst eine momentane Reaktion aus.

Valk: Ja. Momentan heißt dabei natürlich nicht, daß es sich nur um Zehntelsekunden handelt. In ganz wenigen Sekunden ist jedoch die Hauptreaktion des Fixierens durchgeführt, wobei ich nochmals betonen muß: ausgehend von dem Augenblick, in dem die entsprechende Temperatur erreicht wurde – denn dies ist die effektive Zeit, die ich wirklich für das Fixieren verwende. Oft hat man natürlich hohe Aufheizzeiten – die muß man dabei entsprechend berücksichtigen.

Das heißt natürlich auch, daß bei entsprechendem Aufheizen die meisten Fixierprozesse, die in der Praxis durchgeführt werden, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus viel kürzer sein könnten.

Orth: Ich möchte noch einmal auf das T_{DSC}-Diagramm zurückkommen. Diese Diagramme waren für Materialien, die bis 230° C thermofixiert wurden, aufgenommen. Außerdem schreiben Sie die Stabilisierung einer Nachkristallisation zu. Polyester hat nun das Maximum der Kristallisationsfähigkeit knapp unter seinem Schmelzpunkt. Es müßten daher nicht nur die Buckel oder die endothermen Peaks mit der Temperatur wandern, sondern sie müßten eigentlich im Flächenintegral größer werden. Das vermisste ich eigentlich bei dem Thermogramm, das an dem Material, das bei 230° C – also bei der höchsten Temperatur – thermofixiert wurde. Dieses endotherme Maximum war hier fast nicht mehr sichtbar. Ich würde erwarten, daß – wenn man diese Stabilisierung der Nachkristallisation zuschreibt – doch dieses Flächenintegral größer würde, weil bei 230° C die lokale Kristallisation sicher stärker ist als beispielsweise bei 190°.

Valk: Eine solche Kristallisation setzt natürlich auch während der Messung ein und wird vor allem – hier treffen wir das Kernproblem – von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig sein. Wenn Sie die Aufheizung so langsam durchführen, daß die Rekristallisation vergleichbar wird, dann bekommen Sie einen anderen Kurvenverlauf, als wenn Sie sehr schnell aufheizen.

Es ist sehr gut, daß Sie darauf hinweisen, denn man muß bei solchen Messungen auch immer wieder die Aufheizrate in Betracht ziehen, um hier richtig bewerten zu können. Das wird allerdings oft auch bei Angaben in der Literatur verschwiegen. Die Aufheizrate war in unserem Fall, wenn es Sie interessiert, 30° C pro Minute. Ich glaube, das stimmt doch, Herr Berndt?

Berndt: Bei Ihrer ersten Bemerkung haben Sie allerdings übersehen, daß bei 230° C Vorbehandlungstemperatur dieser endotherme Peak schon fast in die Schmelzkurve hineingerutscht war.

Die Aufheizrate betrug in unserem Fall 30° C pro Minute, und das ist sehr wesentlich, denn je rascher Sie aufheizen, umso deutlicher wird dieser endotherme Peak. Durch Verringerung der Aufheizrate können Sie auf 0° C pro Minute zurückextrapolieren, wo Sie praktisch keinen endothermen Peak beobachten können. Damit kommen Sie auch der absoluten Maschinentemperatur relativ näher. Wenn Sie sehr schnell aufheizen, wird das Signal von dem endothermen Peak etwas später registriert, und damit liegt er einige Grade über der Maschinentemperatur, was manchen Praktiker verwirrt.

Möth: Inwieweit lassen sich diese Forschungsergebnisse, die man bei der Fasererzeugung bezüglich Temperatur und Effekt beim Thermofixieren erzielt hat, auf die Endthermofixierung von texturierter Ware am Spannrahmen bezüglich Zeit, Temperatur und Effekt übertragen?

Valk: Dies ist ja die entscheidende Frage. Wenn wir das nicht könnten, wäre alle Mühe umsonst. Sie können diese Ergebnisse – und das haben wir an vielen Beispielen gezeigt – qualitativ vollkommen analog übertragen. Sie müssen dabei nur berücksichtigen, daß Sie beim Fixieren eines Gewebes ein anderes Gebilde vor sich haben als beim Fixieren eines Fadens, das heißt, es gehen durch die Gewebekonstruktion bedingte Kräfte ein. Die Materialkonstruktion beeinflusst auch den Wärmeübergang.

Entscheidend ist nicht eine Temperatur, die man irgendwo mißt, sondern der tatsächliche Wärmeübergang auf das Material. Dies ist bei einem Gewebe selbstverständlich anders, als wenn ich einen Einzel-faden durch ein Fixierrohr führe. Wir haben aber auch an Geweben solche Messungen im Spannrahmen durchgeführt und in vielen Fällen zur Optimierung von Fixierprozessen beitragen können.

Dabei tritt in diesem Zusammenhang immer wieder die Frage auf, wo man im Spannrahmen die Temperatur messen muß. Nach dem, was ich Ihnen vorhin über die Zeit, in der ein Fixierprozeß abgeschlossen ist, sagte, ist es wenig sinnvoll, die Temperaturverteilung über die Länge zu messen. Wenn ich aber an die Gleichmäßigkeit denke und an die unterschiedlichen Schrumpfkkräfte, die auftreten, dann ist es ganz klar, daß man unbedingt über die Breite messen muß.

Die Temperaturkonstanz über die Länge ist auf Grund der Kürze des Fixierprozesses nicht so dramatisch. Eine Temperaturschwankung über die Breite kann aber sehr schwerwiegende Folgen haben, wenn Sie an die unterschiedlichen Schrumpfkkräfte, die auftreten können, denken. Als Fehlerursache für Lauffalten, die auch mit in das Fehlerdiagramm eingeschlossen waren, konnten wir oft feststellen, daß in solchem Material die Aufheiztemperatur im Spannrahmen oder anschließend die Abkühltemperatur im Kühlaggregat oder auf irgendwelchen Walzen über die Breite schwankte. Das hat zur Folge, daß über die Breite hin eine unterschiedliche Schrumpfkraft wirksam wird. Beim Aufwickeln solcher Gewebe kann es dann zu Verziehungen und zu Faltenbildung kommen, die man nachher kaum wieder aus dem Material herausbringt.

Dr. Berndt ist gerade damit beschäftigt, die Überlagerung von Folgeprozessen und somit auch die Aufheiz- und Abkühlbedingungen genauer zu studieren. Hier stecken wir allerdings noch in den Anfängen. Sie können aber – wenn Sie sich vorstellen, daß Sie beim Fixieren bestimmte Zustände stabilisieren, das heißt bei zu schnellem Abkühlen instabile Zustände einfrieren, so daß das Material nachher beim Kochen zu sehr schrumpft – die Konsequenz ziehen, daß Sie mit Ihrer Abkühlgeschwindigkeit vorsichtig sein müssen, vor allem dort, wo in dem Material entscheidende Umwandlungen vor sich gehen. Das ist vor allem ungefähr bei 120, 130, 150° C. Wenn Sie durch diese Zonen im Spannrahmen zu rasch durchfahren, dann frieren Sie einen instabilen Zustand ein, und dies löst Ihnen nachher einen Schrumpfung aus.

Außer Aussagen über die Geschwindigkeit können Sie weitere Schlussfolgerungen ziehen, beispielsweise darüber, wo Sie ausnadeln müssen. Man sollte nicht irgendwo zwischen 200 und 20° C ausnadeln, sondern optimal dort, wo man wahrscheinlich auch mit der Abkühlgeschwindigkeit am vorsichtigsten sein muß, um dem Material die Möglichkeit zu geben, daß keine inneren Spannungen eingefroren werden. Inwieweit man ein Ausnadeln – beispielsweise zwischen 120 und 150° – gegenüber anderen textilen Eigenschaften vertreten kann, die von dem Produkt gefordert werden, ist hier eine zusätzliche Frage. Doch hier sind wir leider noch nicht sehr weit. Das Problem wird sicher auch zu lösen sein, wenn man mit anderen Eigenschaften in den Prozeß hineingeht. Davon sind wir ganz fest überzeugt.

Hennige: Wenn ein Textilveredlungsbetrieb Ihre Kurve einsetzen würde, um die Qualität zu steuern und um zu einheitlichen Verfahrenstechniken zu kommen, dann müßte er eigentlich von jeder Fasertypen, die er einsetzt, solche Spannungskurven aufstellen. Welchen Einfluß haben nun Titterschwankungen oder verschiedene Spinnpartien des Lieferanten auf diese Kurven?

Valk: Sie haben hier ganz recht, Sie müßten für jedes Material, das Sie einsetzen, solche Kurven aufnehmen. Ich bin allerdings von der Voraussetzung ausgegangen, daß man primär unbekanntes Material kontrollieren muß. Ich könnte mir aber vorstellen, daß – wenn Sie eine Standardtype auf ein optimales Rezept eingestellt haben – Sie sich dann mit wenigen Kontrollmessungen begnügen können und nicht jeden Tag neue Kurven herstellen müssen. Aber sicher passiert es auch Ihnen oft, daß Sie nach einem Standardrezept arbeiten, und plötzlich geht alles schief, weil Ihnen irgend jemand ein Material mit anderer Elementarfadenzahl, mit anderem Titer oder anderer Provenienz geliefert hat. Diese Faktoren können natürlich alle einen Einfluß haben.

Vielleicht können Sie, Herr Berndt, etwas zu unterschiedlichen Spinnpartien sagen.

Berndt: Selbstverständlich sind Schrumpfkraftunterschiede von Spinnpartie zu Spinnpartie möglich – das zeigten Kontrollmessungen, die wir in einem Texturierbetrieb ausführten. Wir sind dabei so vorgegangen, daß am laufenden Faden bei 200° C die Schrumpfkraft gemessen wurde. Dabei wurde festgestellt, daß Schrumpfkraftunterschiede von 10 bis 20 Prozent vorkommen können.

Valk: Sie müssen aber bedenken, daß es auch Fixierbereiche bzw. Spannungsbereiche gibt, in denen sich Schwankungen in der Spannung, die durch unterschiedlichen Schrumpfung verursacht werden, auf die Eigenschaften des Endprodukts weniger auswirken als in anderen Bereichen. Vielleicht kann man abpuffern, indem man die Spannung durch Breithalten oder Vorellung in einen Bereich legt, wo geringe Schwankungen sich nicht so häßlich auswirken. Das kann man sicher erreichen. Bei Schwankungen von ± 10 Prozent könnte da schon verhindert werden, daß eine Farbstreifigkeit ausgelöst wird. Sie konnten aus dem Diagramm ersehen, daß es Bereiche gibt, in denen sich die Farbstoffaufnahme durch gewisse Spannungsunterschiede enorm ändert, und andere Bereiche, in denen Unterschiede nicht so schlimm sind.

Berndt: Wir haben ja die Forderung gestellt, daß der Faserhersteller für seine Fasertypen einen Steckbrief liefert – z. B. die Schrumpfkraft über den gesamten Temperaturbereich bei verschiedenen Längenänderungen. Daß diese Diagramme der Textilveredler erstellt, bei dem täglich verschiedenste Fasern verschiedenster Provenienz anfallen, das muten wir dem Veredler wirklich nicht zu. Es würde sich bestimmt lohnen, für Typen, die über ein halbes Jahr oder länger laufen, einen Steckbrief aufzustellen, der dem Veredler mitgereicht wird.

Valk: Ein Schrumpfkraftdiagramm aufzunehmen geht so rasch wie beispielsweise eine Schmelzpunktmessung. Man könnte dann das Schrumpfkraftdiagramm auf einer Plakette jeder Fasertype mitgeben. Das

Schrumpfkraftdiagramm ist ein wunderschöner Fingerabdruck einer Fasertype, aus dem der Weiterverarbeiter eine Menge ersehen kann, vorausgesetzt, daß er so weit geschult ist, daß er das richtig interpretiert.

Wir müssen mit solchen neuen Entwicklungen zur Zeit natürlich auch noch vorsichtig sein, da diese sehr häufig falsch interpretiert werden. Auch wenn wir diese Erkenntnisse publizieren, möchte ich sehr bitten, daß niemand nun den Fehler machen soll, beispielsweise spezielle Daten, die für Djolen eine spezielle Type oder ganz bestimmte Texturtypen, die in meinem Vortrag angegeben waren, gelten, zahlenmäßig herauszunehmen und nun genau auf seinen Prozeß zu übertragen. Dies wäre sehr gefährlich.

Qualitative Informationen, die man braucht, um herauszufinden, wo man in den Prozeß eingreifen muß, die können Sie entnehmen. Wenn man aber für spezielle Prozesse die genauen Daten braucht, dann muß man diese Erkenntnisse an die jeweiligen betriebspezifischen Gegebenheiten anpassen. Aus der Praxis weiß jeder, daß die Maschinen verschieden konstruiert sind und daher auch verschieden laufen. Die Laufbedingungen sind immer wieder verschieden, und man kann nicht sagen, daß alle Maschinen gleich fahren. Das kann sehr oft der Veredler nicht selbst, sondern hier müssen wir Forscher mithelfen.

Möth: Löst die Erreichung einer gewissen Temperatur in einem Spannrahmen ganz plötzlich den Fixierprozeß im Stoff bzw. in der texturierten Faser aus, oder braucht man doch eine gewisse Zeit, damit dieser Thermofixierprozeß eintritt?

Valk: Der Thermofixierprozeß ist zeit- und temperaturabhängig. Hier gilt auch wieder, was ich schon vorhin erklärte, daß der Thermofixierprozeß auch schon bei niedrigen Temperaturen einsetzt, also bereits während der Aufheizzeit. Sie werden auch hier schon gewisse Materialveränderungen bekommen. Sie verändern ein Polyestermaterial schon im ersten Einfrierbereich, beispielsweise zwischen 70 und 90° C. Sie verändern es aber auch schon bei 120 oder 130° C und nicht erst, wenn Sie bei 190 bzw. 200° C angelangt sind. Ihre Frage ist also mit ja zu beantworten. Schon während des Aufheizens passiert etwas, abhängig von dem entsprechenden Temperaturbereich, den Sie gerade durchlaufen, und von der Geschwindigkeit. Wenn Sie schnell aufheizen, wird die Hauptreaktion dann ablaufen, wenn Sie 200° C bzw. die Endtemperatur erreicht haben.

Albrecht: Dieser Vortrag hat uns gerade gezeigt, welche Wege wir noch in der verfahrenstechnischen Forschung zu begehen haben. Wir können Herrn Professor Valk nur danken, daß er dieses aufwendige Thema, das vor allem deshalb sehr schwierig ist, weil es eine koordinierende Funktion zu erfüllen hat, in seinem Institut aufgegriffen hat.

Moderne Mittel und Methoden zum Schlichten von Chemiefasern

Podiumsgespräch

Moderne Mittel und Methoden zum Schlichten von Chemiefasern

Referent: Dr. Hans Wolf, Ludwigshafen

Polyvinylalkohole

Referent: Textilng. Hellmut Jalke, Wiesbaden

Stärkeschlichten

Referent: Ing. Louis Frits Johan Gaster, Foxhol

Schlichtmaschinen

Referent: Anton von Kannen, Mönchengladbach

Einleitend brachte Herr Dr. Wolf als Diskussionsgrundlage das anschließende Referat:

Die lange und leider zu Unrecht vernachlässigte Schlichtetechnologie hat in den letzten zehn Jahren einerseits durch das rapide Vordringen der Chemie- und Synthesefasern und andererseits durch den ständig wachsenden Leistungszwang in der Textilindustrie kräftige Impulse erhalten. Daß einer sachgemäßen Schlichtung im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Weberei eine große **Bedeutung** beizumessen ist, wird von keinem Fachmann bezweifelt. Wie groß diese Bedeutung aber sein kann, wird am Modell einer Polyester/Baumwolle verarbeitenden Weberei in einer orientierenden quantitativen Leistungs- und Kostenanalyse dargelegt.

Unerläßliche Voraussetzungen zur Erzielung optimaler Schlichteffekte sind eine profunde Kenntnis und eine sorgfältige Auswahl der verfügbaren Mittel und Methoden.

Eine systematische Klassifizierung der **Schlichtemittel** nach ihrer chemischen Natur macht die verwirrende Mannigfaltigkeit der angebotenen Produkte transparent und erleichtert die erforderliche Selektion nach Art und Menge. Die wichtigsten Stoffklassen der Schlichtemittel werden zur Systematik der Fasermaterialien in Beziehung gebracht, wodurch sich eine faserspezifische Zuordnung der jeweils am besten geeigneten Schlichtemittel ergibt. Nach der Stoffauswahl hat die Abstimmung der Einsatzmengen und -proportionen zu erfolgen, die letztlich im Schlichterezept ihren Ausdruck findet.

Einige wichtige Aspekte der heute üblichen **Methoden** zur Schlichtemittelapplikation werden angeschnitten, wobei die Zubereitung der Schlichteflotten, das eigentliche Aufbringen des Schlichtemittels im Trog und die Trocknungstechnik Beachtung verdienen.

Das Referat soll hauptsächlich Anregungen für das nachfolgende Podiumsgespräch vermitteln.

Lange Zeit und völlig zu Unrecht wurde die Schlichtetechnologie arg vernachlässigt. Noch vor kurzem wurden zum Teil exotische Schlichterezepte von Vorwerksmeistern erstellt und als Privatgeheimnis ängstlich gehütet. Inzwischen haben sich in der Textilindustrie Dinge ereignet, die es unumgänglich notwendig machten, die Schlichtetechnik aus dem Entwicklungsstadium der Alchimie und der Handwerkskunst heraus einer exakten, wissenschaftlich fundierten Methodik zuzuführen.

Es waren vor allem zwei Entwicklungen, die hierzu maßgebend beigetragen haben:

1. das rasche **Vordringen der Chemiefasern**, die mit den klassischen Schlichtemitteln und -methoden aus physikalisch-chemischen Gründen nicht mehr zufriedenstellend zu schlichten sind, und
2. eine beachtliche **Leistungssteigerung der Webstühle**, die keineswegs abgeschlossen, sondern erst richtig in Fluß gekommen ist.

Einige Stichworte sollen das erläutern:

- Steigerung der Tourenzahl konventioneller Webstühle auf 250 Schuß pro Minute.

Die Entschlichtung in der Textilveredlung

Referent: Dr. Friedrich Thater, Windelsbleiche

Die großtechnische Schlichterei

Referent: Ing. Hans-Roderich Wiehe, Dormagen

Die wissenschaftliche Grundlage der Entschlichtung

Referent: Dr. Otto Klemm, Basel

Die Chemiefaserindustrie

Diskussionsleiter: Dr. Eberhard Kratzsch, Wuppertal

The long and wrongly neglected sizing technology received strong impulses during the last decade; for one thing because of the rapidly growing demand for chemical and synthetic fibres and for another because of the steadily increasing demand for greater efficiency in the textile industry. No expert will doubt, that good sizing is of utmost importance for efficient weaving. How important it is, is shown on a model of a polyester/cotton weaving plant in a quantitative analysis of efficiency and cost.

What is absolutely required in order to achieve optimum sizing effects is a profound knowledge and careful selection of the available means and methods.

A systematic classification of the sizing agents according to their chemical nature enables one to see clear in the puzzling variety of products offered and facilitates the necessary selection of types and quantities. The major classes of sizing agents are correlated with the system of fibres, so that for each fibre the best suited sizing agent can be provided. After the material has been selected, quantities and proportions must be adapted which are then laid down in the sizing recipe.

Some important aspects of the methods of application of sizing agents will be touched here, of which especially the preparation of sizing liquors, the actual application of the agents in the trough and the dyeing techniques deserve attention.

Above all, this paper is meant to provide incentives for the subsequent discussion.

- **Höchste Schußeintragungsgeschwindigkeiten** bei schützenlosen Webmaschinen.
- **Aufkommen von Luft- und Wasserdüsenwebstühlen** mit bis zu 450 Schuß pro Minute usw.

Es leuchtet ein, daß unter diesen Umständen an die mechanische Beanspruchbarkeit von Kettgarnen erhöhte, ja neuartige Anforderungen gestellt werden, die der Schlichtetechnik das Letzte abverlangen, in Einzelfällen sogar mehr, als sie bislang zu leisten vermag.

Man ist sich heute in Fachkreisen darüber im klaren, daß der Schlichterei für die Leistungsfähigkeit der Weberei eine außerordentliche Bedeutung beigemessen werden muß. Jedoch sollte man sich nicht mit dieser allgemeinen und qualitativen Feststellung begnügen, sondern tatsächlich einmal die präzisere und quantitative Frage beleuchten: **Wie groß ist denn eigentlich die Bedeutung einer optimalen Schlichterei für einen bestimmten Betrieb?**

Um an einem konkreten Zahlenbeispiel einmal die enorme kalkulatorische Auswirkung einer Schlichteoptimierung sichtbar zu machen, soll im folgenden ein grobes **Kalkulationsmodell** entworfen werden:

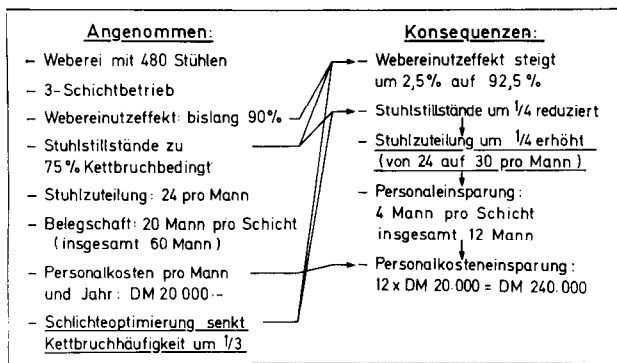


Abb. 1: Zur Kostenwirkung der Schlichteoptimierung

Angenommen, wir haben es mit einer Weberei mit 480 Webstühlen zu tun, die im Dreischichtbetrieb mit einem Nutzeffekt von 90% arbeitet. Die Stuhlstillstände seien zu 75% kettbruchbedingt. Die Stuhlzuteilung läge bei 24 Stühlen pro Weber – folglich wäre die Webereibelegschaft pro Schicht 20 Mann, insgesamt also 60 Mann, stark. Die Personalkosten pro Mann und Jahr betrügen DM 20.000,-.

Nun nehmen wir an, daß es durch eine Optimierung der Schlichterei gelänge, die Kettbruchhäufigkeit um 1/3 zu senken, so folgte daraus eine Steigerung des Webereिनutzeffektes um 2,5%, nämlich von 90 auf 92,5%. Die Stuhlstillstände würden um 1/4 reduziert. Dadurch wiederum würde es möglich, die Stuhlzuteilung um 1/4, also von 24 Stühlen auf 30 Stühle pro Mann, zu erhöhen. Die daraus resultierende Personaleinsparung betrüge 4 Mann pro Schicht, also insgesamt 12 Mann. Dies bedeutete eine Personalkosteneinsparung von 12 mal 20.000 DM, somit 240.000 DM.

Zu genau derselben Zahl kommt man übrigens auch mit einer sehr viel einfacheren und anschaulicheren Faustformel, die besagt, daß 1% Webereिनutzeffektsteigerung pro Stuhl und Tag 1 DM einbringt (Abb. 2).

$$1\% \text{ Nutzeffekt} = \frac{1,- \text{ DM}}{1 \text{ Webstuhl} \times 1 \text{ Arbeitstag}}$$

Abb. 2: Formel zur Kostenwirkung des Webereिनutzeffektes

Bei 2,5% Nutzeffektsteigerung auf 480 Stühle und in 200 Tagen kommt man demnach ebenfalls auf DM 240.000 pro Jahr. Dabei sind nun Einsparungen durch verminderte Putzkosten und reduzierte Ausnahkosen sowie der Gewinn durch Erhöhung der Ausbeute von Geweben erster Qualität noch gar nicht berücksichtigt. Das Beispiel lehrt, daß sich ein gewisser Mehraufwand zur Verbesserung der Schlichterei als eine ganz hervorragende Investition erweisen kann.

Wenn man sich aber einmal über die beträchtlichen Folgen einer gelungenen Schlichteoptimierung einen quantitativen Begriff verschafft hat, dann drängt sich als nächste Frage auf: Wie sind solche Effekte zu erzielen?

Unerläßliche Voraussetzungen zur Erzielung optimaler Schlichteffekte sind:

- a) eine möglichst profunde Kenntnis der chemischen Natur und der physikalischen Eigenschaften der verfügbaren Mittel sowie
- b) der Einsatz moderner Applikationsmethoden.

Angesichts der verwirrenden Fülle der angebotenen Schlichtemittel ist es für den Webereileiter jedoch außerordentlich schwierig, das für seine Zwecke am besten geeignete auszuwählen. Ein systematischer Überblick über die chemische Natur der wichtigsten Schlichtemittel erleichtert ihm aber die Auswahl ganz wesentlich (Abb. 3).

Sämtliche Schlichtemittel – Schlichtehilfsmittel sollen hier nicht behandelt werden – lassen sich nämlich in zwei große Hauptgruppen einteilen. Die eine Gruppe sind die makromolekularen Naturstoffe und ihre Abkömmlinge, mit den Stärkeprodukten und den Zellulosederivaten als wichtigsten Vertre-

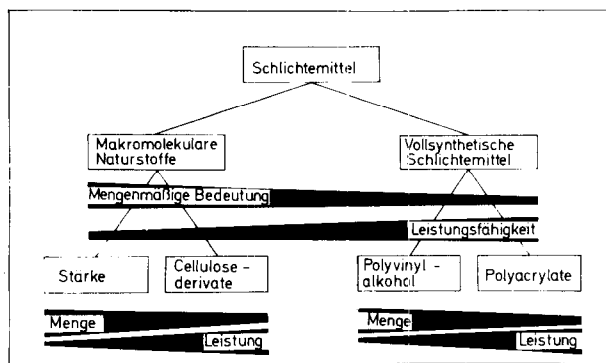


Abb. 3: Systematik der Schlichtemittel

tern, die zweite Gruppe sind die der Retorte des Kunststoffchemikers entstammenden vollsynthetischen Schlichtemittel, deren wichtigste Vertreter die Polyvinylalkohole und die Polyacrylate sind.

Wenn es dem Praktiker gelungen ist, die angebotenen Schlichtemittel in dieses System einzuordnen, so verfügt er nicht nur über eine chemische Klassifizierung, sondern er kann sich auch bereits ein Bild über die mit der Chemie in engstem ursächlichem Zusammenhang stehende Eigenschaft und Leistungsfähigkeit der betreffenden Stoffklasse machen. In dieser Systempyramide sind nämlich die einzelnen Schlichtemittelklassen so angeordnet, daß ihre anwendungstechnische Qualität und Leistungsfähigkeit von links nach rechts zunimmt. Übrigens verhält sich ihre mengenmäßige Bedeutung umgekehrt. Sie nimmt von links nach rechts ab.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß sich die Qualitäten von Schlichtemitteln ein und derselben Stoffklasse unterscheiden, sondern höchstens graduell voneinander unterscheiden. Am Beispiel der wichtigsten Schlichteklasse, der Stärkeprodukte, bedeutet das, daß sich die Leistungsfähigkeit einer nativen Kartoffelstärke nur graduell von einer modifizierten Stärke unterscheidet.

Hinsichtlich ihrer schlichtetechnischen Leistungsfähigkeit werden die Stärkeprodukte von den Zellulosederivaten übertroffen, wengleich der Abstand zwischen beiden Stoffklassen nicht allzu groß ist. Auf Grund der sehr ähnlichen Chemie der Makromoleküle von Stärke und Zellulose ist dies auch nicht zu erwarten.

Dagegen ist der Qualitätssprung zwischen Zelluloseabkömmlingen und Polyvinylalkohol recht erheblich. Die Polyacrylate schließlich bilden sicherlich die Leistungsspitze, was mit der großen Variabilität und Anpassungsfähigkeit der Polyacrylatchemie zusammenhängt. Eine solche Systematisierung trägt sicher wesentlich dazu bei, die ungeheure Mannigfaltigkeit der Schlichtemittel transparent zu machen.

Nun wird natürlich jedes Schlichteproblem von der Natur des Fasersubstrats her bestimmt. Deshalb soll hier auch ein grober, wenn auch unvollständiger Entwurf einer Systematik derjenigen Chemiefasern und -garne versucht werden, die heute als Kettmaterial hauptsächlich verarbeitet werden (Abb. 4).

Stapelfasergarne	Naturstoffschlichten		Synthetische Schlichten	
	Stärken	CMC	Polyvinylalkohol	Polyacrylate
Zellwolle/Polynosic	+	++	+	+
Polyester/Cellulose	++	+	+	+
Polyacrylnitril 100%	++	+	+	+
Endlosfäden				
Viskosereyon			+	++
Acetat/ Triacetat				++
Polyamid			+	++
Polyester				++

Abb. 4: Zuordnung von Schlichtemitteln zu Fasersubstraten

Die Tabelle soll eine Übersicht geben, welche Schlichtemittelklasse für welche Fasersubstrate heute zur Anwendung kommt. Zwischen Stapelfasergarnen und Endlosfäden muß natürlich streng unterschieden werden. Zellwolle und Polynosics kann man prinzipiell mit jeder einzelnen der vier Schlichteklassen schlichten; die Effekte sind allerdings unterschiedlich. In Mitteleuropa dürfte die Carboxymethylzellulose die wichtigste Zellwollschlichte sein.

Bei Polyester/Zellulosemischgarnen können ebenfalls alle vier Schlichteklassen angetroffen werden, jedoch wird hier in der Regel ein Vertreter der Naturstoffschlichten mit einer synthetischen Schlichte kombiniert angewandt. Dabei hat die Naturstoffschlichte die Aufgabe, die für die Garnbeschwerung nötige Füllstoffmasse zu liefern. Den synthetischen Schlichten fällt dagegen die Funktion der Klebkraft vermittelnden Wirkkomponente zu.

Polyacrylnitrilgarne werden im Prinzip ebenso geschlichtet wie Polyester/Zellulosemischgarne.

Als Schlichtemittel für Endlosfäden werden Naturstoffschlichten kaum mehr angetroffen. Auch Polyvinylalkohol wird nur vereinzelt zum Schlichten von Viskosereyon und Polyamidfäden verwendet. Die Fadenschlichterei ist somit zumindest in Europa eine Domäne der Polyacrylatschlichten.

Ist man sich also grundsätzlich darüber im klaren, welche Schlichtemittel für welche Kettmaterialien in die engere Wahl kommen, so muß nun die Abstimmung der Einsatzmengen und -proportionen erfolgen, die letztlich im Schlichterezept ihren Ausdruck findet.

Freilich gibt es für die meisten Kettmaterialien erprobte Schlichterezepte. Eine artikelspezifische Schlichterezeptoptimierung bleibt jedoch die Aufgabe eines sorgfältigen Webereimanagements. Sie ist sicher nicht durch einen Einzelversuch realisierbar, sondern nur nach der Methode der sukzessiven Approximation in konsequenten und präzise ausgewerteten Versuchsreihen zu verwirklichen. Wer sich dafür nicht die Zeit nimmt, verzichtet darauf, in der Weberei Erstklassiges zu leisten.

Das beste Schlichterezept nützt jedoch wenig, wenn nicht durch eine ausgereifte Applikationstechnik dafür gesorgt wird, daß die Schlichtemittel in der richtigen Menge und möglichst gleichmäßig auf das Kettgarn gebracht werden. Dies beginnt in der Schlichtekocherei, wo die Ingredienzen des Schlichterezepts abgewogen oder abgemessen und in wäßrige Zubereitungen definierter Konzentration, Viskosität und Temperatur übergeführt werden. Je einfacher ein Schlichterezept, umso einfacher die Zubereitung und umso geringer die Fehlerquellen. Der zuverlässigste Mann ist am Schlichtekocher gerade noch gut genug.

Jedes Schlichtemittel verlangt andere Zubereitungsbedingungen. Während zur Herstellung einer Schlichteflotte für Endlosfäden ein beheizbares Gefäß mit Rührwerk zum Einrühren der wasserlöslichen synthetischen Schlichten völlig ausreicht, benötigt man für Schlichtefлотten, die zum Beispiel native Stärken enthalten, Kochaggregate der verschiedensten Konstruktion. Die Entwicklung ging hier vom einfachen offenen Kocher über den Druckkocher zum raffinierten Turbokocher. Der neueste Trend geht in der Schlichtekocherei auf eine Vollautomation hinaus: Nicht nur bei Seidenwebereien, sondern auch in Baumwollbetrieben existieren bereits vollautomatische Kochanlagen, die auf Knopfdruck definierte Schlichtefлотten liefern. Solche Anlagen sind nicht nur zuverlässiger als jeder Schlichtekocher, sondern sie sind auch durch Personalkostenersparung recht rasch zu amortisieren.

Das eigentliche Aufbringen der Schlichte geschieht im Schlichtetrog. Hier wird festgelegt, welche Schlichtemittelmengen auf den Faden kommt.

Es sei in diesem Zusammenhang nur auf eine Entwicklungstendenz hingewiesen, die auf die sogenannte Einzelfadenschlichtung abzielt. Ausgelöst wurde dieser Trend von den Erfordernissen beim Schlichten ungedrehter Synthesefäden. Aber auch in der Fasergarnschlichterei kommen Maschinen mit mehreren Trögen – Maschinen, bei denen mit größeren Fadenabständen gearbeitet wird – immer mehr auf. Der Sinn und Zweck eines solchen, teilweise erheblichen maschinellen Aufwands ist eine möglichst getrennte Schlichtung und Trocknung des Einzelfadens. Dadurch wird das Verkleben mit den

Nachbarfäden und die Zerstörung des Schlichteffekts durch das Wiederaufreißen im Teilfeld weitgehend vermieden.

Im Zuge der Entwicklung der Trocknungstechnik wurde der Lufttrockner inzwischen von dem viel leistungsfähigeren und wirtschaftlicheren Zylindertrockner fast völlig abgelöst. Bemerkenswert ist, daß der neueste Trend zur Einzelfadenschlichtung kombinierte Trocknungssysteme, bestehend aus Infrarot-Vortrocknern und Zylindertrocknern, ins Gespräch gebracht hat. Spekulationen über das Für und Wider verschiedener Trocknersysteme sind auch heute noch Gegenstand vieler Expertendiskussionen. Es wäre an der Zeit, auch auf diesem Gebiet endlich den Übergang von der spekulativ theoretisierenden zur wissenschaftlich exakt messenden und beurteilenden Phase zu vollziehen.

Die außerordentlich komplexe Thematik der gesamten Schlichtetechnologie konnte und sollte im vorliegenden Referat natürlich nicht annähernd erschöpfend behandelt werden. Vielmehr sollten diese Ausführungen nur dem Zwecke dienen, das Gebiet zu umreißen und Ansatzpunkte für eine weitere Diskussion zu bieten.

Diskussion

Kratzsch: Herr Dr. Wolf, mir ist in Ihrem Vortrag aufgefallen, daß wir anscheinend doch völlig falsch rückschließen: Wenn ich mich an das dritte Bild erinnere, dann steht doch die Leistungsfähigkeit einer Schlichte mit ihrem mengenmäßigen Einsatz geradezu im umgekehrten Verhältnis. Das heißt also, daß die besonders leistungsfähigen Dinge am wenigsten eingesetzt werden. Oder interpretiere ich das falsch?

Wolf: Natürlich werden Schlichtemittel nicht nur nach dem Aspekt der Leistungsfähigkeit, sondern auch nach dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit ausgewählt. Es ist ganz klar, daß wir für ein schlichtetechnisches Problem, das wir mit herkömmlichen, billigen Produkten zur Zufriedenheit des Webers und Ausrüsters lösen können, keine Hochleistungsschlichte einsetzen werden. Man wird ja auch sicherlich nicht zum Einkaufsbummel mit einem Rennwagen fahren und andererseits zu einem Grand-Prix-Rennen mit einem VW-Käfer antreten. Man wird also das verwenden, was man für notwendig hält und was wirtschaftlich sinnvoll ist.

Kratzsch: Ich weiß nur nicht, wo Sie Ihre Schlichte einreihen – unter den Volkswagen oder unter den Rennwagen. Sie haben aber vorhin auf die Möglichkeit, Acrylatschlichten überall einsetzen zu können, insbesondere bei der Fadenschlichtung, hingewiesen. Können Sie das noch untermauern? Acrylate sind ja Ihre Schlichten, und was können Sie darüber besonders herausstellen?

Wolf: Wir können in einem sehr breiten Spektrum von Anwendungen mit Polyacrylatschlichten eine Leistungssteigerung erzielen. Natürlich ist die Anwendung von Fall zu Fall sehr unterschiedlich. In dem einen Fall – beispielsweise bei einer Baumwolle- oder einer Polyester/Baumwolle-Schlichtung – werden wir ein Polyacrylat, kombiniert mit einer Naturstoffschlichte, einsetzen – aus technischen, aber in allererster Linie aus wirtschaftlichen Gründen. Bei den Polyesterfäden verbietet sich ein derartig kombinierter Einsatz, insbesondere wenn es beispielsweise zu so schwierigen Problemen kommt, wie sie beim Schlichten von Polyesterfäden auftreten. Hier ist ein Gebiet, das mit Acrylatschlichten allein angegangen wird und angegangen werden muß, weil sich sicherlich im Moment keine andere Lösung anbietet.

Kratzsch: Herr Jalke, wo glauben Sie, daß das Hauptgewicht Ihrer Polyvinylalkoholschlichten liegt?

Jalke: Vinylalkohole werden hauptsächlich im Stapelfasergebiet eingesetzt, was ja auch die Tabelle von Herrn Dr. Wolf eindeutig gezeigt hat. Man kann sie allein oder in Kombination mit Naturstoffen verwenden. Auf dem Endlosgebiet konnten wir feststellen, daß sie sich vor allem für Viskosereyon sehr gut eignen. Die Polyvinylalkohole bilden einen trockenen Film, das heißt, sie schmierern nicht im Riet ab, wie das andere Stoffe tun, was ein wesentlicher Vorteil ist. Außerdem kann man sie für Polyesterfasern mit Acrylaten kombinieren, doch stehen auch hier – wie Herr Dr. Wolf ganz richtig sagte – die Acrylate absolut im Vordergrund.

Kratzsch: Nachdem nun zwei Synthesemittelhersteller ihre Meinung geäußert haben, drängt sich einfach die Frage an Sie, Herr Gaster, auf: Wie steht es eigentlich in diesem Dualismus der modernen synthetischen Schlichtemittel und der Stärke mit der Stärke? Hat die Stärkeschlichte eigentlich eine Zukunft?

Gaster: Ja, das glaube ich doch, weil die vollsynthetischen Schlichten auf Grund ihrer niedrigen Viskosität bei gesponnenen Garnen zu Schwierigkeiten in der Verarbeitung führen. Die außenstehenden Einzelfasern in den gesponnenen Garnen werden mit diesen Schlichten zu wenig verklebt. Die Schlichte dringt zwar in den Faden ein, bildet aber an der Außenseite der Garne zu wenig Schutz. Man braucht daher die Stärkeschlichten als eine Art Fundament, auf dem sich die synthetische Schlichte absetzen kann und voll zur Wirkung kommt. Natürlich sind die hierfür zu verwendenden Stärkeschlichten speziell modifiziert, so daß sie für synthetische Garne geeignet sind; beispielsweise zeigen sie eine antistatische Wirkung usw.

Jalke: Ich möchte dazu nur ergänzen, daß ich nicht ganz Ihrer Meinung bin, daß man die synthetischen Schlichtemittel nicht allein einsetzen kann. Es spielen hier vor allem die wirtschaftlichen Aspekte die Hauptrolle, warum man bei Stapelfasergarnen die Kombination einer modifizierten Stärke mit einem Acrylat oder einem Polyvinylalkohol bevorzugt. Eben um einen Füllstoff zu haben und dann das gute filmbildende Vermögen der synthetischen Schlichten ausnützen zu können! Dazu kommt noch, daß – wenn ich eine im Wasserbad auswaschbare Schlichte haben möchte – sich natürlich eine Kombination aus einem Zelluloseäther und einem Polyvinylalkohol oder Acrylat anbietet, wodurch enorme Vorteile im Hinblick auf die Ausrüstung gegeben werden.

Kratzsch: Bevor wir zu den Schlichtemaschinen kommen, möchte ich doch dem Schlichter selbst die Möglichkeit geben, ein paar Worte zu den Schlichten zu sagen, die Sie, meine Herren, einzeln noch einmal mit ihren starken Seiten angeboten haben. Der Schlichter hat nun gehört, was ihm Hervorragendes angeboten wird, und ich möchte ihn bitten, doch auch die Mängel der Schlichten aufzuzeigen.

Wiehe: Die Schlichtung von ungedrehtem Material ist heute, glaube ich, das eigentliche und einzige Problem. Wir sind der Meinung, daß man gerade beim Schlichten von ungedrehtem Polyester ganz spezielle Eigenschaften dieser Schlichten fordern muß. In erster Linie wünschen wir Produkte in die Hand zu bekommen, die neben einer guten Adhäsion und Kohäsion eine geringe Druckplastizität und eine geringe Hygroskopizität aufweisen. Das ist beim Schlichten von Endlosketten, insbesondere von Polyester, eine Voraussetzung, um zum Erfolg zu kommen.

Kratzsch: Ich werde Ihre Stichworte selbstverständlich gern noch an die Kollegen zu meiner Linken weitergeben, möchte aber nun Herrn von Kannen einmal zu Wort kommen lassen. Wir haben gehört, wie hervorragend die Schlichteprodukte sind und welche Wünsche der Schlichter selbst hat. Nun möchte ich den Schlichtemaschinenhersteller fragen: Was können Sie noch dazu beitragen, und – etwas provokatorisch mit hineingeflochten, vor allem gegenüber der großen japanischen Konkurrenz, die Sie sicherlich nicht zu fürchten haben – was tut die europäische Industrie in dieser Richtung?

Von Kannen: Darf ich zunächst einmal an das, was wir von den Schlichtemittelherstellern gehört haben, anknüpfen und einen kleinen Einwand machen? Wir sehen ja in der Praxis recht häufig, welche Produkte – ich will hier keinen Namen nennen – tatsächlich angewendet werden. Speziell für gesponnene Garne aus Stapelfasern herrscht zur Zeit ein gewisser Konkurrenzkampf zwischen den synthetischen Schlichteprodukten und den sogenannten reinen bzw. den modifizierten Naturprodukten, wie den modifizierten Stärken oder Stärkeäthern.

Ich glaube, daß die Auswahl der Schlichteprodukte heute in der Praxis doch primär nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten erfolgen muß, denn wenn man bedenkt, wie sehr Webereierzeugnisse unter Preisdruck stehen, dann ist es verständlich, daß jeder an einem Schlichterezept herumfeilt, um möglichst noch ein paar Pfennige einzusparen; trotzdem muß man bei der Auswahl der Produkte sehr kritisch sein.

Auf der anderen Seite wird das Produkt aber auch nach den Wünschen der Ausrüster ausgewählt, vor allem in den nicht

vollstufigen Textilbetrieben macht der Ausrüster dem Weber – sprich Schlichter – gewisse Auflagen, wie die Ketten geschlichtet sein sollen. Dabei unterscheidet man:

- wasserlösliche Schlichteprodukte, zu denen wir pauschal alle synthetischen Produkte rechnen können, und
- wasserunlösliche Schlichteprodukte, wobei allerdings die Hersteller von Stärkeäthern den Anspruch erheben, durchaus Produkte liefern zu können, die, was die Auswaschbarkeit betrifft, den vollsynthetischen Produkten gleichkommen. Sie beklagen sich nur darüber, daß man mit der Jod-Jodkalium-Reaktion auch noch Spuren von Stärke auf dem Faden zuverlässig nachweisen kann, während ein solcher Nachweis für andere synthetische Produkte oder auch Zelluloseprodukte, wie Carboxymethylzellulosen, nicht so leicht erfolgen kann.

Das als Ergänzung zu den Ausführungen der Repräsentanten der Schlichtemittelhersteller.

Was nun den Schlichtmaschinenhersteller selbst betrifft, so ist er in der etwas tristen Lage, so ziemlich für alles verantwortlich gemacht zu werden, was in der Praxis schiefgeht. Da dies aber für die Herren von der anderen Fakultät auch zutrifft, so scheint es, daß der, der gerade verfügbar ist, zunächst mit allem belastet wird, was an Pannen in der Praxis passiert.

Zunächst möchte ich im Namen aller Maschinenhersteller um etwas Verständnis bitten, daß unserem Bestreben nach Perfektion gewisse Grenzen gesetzt sind. Selbstverständlich kann der Maschinenhersteller eine Anlage liefern, die zunächst alle Voraussetzungen, einen wiederholbaren Schlichteprozess damit auszuführen, mitbringt. Im Laufe der Zeit erlahmt aber das Interesse an dieser neuen Anlage. Konkret gesprochen möchten wir, daß die von uns gelieferten Maschinen eine Wartung erhalten, wie sie bei einem Fahrzeug üblich ist. Wir alle akzeptieren, daß man nach 20.000 oder 40.000 km die Reifen wechseln muß, wogegen man von einer Schlichtmaschine verlangt, daß darauf unter Umständen Millionen Meter geschlichtet werden können, ohne daß man auch nur daran denkt, die Maschine möglichst im optimalen Zustand zu erhalten.

Kratzsch: Ich möchte nun doch noch meine ergänzende Frage wiederholen: Was beabsichtigt die europäische Schlichtmaschinenindustrie gegenüber ihrer japanischen Konkurrenz zu tun? Sicherlich haben Sie völlig recht, wenn Sie sagen, wir müssen unsere Schlichtmaschinen nach einigen zigtausend Kilometern auch pflegen. Wenn Sie daher bitte einmal die Zukunftspläne der Schlichtmaschinenhersteller als erstes beantworten und dann noch auf das Problem der Wartung eingehen wollen. Wie würde sich eine Maschinenfabrik wie die Ihre eine Optimierung auf diesem Gebiet vorstellen – heißt das eine intensivere Pflege durch den Betrieb, der die Maschine betreibt? Oder würden Sie ihrerseits irgendwelche Unterstützungen leisten?

Von Kannen: Wenn Sie einen Vergleich zwischen europäischen Maschinenausführungen oder europäischen Verfahren und japanischen Verfahren ziehen wollen, dann muß ich zunächst sagen, daß diese Trennung im Prinzip falsch ist, denn alle Verfahren werden grundsätzlich hier wie dort angewandt, das heißt, es werden überall entsprechende Maschinen hergestellt. Ich spreche hier nicht nur für unser Haus, sondern grundsätzlich für alle Maschinenhersteller. In bezug auf die Verfahren, die von diesen Maschinen gewährleistet werden, da geht es doch „quer durch den Schrebergarten“, wie wir sagen.

Ich glaube, wenn ich Sie richtig verstehe, daß Sie unter japanischen Verfahren oder japanischen Maschinen das sogenannte Einzelfadenschichten meinen, das speziell für endlose Filamentfäden angewendet wird für gesponnene Garne ist dieses Verfahren in Japan früher eingesetzt worden, was auch erklärt, warum die japanischen Schlichtemaschinenhersteller diese Verfahren früher in die europäische Textilindustrie eingeführt haben.

Früher wurde in Japan beispielsweise das Schlichten von Zettelbäumen praktiziert. Dabei wird jeder Zettelbaum für sich geschlichtet, und anschließend werden diese geschlichteten Zettelbäume auf der Assemblieranlage zu entsprechenden Webketten zusammengefaßt. Daraus möchte ich ableiten, daß es sich bei der Anwendung des sogenannten Einzel-

schlichteverfahrens – beispielsweise ab dem Spulengatter, wo praktisch eine Zettelmaschine zur Schlichtmaschine erweitert wurde – streng genommen um keine Erfindung eines neuen Verfahrens, sondern nur um die analoge Fortsetzung eines Verfahrens, das für eine andere Art von gesponnenen Garnen schon sehr frühzeitig angewendet wurde, handelt. Wenn wir den Vergleich ziehen zwischen dem, was in Japan früher gemacht wurde, und dem, was in Europa schon sehr frühzeitig gemacht wurde – nämlich von vornherein eine Kette aus gesponnenem Garn von mehreren Zettelbäumen gleichzeitig zu schlichten, dann müssen wir feststellen, daß das, was die Japaner früher gemacht haben, im Vergleich zu dem, was in Europa gemacht wurde, rückschrittlich war.

Heute bestehen in der ganzen Welt drei verschiedene Schlichteverfahren nebeneinander, die aber auch ihre Berechtigung haben. Beispielsweise ist es unumgänglich, wenn es sich um sogenannte Zerost- oder Producterwistverfahren – wie immer man es nennt – handelt, einen Einzelfaden ab Gatter oder Zettelbaum einzeln zu schlichten und dann die geschlichteten Zettelbäume zu assemblieren.

Ich würde aber sagen – und damit möchte ich auf den Trend im Maschinenbau zu sprechen kommen –, daß wir ein solches Verfahren als nicht sehr wirtschaftlich bezeichnen müssen und auf jeden Fall – und das gilt für alle Maschinenfabriken – dahin kommen wollen, nicht erst einzelne geschlichtete Zettelbäume herzustellen, sondern daß man den Zettelprozeß wie bisher zuerst durchführt und anschließend die Kette in der Gesamtfadenzahl gleich auf dem Webbaum schlichtet. Dieses Bestreben der Maschinenbauindustrie wird in Kürze, sei es durch den Einsatz von Lufttrocknern oder von Infrarottrocknern, Erfolge auf breiterer Basis erzielen, so daß hier mit einem Wechsel in der vorherrschenden Meinung zu rechnen ist.

Kratzsch: Zu der Wirtschaftlichkeit hätte ich gerne noch etwas mehr gehört, denn ich glaube, daß man daran ganz allgemein interessiert ist. Zum anderen – gehe ich in der Annahme recht, daß Sie die Zettelbäume assemblieren wollen und dann den Kettbaum schlichten?

Von Kannen: Nein, da haben Sie mich falsch verstanden. Wenn wir uns vereinfacht vorstellen, daß man tausend Fäden von ungedrehtem Material von einem Gatter abzieht, dann hat man in der Kette, wenn sie den Schlichtetrog verläßt, nicht mehr tausend Fäden, sondern tausend Fäden mal sovielen Kapillaren, wie jeder Faden Einzelkapillaren besitzt, nebeneinanderliegen, was wie eine Folie aussieht. Nun stehen wir vor der schwierigen Aufgabe, aus diesen beispielsweise 25.000 Kapillaren wieder tausend Fäden zu machen, indem wir sie entsprechend teilen.

Schließlich verlangen wir von der Schlichte etwas, was uns die Chemiker leider bis heute noch nicht beschert haben, nämlich, daß die Schlichte genau weiß, welche Kapillaren zu welchem Faden gehören, und nur diese zusammenklebt, nicht aber die Kapillaren der Nachbarfäden. Das geht leider nicht, und darum müssen wir zunächst einmal so schlichten, daß die einzelnen Fäden mit den jeweils 25 Kapillaren in einem gewissen Abstand voneinander durch die Maschinen geführt und wieder auf einen Zettelbaum gewickelt werden. Man könnte den auch Teilkettbaum nennen. Vier oder fünf dieser geschlichteten Teilkettbäume werden anschließend in einem zusätzlichen Prozeß in eine Assemblieranlage gelegt und dann auf Webketten zusammengefaßt.

Das ist also das Verfahren, das heute international als „Zetelschlichten“ bezeichnet wird, im Gegensatz zu dem anderen Verfahren, bei dem man vier oder fünf ungeschlichtete Zettelbäume der Schlichtmaschine vorlegt und diese 5000 Fäden dann gemeinsam durch das Schlichtebad zieht.

Kratzsch: Herr Dr. Wolf, Sie wollten jetzt noch einmal zu Wort kommen. Vielleicht haben Sie das im Köcher, was Herr von Kannen gerne möchte?

Wolf: Ich möchte nicht unbedingt auf die Einzelfadenschlichterei noch weiter eingehen. Sie ist an sich ein sehr spezielles, wenn auch sehr wichtiges Thema. Ich hätte nur eine konkrete Frage an die Maschinenhersteller: Die Schlichterei ist ja eine Servicestation für die Weberei, und der Fachmann weiß, daß es beim Schlichten ein Zauberwort gibt, auf das es ganz entscheidend ankommt, nämlich auf die Uniformität. Wir müssen beim Schlichten darauf bedacht sein, das Schlichtemittel möglichst gleichmäßig, das heißt in gleicher Menge auf das Substrat zu applizieren.

Nun wissen wir aber, daß die derzeit existierenden Schlichtemaschinen nicht in der Lage sind, eine gleiche Schlichtemittelmenge auf das Substrat aufzubringen, je nachdem, ob mit Normalgeschwindigkeit oder im Kriechgang gefahren wird. Es ist bekannt, daß es Ansätze dazu gibt, aber die Praxis zeigt uns immer wieder, daß wir bei Kriechgangstellen auf der Kette nur etwa die halbe Schlichtemittelmenge erhalten wie bei Normalgangstellen – das ist webtechnisch natürlich sehr unerfreulich. Welche Möglichkeiten sieht daher der Maschinenhersteller, um diesem Problem abzuwehren?

Von Kannen: Im Prinzip – würde ich sagen – ist diese Frage doch gelöst, Herr Dr. Wolf. Ich weiß nicht, wie Sie zu dem Resultat kommen, daß im Kriechgang nur die halbe Menge Schlichte aufgebracht wird. In dieser Hinsicht habe ich einige Erfahrung aus Versuchen, die ich selbst durchgeführt habe. Wenn wir beispielsweise – ich beziehe mich hier auf gesponnene Garne, da man ja vom Filamenteschlichten unterscheiden muß – eine Polyestertermischgarnkette von 5000 Fäden mit 60 m/min bei einem Quetschdruck von 600 kg schlichten, dann haben Sie durchaus die Möglichkeit, dieselbe Schlichteaufnahme des Garnes im Schlichtetrog dadurch zu erreichen, daß Sie den Quetschdruck im Kriechgang niedriger einstellen. Wir haben also eine Einrichtung geschaffen, die es gestattet, den Quetschdruck für den Kriechgang und für den Normalgang der Maschine separat einzustellen.

Ein weiteres praktisches Beispiel: Eine Kette von 5000 Fäden sollte eine Schlichteaufnahme von 160 Prozent haben, das heißt also, 1 kg Kettgarn sollte nach Verlassen des Troges 1,6 kg Schlichteflotte dem Trog entnommen haben. Würde man diese 5000 Fäden im Kriechgang ebenfalls mit einem Druck von 600 kg abquetschen, dann hätte man eine Schlichteaufnahme von ca. 120 Prozent. Das Verhältnis der Abnahme liegt also etwa bei 1,2 : 1,6 und nicht bei 1 : 2.

Man hat aber durchaus die Möglichkeit, bei dieser Kette im Kriechgang den Abquetschdruck auf 100 kg einzustellen, das heißt, man quetscht diese Kette mit einem Druck ab, der unterhalb des Walzeneigengewichtes liegt. Man muß also praktisch die Walze entlasten. Wir haben festgestellt, daß wir beispielsweise mit der Relation 100 : 600 durchaus in der Lage sind, im Kriechgang genausoviel Schlichte auf den Fäden aufzubringen, wie das im Normalgang der Fall ist.

Wolf: Ich bin zwar nicht ganz der Überzeugung, daß die heute gängigen Methoden, mit zwei Grenzwerten zu arbeiten – mit einem für den Druck bei Normalgeschwindigkeit und einem für den Druck bei Kriechgang und dazwischen so gut wie keine stufenlose Regelung –, für eine wirklich uniforme Garnbeschwerung ausreichend sind. Wir haben die allergrößte Schwierigkeit, bei Schlichteversuchen repräsentative Garnproben zu erhalten, das heißt, es passiert immer wieder, daß wir bei den Garnanalysen eine Kriechgangstelle finden, wo die Schlichtemittelmenge viel zu gering ist, um vernünftige Webeffekte zu ergeben.

Wenn wir allerdings von derselben Kette unter denselben Bedingungen, bei Normalgeschwindigkeit geschlichtet, eine Probe entnehmen, so stellen wir fest, daß hier die Garnbeschwerung durchaus ausreichend ist. Theoretisch ist der Weg, den Sie eingeschlagen haben, sicherlich der richtige, nur bin ich nicht überzeugt, daß er bereits konsequent zu Ende gegangen ist.

Gaster: Bei diesen Abquetschwerten spielt ja auch die Viskosität wieder eine sehr große Rolle. Wenn man mit einer sehr dünnen Flotte arbeitet, wie das heutzutage angestrebt wird, so erzielt man, trotz eines niedrigen Abquetschdruckes, im Kriechgang nicht die gleiche Schlichteaufnahme wie beim Vollgang der Schlichtmaschine. Auf Grund ihrer niedrigen Viskosität wird von der unteren Quetschwalze zu wenig Schlichte mitgenommen, und auch eine Verringerung des Abquetschdruckes kann diesen Unterschied in der Schlichteaufnahme nicht ganz überbrücken.

Von Kannen: Zuerst zu der Bemerkung von Herrn Dr. Wolf, der sagte, daß er keine repräsentativen Garnproben entnehmen kann, wenn er seine Versuche macht. Wir haben festgestellt, daß die Abweichungen, die durch eine veränderte Geschwindigkeit beim Schlichten zustande kommen, sehr gering sind, vor allem geringer, als wir sie erwartet haben. Wir haben einer Schlichte Isotopen in bestimmten Konzentrationen beigemischt und anschließend auf dem Webkettbaum kontinuierlich mit abnehmender Geschwindigkeit bzw. mit progres-

siver Geschwindigkeit die Schlichteaufnahme bzw. die Beschlichtung gemessen. Dabei hat sich herausgestellt, daß unsere Absicht, statt der beiden einstellbaren Drucke eine Kurvenscheibe einzubauen, durch die der Quetschdruck in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit verändert werden kann, wirtschaftlich nicht zu vertreten war.

Bei einer Partie von 20.000 oder 30.000 Metern variiert die Schlichteaufnahme bzw. die Beschlichtung über die gesamte Länge bei unterschiedlichen Betriebszuständen bezüglich der Geschwindigkeit um etwa ± 5 Prozent. Wir betrachten dies als einen relativ guten Wert, wenn man sich vor Augen hält, daß damit der Beschlichtungsgrad einer Kette zwischen 20 und 22 Prozent schwanken kann. Dieselbe Genauigkeit in bezug auf relative Abweichung der Beschlichtung über die Breite liegt bei 5 Prozent, also bei $\pm 2,5$ Prozent. Mehr zu tun wäre – glaube ich – wirtschaftlich nicht vertretbar.

Wolf: Prinzipiell ist es sicher möglich, mit den gegebenen mechanischen Einrichtungen – Sie brauchen sich daher konstruktiv wahrscheinlich nichts Neues einfallen zu lassen – dieses Problem zu lösen. Sie haben aber schon angedeutet, wo der Weg für die Zukunft zu suchen sein wird. Wir brauchen ein Kontrollsystem, das laufend die Schlichteaufgabe kontrolliert, einen Regelkreis, der auf den Abquetschdruck zurücksteuert. Das ist vielleicht im Moment noch relativ teuer, wird sich aber für die Weberei ganz bestimmt vorteilhaft auswirken, so daß sich eine solche Anlage bei einer Kalkulation nach dem Schema, wie ich es versucht habe, sicher rasch amortisieren wird.

Kratzsch: Nachdem man nun mit viel List und Tücke versucht hat, die Schlichte auf die Faser aufzubringen, ist es dann wieder üblich, sie auch wieder herauszuwaschen. Es ist einmal kurz die Rede davon gewesen, daß der Schlichtemittelhersteller ebenso wie der Schlichter auch auf den letzten in der ganzen Kette, nämlich auf den Veredler, Rücksicht zu nehmen hat, der sich dann bemühen muß, die Schlichte wieder zu entfernen.

Klemm: Ich möchte vorerst ganz kurz zu diesen Schlichtmaschinen Stellung nehmen und noch nicht zu der Entschlichtbarkeit selbst. Wenn wir die ganze Schuld auf die Schlichtmaschine schieben, dann ist das nicht ganz korrekt. Man kann ja auch sagen: Bitte, modifizieren Sie eben Ihre Schlichten derart, daß sich ein Unterschied in den Durchlaufgeschwindigkeiten nicht so stark auswirken kann. Ich bin nämlich überzeugt, daß sich die einzelnen Schlichten völlig verschieden verhalten. In diesem Zusammenhang würde mich interessieren, welche Schlichten bei diesen Versuchen mit Isotopen verwendet wurden.

Von Kannen: Das waren modifizierte Kartoffelstärken.

Kratzsch: Nun wollen wir aber doch versuchen, zur Entschlichtung zu kommen. Herr Dr. Thater, darf ich Sie bitten, darüber ein paar Worte zu sagen, wie die Entschlichtung vor sich geht, wobei Sie im Anschluß daran auf ein Thema eingehen könnten, das von Ihrem Hause bereits hervorragend gelöst wurde?

Das Wort „Umweltschutz“ darf ja heute in keiner guten Versammlung fehlen, und auch wir haben sicher etwas dazu zu sagen, denn nach dem Auswaschen der Schlichtemittel müssen die Abwässer ja unter ganz bestimmten Bedingungen entfernt bzw. abgebaut werden.

Thater: Nach der umfangreichen Schilderung des Schlichtens fällt es mir etwas schwer, nun über das Entschlichten zu reden, aber selbstverständlich sind Schlichten und Entschlichten wie die beiden Seiten einer Münze, die wir nicht trennen können, und ich möchte gleich zu Beginn meiner kurzen Ausführung an alle appellieren, bei den praktischen Arbeiten mehr als bisher den Gesamtkomplex des textilen Ablaufes zu sehen. Es hat keinen Zweck, bzw. es ist nur bedingt interessant, Arbeiten zu machen, die nur in bestimmten Teilbereichen gute Ergebnisse bringen, aber in der letzten Verarbeitungsstufe doch wiederum ungünstig ausfallen und vielleicht dadurch in ihrer ganzen Bedeutung fragwürdig werden.

Der Veredler ist ja in bezug auf die Schlichte einigen Kummer gewöhnt, und die Situation hat sich in den letzten Jahrzehnten kaum verändert – im Gegenteil, sie ist eher komplizierter geworden.

Wir wünschen zunächst eine genaue Deklaration der Rohware. Es ist selbstverständlich, daß – wenn man an einem textilen Material irgend etwas tun will – man auch wissen muß, was man vor sich hat.

Schon die Deklaration des Fasermaterials selbst hat bestimmte Lücken, und wenn Sie das Textilkennzeichnungsgesetz kritisch betrachten, werden Sie erkennen, daß diese nicht kleiner werden.

Zur Deklaration des Rohmaterials gehört eigentlich auch eine Deklaration der Schlichte. Die Schlichte müßte dem Veredler in einer Kurzsymbolik mitgeteilt werden. Das kann sehr einfach sein, beispielsweise „AS 15“ als ein Symbol könnte heißen: Acrylat-Stärkeschlichtemischung, 15 Prozent Auflage. Dieses „15“ am Schluß ist für uns wichtig, weil es angibt, wieviel heruntergeholt werden muß und wie groß die Ausrüstungsverluste gewichtsmäßig einzuschätzen sein werden. Aber all das ist Zukunftsmusik und leider noch nicht realisiert.

In der Bundesrepublik werden etwa 50 Prozent aller Textilien im Lohn, also von Vertragsausrüstern, verarbeitet, die von dieser Information abhängig sind. Wie geht das nun vor sich? Wenn wir keine gute Deklaration haben, können wir zwei Wege beschreiten: Einerseits können wir eine sehr genaue Analyse durchführen, um festzustellen, um welche Schichten es sich handelt. In manchen Fällen ist das einfach, in den meisten jedoch zeitraubend und nicht so einfach, wie es sich anhört, wenn man nur von vier Grundgruppen spricht – andererseits braucht man, wenn man darauf verzichten will, eine Universalentschlichtungsanlage, wie sie zum Beispiel B. Hartmark in einer Veröffentlichung vor kurzem konzipiert hat. Dem stimmen wir hundertprozentig zu, das heißt, wir müssen also die ungünstigsten Voraussetzungen annehmen, was natürlich Geld kostet. Die Entschlichtung selbst geht, wenn wir Fasermaterial und Schlichte einigermaßen festgestellt haben, dementsprechend vor sich, das heißt, die Schlichte wird enzymatisch bzw. oxidativ abgebaut – das alles ist eingefahren.

Bei extremen Fällen, beispielsweise bei Stärkeschlichten auf Glasseide, kann man aber auch ganz anders vorgehen, indem man die Schlichte thermisch bei 380° C bzw. in Einzelfällen bei 600° C abbrennt – auch das ist Entschlichtung.

Die synthetischen Schlichten, mit denen wir jederzeit rechnen müssen, können selbstverständlich durch Waschvorgänge von der Faser heruntergebracht werden, wobei wir nicht die Illusion haben, daß sie leicht auswaschbar wären; davon kann keine Rede sein. Die Auswaschbarkeit ist durchaus – ich möchte sagen – mäßig. Ein Quellvorgang muß vorangehen, und anschließend ist eine recht intensive Waschbehandlung erforderlich.

Skeptisch sind wir gegenüber Mischschlichten, die so gerne aus wirtschaftlichen Erwägungen eingesetzt werden, wie beispielsweise AS, die Acryl-Stärkeschlichte. Mit dieser haben wir die übelsten Erfahrungen gemacht, da oft eine Gelbfärbung auf der Ware stattfindet, die beim Breitenschlichten gar keinen exakten Warenlauf mehr gestattet, weil die ganze Oberfläche so glitschig ist und man mit großen Wassermengen und einigen zusätzlichen Tricks arbeiten muß.

Ob nun eine Schlichte sachgemäß aufgebracht wurde, ist wiederum eine andere Frage.

Weiters sind wir natürlich sehr skeptisch gegenüber den berühmten Schlichtehilfsmitteln. Es tut sich hier – ich möchte sagen – für uns ein Abgrund auf an phantasievollen Tricks und Möglichkeiten, um die Normalschlichten zu verbessern und zu ergänzen. Ich würde solche Fälle als „undiszipliniertes Schlichten“ bezeichnen, bei denen von vornherein keine optimale Schlichteeinstellung vorhanden war und wobei anschließend versucht wurde, diese mit verschiedenen Hilfsmitteln zu kompensieren – eine Sache, die für den Veredler ganz übel ist und große Schwierigkeiten bringt.

Es gibt aber auch den Idealfall, den wir sehr schätzen und den wir hier nicht vergessen wollen, beispielsweise die Polyacrylatschlichte auf Viskosereyon. Diese Ketten, mit reiner Polyacrylatschlichte versehen, brauchen nicht entschlichtet werden, sie können im Flächegebilde direkt dem Veredlungsprozeß zugeführt werden und bringen damit beste Voraussetzungen mit. Die Schlichte wirkt außerdem gleichzeitig als Färbereihilfsmittel. Sogar tiefe Töne lassen sich so gut färben, allerdings ist eine Auswahl von intensiven Farbstoffen erforderlich, insgesamt ein wichtiger Punkt für die Ökologie und natürlich für die Abwasserfrage.

Es muß aber auch gewährleistet sein, daß wir in der Veredlung durch die Schlichten nicht daran gehindert werden, elegante – ich möchte sagen – rationale Arbeitsabläufe zu praktizieren, wie beispielsweise das Rohsengen, das Rohmerzerieren, das Rohbleichen bzw. das Rohfixieren, was alles aus verschiedenen Gründen bei Synthetics sehr häufig möglich

sein muß. Wenn diese Möglichkeiten nicht bestehen, so fällt für uns auch ein wesentliches Arbeitsmoment weg, das in der Textilindustrie derzeit eine ganz große Rolle spielt, nämlich der Versuch, den langen Weg von der Faser bis zum Verbraucher durch verbesserte Verfahrenstechnik, aber auch durch die Kombination bestimmter Arbeitsabläufe abzukürzen.

Aus den angeführten Punkten kann man erkennen, wie die Entschlichtung heute vom Veredler gesehen wird. Selbstverständlich wünschen wir uns eine Universalschlichte, wir wissen aber, daß es diese vorerst nicht geben wird. Im Veredlungsbetrieb müssen wir der Vielfalt der Anforderungen mit Universalentschlichtungsmaschinen begegnen.

Kratzsch: Herr Dr. Thater, Sie machten einen richtigen Vorschlag für eine Symbolkennzeichnung. Dem wäre doch sicherlich von seiten der Schlichtemittelhersteller nichts zu entgegenen, und der Schlichtemaschinenhersteller ist dem sicherlich ebenso zugeneigt. — Wie steht es mit dem Schlichter? Herr Wiehe, könnten Sie etwas dazu sagen?

Wiehe: Wir würden das ohne weiteres akzeptieren, allerdings wissen auch wir natürlich nicht, welche chemische Zusammensetzung der Schlichtemittelhersteller für die Schlichtung unserer Kette liefert. Das ist also eine Frage, die in erster Linie den Schlichtemittelhersteller angeht.

Kratzsch: Ich postuliere, daß dieser ausgezeichnete Vorschlag von Herrn Dr. Thater, Symbolzeichen einzuführen, aufgegriffen werden sollte. Vielleicht kann diese kleine Diskussionsrunde hier dazu etwas beitragen, daß wir einen Schritt weiter von der Alchimie wegkommen. Ich kann mir sehr gut vorstellen, daß es für den Veredler eine wichtige Hilfe ist, wenn er in Kurzzeichen erfährt, was und in welcher Menge von dem Material entfernt werden muß, und sicherlich ließe sich damit manches auffangen, was an Verteuerungen laufend auf alle Industriezweige zukommt. Ich sehe auch von meiner Seite aus keinen Grund, warum man diesen Vorschlag einschränken sollte, und ich glaube auch, daß ein Lieferant von Schlichteprodukten durchaus in der Lage und auch bereit sein müßte, zu sagen, daß es sich um diese oder jene Schlichte handelt.

Wolf: Die Forderungen, die Herr Dr. Thater hier aufstellt, sind aus seiner Sicht absolut verständlich und können nur unterstrichen werden. Die Klassifizierung der physikalischen wie auch der chemischen Eigenschaften eines Schlichtemittels würde sicherlich im Interesse der gesamten Textilindustrie liegen. Ich möchte aber nur darauf hinweisen, daß alle, die wir hier auf diesem Podium versammelt sind, sich darüber einig sind, daß so etwas bald erfolgen sollte.

Das einzige Problem, das ich sehe, liegt allerdings darin, daß das Gespräch zwischen Weber und Schlichter einerseits und Veredler andererseits heute in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht funktioniert. Offenbar besteht zwischen der Weberei und der Ausrüstung ein so ausgeprägter Interessengegensatz, daß vorerst hier einmal eine Brücke im Interesse des gesamten Textilunternehmens zu schlagen wäre. Es wäre höchste Zeit, daß man sich darüber klar wird, daß man in einem Boot sitzt, daß man an einem Strick zieht und — wenn möglich — auch in der gleichen und nicht in der entgegengesetzten Richtung ziehen muß.

Kratzsch: Danke, Herr Dr. Wolf, für diese klaren Worte, die die Bereitschaft von Ihrer Seite her dazu zeigen. Die Chemiefaserhersteller — soweit sie auch als Schlichter auftreten — sind diesem Problem sicher genauso aufgeschlossen, doch dürfen wir die sehr viel kleineren Schlichter nicht vergessen, die auch erst einmal irgendwie angesprochen werden müssen. Vielleicht können wir von dieser Seite dieses Gremiums eine Initiative in dieser Sache ergreifen! Wir würden uns daher freuen, wenn wir vielleicht nachher aus dem Publikum auch dazu noch einige Anregungen bekämen.

Thater: Ich wollte nur den Worten von Herrn Dr. Wolf zustimmen. Tatsächlich sind die Themen „Schlichten und Entschlichten“ ein sehr gutes Beispiel für die Notwendigkeit von Kooperation innerhalb der Textilindustrie. Wir haben die Initiative bezüglich dieser Symbolik auch schon ergriffen und werden wahrscheinlich auf Verbandsebene, im „Chemisch-Technischen-Ausschuß“ — so etwas gibt es ja — einen entsprechenden Vorstoß machen und unsere Vorstellung noch präzisieren.

Kratzsch: Will einer der Herren zusätzlich zur Symbolisierung auch noch die Menge angeben, die man aufgebracht hat?

Wiehe: Im allgemeinen ist ja bekannt, daß man beim Schlichten von Polyamid- oder Polyesterendlosmaterial eine ganz bestimmte Schlichteaufgabe benötigt, um den nötigen Fadenschluß zu erzielen. Wir sind daher gerne bereit zu sagen, welche Menge auf dem Faden ist — das ist gar kein Problem, das mitzuteilen.

Kratzsch: Ich freue mich, daß wir hier von allen Seiten nur Zustimmung bekommen, und es müßte doch wirklich ganz schlimm zugehen, wenn wir diese Euphorie der ersten Stunde nicht nutzen könnten, um auch echte Fortschritte zu erzielen.

Jalke: Bei den Stapelfasergarnen sind die Schlichteaufgaben sehr unterschiedlich bzw. davon abhängig, welche Produkte eingesetzt wurden. Hier wäre es ganz besonders wichtig, den Ausrüster die Auflagenhöhe wissen zu lassen.

Thater: Unmittelbar nach der Entschlichtung müssen die abgebauten oder veränderten Schlichten über das Abwasser weggeführt werden. Soweit es Polysaccharide sind, sind diese selbstverständlich im abgebauten Zustand auch weiter biologisch abbaubar.

Vielleicht vor weiteren Ausführungen noch etwas Allgemeines zur Größenordnung des Einsatzes von Textilhilfsmitteln — weltweit: Wir wissen, daß etwa 10 Gewichtsprozent des Spinnfaseraufkommens an Textilhilfsmitteln eingesetzt werden; das wären bei einem gegenwärtigen Spinnfaseraufkommen von 23 Millionen Tonnen etwa 2,3, also rund 2,5 Millionen Tonnen Textilhilfsmittel pro Jahr. Weltweit gesehen ist das zwar keine gewaltige Zahl, aber immerhin muß man auch die regionalen Konzentrationen der Textilindustrie berücksichtigen. Von dieser Menge entfallen rund 0,5 Millionen Tonnen auf Schlichtemittel, und zwar als Feststoff. Herr Dr. Wolf erwähnte ja schon, daß im EWG-Raum etwa 300 verschiedene Produkte angeboten werden. Vom Standpunkt der Ökologie aus werden wir in Zukunft — das ist sicher nicht nur eine Mode — Textilhilfsmittel generell auf Ihre Auswirkung in dieser letzten Phase überprüfen müssen.

Von den Schlichtemitteln sind Stärke und Polysaccharide biologisch abbaubar, allerdings mit einigen Nachteilen. Die Stärkeprodukte haben einen extrem hohen Sauerstoffbedarf im Abwasser. Der BSB₅ (d. h. der biologische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen) liegt bei einem Abwasser einer Textilveredlung mit entsprechenden Entschlichtungseinrichtungen bei 1000 bzw. 2000 mg/l. Das sind Größenordnungen, die nur durch überdimensionale Kläranlagen beherrschbar sind, wozu noch eine Geruchsbelästigung in einer bestimmten Abbauphase hinzukommt.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, über eine ausreichende Vorklärung innerhalb des Betriebsgeländes eine Sedimentation vorzunehmen, das heißt Schlamm zu erzeugen, und das so vorgeklärte Abwasser weiterzuleiten. — Dann entsteht aber ein ganz neues Problem, das zusätzlich gelöst werden muß.

Die synthetischen Schlichten zeigen diese Nachteile zwar nicht, sind aber leider biologisch nicht abbaubar, das heißt, sie würden, wenn weiter nichts geschähe, unverändert in die Vorfluter gelangen. Das ist aber unmöglich, und es ist nur eine Illusion, anzunehmen, daß dies auf die Dauer gestattet werden würde. Es würden diese Stoffe in der Kaliumpermanganatzahl oder im CSB (d. h. im chemischen Sauerstoffbedarfswert), der jetzt eingeführt wird, sicherlich erscheinen. Wir müssen also hierbei unbedingt eine Fällung vornehmen.

Jeder, der das Abwasser eines Textilveredlungsbetriebes beherrschen muß, weiß, wie außerordentlich kompliziert diese Abwässer chemisch zusammengesetzt sind. Man kann aber verschiedene Abwasserstränge, die eine gewisse Konstanz an Beladung, an chemischem Charakter usw. haben, aus dem Betrieb herausziehen und kann durch eine sinnvolle Zusammenführung dieser Stränge Fällungen, Neutralisierungen oder Sedimentationen erzielen. Das ist eine wichtige Voraussetzung zur Beherrschung dieses Problems, denn sonst wird die Sache sehr teuer oder ist praktisch gar nicht zu lösen; man muß wahrscheinlich in besonders ungünstigen Fällen sogar überlegen, ob man den Betrieb überhaupt weiterführen kann.

Die Polyacrylate — wenn ich ganz kurz abschließen darf — bieten hier auch wieder einen gewissen Vorteil, weil sie tatsächlich auch als Flocculations-Mittel angeboten werden. Sie haben, selbst anionenaktiv, eine starke Neigung, mit Kationen oder kationischen Hilfsmitteln zu reagieren und Fällungen zu ergeben — auch das sollte man nutzen.

Kratzsch: Sie haben hier einige Probleme aufgezeigt, die zunächst jeden Veredler nur schockieren können, denn Sie sind

mit Ihrem Betrieb glücklicherweise auf dem Lande und haben zu allem genügend Raum zur Verfügung.

Wie sehen Sie aber die Situation eines Veredlungsbetriebes, der in städtischem Gelände liegt, dessen Expansionsfähigkeit gehemmt ist, weil rechts und links eingebaut ist? Wie soll der diese Probleme, die Sie aufgezeigt haben, in Zukunft meistern?

Thater: Ja, eigentlich nur im Anschluß an überregionale industrielle Kläranlagen, die sich speziell auf diese Betriebe einstellen können. In Verbindung mit kommunalen Abwässern ist das Problem, wenn eine bestimmte Betriebsgröße erreicht ist, nicht zu lösen. Das ist ein sehr ernstes Problem, das viele Betriebe vor sich sehen werden. Man kann, soweit man überhaupt Platz hat, natürlich Intensivfällungsanlagen bzw. Intensivkläranlagen biologischer Art bauen, die platzsparend sind, aber es kommen zweifellos Investitionen in Millionengröße auf die einzelnen Betriebe zu.

Kratzsch: Damit wird aber auch die Problematik aufgezeigt, wie die Finanzierung des Umweltschutzes eines Tages laufen soll. Bisher gilt als Gesetz, daß derjenige die Kosten zu tragen hat, bei dem die Abwässer anfallen – in diesem Falle wäre es der Veredler. Auf der anderen Seite entfernt er aber nur Substanzen, die andere zuvor aufgebracht haben. Ich würde daher gerne die Herren von der Schlichtemittelindustrie um ihre Stellungnahme bitten. Ich will die Kosten nicht auf sie abwälzen, es interessiert mich nur, wie sie das Problem „Umweltschutz“ sehen und was sie zu einer Lösung dazu beitragen können, die wir brauchen und für die wir gar nicht allzuviel Zeit haben!

Wolf: Sicherlich müssen auch wir dieses Problem in nächster Zukunft sehr scharf ins Auge fassen. Das Grundsätzliche hat ja Herr Dr. Thater bereits gesagt. Bisher haben wir bei der Abwasserreinigung in den Textilbetrieben im wesentlichen nur mit einer biologischen Abwasserklärung gearbeitet. Wir werden aber in Zukunft nicht umhin können, auch eine chemische Abwasserreinigung in Betracht zu ziehen, wenn wir den sehr legitimen Erfordernissen der Umwelt gerecht werden wollen. Natürlich ist es eine langfristige Forschungsaufgabe, Schlichteprodukte zu entwickeln, die auch diesem Aspekt Rechnung tragen.

Eine weitere Möglichkeit sehe ich für das Schlichten aus Lösungsmitteln. Die Lösungsmittelwelt hat ja im Moment die gesamte Textilindustrie erfaßt, und es wird möglicherweise davon auch etwas zurückbleiben, wengleich der erste Enthusiasmus darüber bereits etwas verraucht ist.

Die Frage ist nur: Können wir das Umweltproblem durch die Verwendung von Lösungsmitteln tatsächlich lösen? – Genaugenommen ist das ja bloß eine Verlagerung vom Abwasser zum Abluftproblem. In dem Moment, wo man mit Lösungsmitteln arbeitet, ist es unerläßlich und einfach nicht vermeidbar, daß gewisse Reste von Lösungsmitteln nicht zurückgewonnen werden können und in die Abluft gehen.

Thater: Die Frage, wie es mit den organischen Lösungsmitteln zur Verbesserung der Abwassersituation aussieht, lag ja nahe. Auch wir sind gegenüber der Technologie, mit organischen Lösungsmitteln zu arbeiten, recht skeptisch. Wir sehen zwar in Einzelfällen Ansatzmöglichkeiten, so etwas zu tun, meinen aber, daß beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln alle Arbeitsstufen in diesem Medium durchgeführt werden müßten. Wenn wir gezwungen sind, von der wäßrigen in die Phase eines organischen Lösungsmittels zu wechseln und wieder zurück – bei Polyester/Baumwolle-Artikeln zum Beispiel haben wir oft 10, 12, manchmal 20 Arbeitsgänge –, dann wird die Sache äußerst kritisch. Es häufen sich Störfaktoren, die im Augenblick noch sehr schwer zu beherrschen sind, und das Ganze wird äußerst unwirtschaftlich. Auch bin ich der Meinung von Herrn Dr. Wolf, daß damit, auch wenn bei der Verarbeitung alles gutginge, als nächstes die Frage der Luftreinigung auftauchen würde. Außerdem – wie wir beim Vortrag „Optisches Aufhellen in organischen Lösungsmitteln“ hören konnten – schleppen synthetische Fasern, Polyester zum Beispiel, organische Lösungsmittel mit, was dann zu der Frage führt, wie diese Ware von Konfektionär und Verbraucher später beurteilt werden wird.

Ich persönlich werde gegenüber dieser Technologie zunächst skeptisch und abwartend sein und genau verfolgen, was in den Forschungsinstituten erzielt wird, aber kaum auf eine baldige Lösung hoffen.

Gaster: Wir sind schon in der Lage, flockulierbare Schichten herzustellen. Durch Zusätze gewisser Chemikalien kann man die Schlichte aus der Lösung abscheiden. Die ausgeflockte Schlichte kann dann eventuell als Düngemittel verwendet werden.

Kratzsch: Da gebührt Ihnen ja ein Zuschuß der „Grünen Front“! – Ich würde jetzt aber gerne ein ganz anderes Thema zur Diskussion stellen, und zwar wird von Japan berichtet, daß dort Großschlichter dominieren. Ich könnte mir vorstellen, daß das sicherlich eine Vereinfachung bedeutet, weil der Großschlichter seinerseits natürlich daran interessiert sein wird, seine Rezepturen zu vereinheitlichen, zu rationalisieren und nicht nur die Rezepturen, sondern möglichst auch die Fadenzahlen zu vereinheitlichen. Wir hätten also damit ein Instrument, das manche Rationalisierung vorantreiben könnte.

In Europa treffen wir außer den Chemiefaserherstellern, die sich zwar nicht als Großschlichter betätigen, aber ihre Endlosgarne zum Teil als Schlichter verarbeiten, vorwiegend auf viele, kleine Schlichtereien. Herr Wiehe, welche Möglichkeiten sehen Sie, wenn ähnliche Verhältnisse wie in Japan auch in Europa Fuß fassen würden?

Wiehe: Nach meiner Auffassung wird die Schlichtung von Endlosmaterial wahrscheinlich dem Chemiefaserhersteller zufallen, wie das ja heute schon für die Polyamidschlichtung und für die Polyesterschlichtung der Fall ist. Mir sind in Deutschland bzw. in Europa überhaupt keine Schlichtereien bekannt, die als Großschlichter auftreten. Es wird wohl die Aufgabe der Chemiefaserhersteller sein, Ketten in einer Qualität anzubieten, die alle Wünsche erfüllen.

Kratzsch: Das, was Sie eben vom Chemiefaserhersteller sagten, bezieht sich natürlich in erster Linie auf Endlosmaterialien, aber ich habe mir Zahlen geben lassen, die den beim Chemiefaserhersteller geschlichteten Prozentsatz der Endlosfäden gar nicht so absolut hoch erscheinen lassen. Es geht schon ein ganz beträchtlicher Teil in die Schlichtung bei einzelnen Betrieben, zu dem noch zusätzlich die Fasergarnschlichtung kommt. Ich glaube auch nicht, daß das Endlosmaterial dem Entschlichter Kummer macht, sondern in erster Linie ist es das Fasergarnmaterial mit den diversen Schlichterezepturen, und ich glaube aus dem, was Herr Dr. Thater sagte, herausgehört zu haben, daß doch noch sehr viele alchimistisch anmutende Rezepturen und Kombinationen verwendet werden.

Thater: Der Veredler neigt dazu, unter dem Begriff „Schlichte“ eine pauschale Anzahl von Chemikalien zu verstehen; das können echte Schlichten sein, wie wir sie jetzt besprochen haben, das können Präparationen sein, aber auch Avivagen bzw. Schmelzen. Für den Veredler ist das alles recht ähnlich und von seiner Verfahrenstechnik her in eine Gruppe einzu-reihen.

Mich würde interessieren, ob einer der Herren etwas darüber sagen kann, wie die Beeinflussung von Präparationen und Schlichten bei Chemiefasern gewertet werden muß. Ist das überhaupt geklärt? Ist das ein bereits durchforschtes Gebiet, oder bewegen wir uns da auch noch ganz weit im empirischen Stadium?

Kratzsch: Nun, im empirischen Stadium mit Sicherheit nicht. Es wird gerade auf dem Gebiet der Schlichte ein enormer Aufwand von seiten der Chemiefaserhersteller, um die Wechselwirkung zwischen Präparationen und Schlichte zu erforschen, getrieben. Ich glaube auch für alle Kollegenfirmen sagen zu können, daß ganze Mitarbeiterstäbe beschäftigt sind, um hierfür die richtige Kombination zu finden. Wir machen uns die Sache wirklich nicht leicht, zumal deshalb nicht, Herr Dr. Thater, weil – wie Herr Wiehe vorhin sagte – die Chemiefaserhersteller die wenigen größeren Schlichter sind, die also selbst schlichten, das heißt, sie treten letzten Endes mitverantwortlich mit dem Produkt, das sie abgeben, auf, und daher müssen sie auch die Wechselwirkung zwischen dem, was sie am Ende aufbringen, und dem, was sie vorher schon aufgebracht haben, genau kennen. Ich glaube, daß das schon recht sorgfältig abgewogen wird, ob man eine Acrylatschlichte mit einer anionenaktiven Präparation oder einer nichtionogenen Präparation versieht usw., und daß dabei Schwierigkeiten auftreten.

Gerade die Frage der Wechselwirkung zwischen anionenaktiver Präparation auf der einen Seite und synthetischen Schlichten auf der anderen Seite wird sehr intensiv studiert, denn es ist einmal eine Schlüsselfrage, wie nahher die Schlichte auf dem, was vorher präpariert worden war, haftet. Wir verfolgen aber auch sehr sorgfältig, wieviel von dieser Präparation im

Schlichtetrog wieder heruntergeht, denn das ist nicht uninteressant. Es lagern sich im Schlichtetrog sukzessive zuerst steigende Mengen ab, die dann bis zu einem Gleichgewicht gehen.

Thater: Ich würde gerne an Herrn Jalke noch eine Frage bezüglich Polyvinylalkoholschlichte stellen. Ich habe vorher ausgeführt, daß wir den Wunsch haben, bestimmte „elegante Veredlungsabläufe“ durchführen zu können, beispielsweise eine thermische Behandlung oder eine alkalische Behandlung im Rohzustand. Wie verhält sich die Polyvinylalkoholschlichte nach einer derartigen Behandlung? Ist sie anschließend unverändert entfernbar, oder gibt es schwerwiegende Veränderungen, die in der Veredlung ihre Berücksichtigung finden müssen?

Jalke: Bei Polyvinylalkoholen können Sie nicht roh merzerisieren oder roh thermofixieren, weil hier die Elektrolytempfindlichkeit der Polyvinylalkohole eine sehr große Rolle spielt. Der einzige Vorgang, den Sie vornehmen können, ist wahrscheinlich mit Abstand die Rohbleiche, und zwar nur dann, wenn Sie nicht im alkalischen Medium arbeiten.

Kratzsch: Wir haben ja in Zukunft sicherlich auf dem Gebiet der Weberei mit immer höheren Geschwindigkeiten zu rechnen, denn das Aufkommen der Strickwaren mit ihren Geschwindigkeitsvorteilen hat ja dazu geführt, daß in der Webereiindustrie „Denkanstöße“ gegeben wurden, um sich weiterzuentwickeln. Dies führte zwangsläufig zu höheren Geschwindigkeiten auch hier. Ich könnte mir vorstellen, daß diese höheren Schußeintragungsgeschwindigkeiten an die Kette auch höhere Anforderungen stellen und damit auch an das Schlichtematerial.

Gaster: Tatsächlich muß man bei höherer Geschwindigkeit – und das trifft nicht nur für Webstühle zu (die konventionellen Webstühle laufen heute schon mit über 200 Touren), sondern ganz allgemein – den Fäden mehr beschweren, das heißt mehr verkleben. Bei einer hohen Geschwindigkeit scheuern eben die Fäden beim Fachwechsel viel intensiver gegeneinander, und von den Kettfäden wird viel mehr verlangt. Bei den derzeitigen Geschwindigkeiten gibt es von seiten der Schlichtemittelhersteller noch keine Schwierigkeit, um diesem Problem abzuhelfen. Wie das aber in Zukunft sein wird, müssen wir abwarten. Bis jetzt gibt es nur die Wasserdüsenwebstühle, die bis 450 Touren pro Minute laufen, aber damit haben wir mit Schlichtemitteln noch nichts zu tun gehabt.

Kratzsch: Dieses Stichwort „Wasserdüsenwebstühle“ möchte ich gleich an Herrn Dr. Wolf in Verbindung mit wasserfesten Schlichten weitergeben.

Wolf: Sicherlich haben die Anforderungen an die Mechanik eines Kettgarnes mit steigenden Produktions- und Verarbeitungsgeschwindigkeiten zugenommen. Es gibt eine Reihe von Problemen, die prinzipiell gelöst sind. Die Sulzer-Weberei beherrscht man, wenn dabei nicht gerade ausgefallene Artikel verlangt werden, schlichtetechnisch weitgehend. Es gibt aber noch eine Anzahl von ungelösten Problemen, wozu sicherlich das Schlichten von Ketten für den Wasserdüsenwebstuhl gehört. Ein Großteil der Fäden, zum Beispiel Polyamidfäden, kann zwar ungeschlichtet auf dem Wasserdüsenwebstuhl verarbeitet werden.

Anders verhält es sich aber mit Polyester, wo das Problem der Wasserdüsenweberei von der schlichtetechnischen Seite her nur sehr unvollkommen, wenn überhaupt, gelöst ist. Azetatfäden kann man ohne weiteres so schlichten, daß sie auf dem Wasserdüsenwebstuhl verwebt werden können. Sehr viel interessanter wäre es aber – es ist nur sehr viel schwieriger –, Viskoseketten auf diesen sehr rasch laufenden Maschinen zu verarbeiten. Natürlich richten sich hier die Erwartungen in erster Linie auf die Acrylatschlichten, aber wir dürfen die gesamte Problematik nicht übersehen: Auf der einen Seite erwartet man von einem Schlichtemittel, das für den Wasserdüsenwebstuhl geeignet sein soll, daß es aus wäßriger Phase appliziert werden kann. Andererseits, daß es beim Webprozeß gegen Wasser möglichst resistent ist, das heißt, es soll möglichst wenig quellen und sich schon gar nicht lösen. Beim Ausrüster hingegen soll es, wenn möglich, mit dem wäßrigen Medium wieder leicht entfernbar sein.

Wir müssen also diese widersprüchlichen Forderungen an ein chemisches Produkt, die da erfüllt werden sollen, einmal näher betrachten. Es ist außerordentlich schwierig, hier von der Chemie her einen Kompromiß zu finden. Im Prinzip können

wir zwar in einzelnen Fällen dieses Problem faserspezifisch bereits lösen, wir sind aber noch weit davon entfernt, eine Wasserdüsen-schlichte anzubieten, die allen Forderungen gerecht wird.

Kratzsch: Wollten Sie mit Ihrer sehr vorsichtigen Formulierung zur Lösung dieses Problems – wenn ich es jetzt ganz klar ausdrücke – sagen, daß man hier eine technische Entwicklung angekurbelt hat, die vom Reißbrett aus sehr ordentlich aussieht, die aber nicht bedacht hat, daß dabei noch gewisse andere Faktoren mitspielen als nur die Schaffung eines guten Webstuhls?

Wolf: Es ist sicherlich so, daß die Konstrukteure von Webstühlen hier die Randbedingungen etwas aus dem Auge verloren und sich nicht klar gemacht haben, daß gewisse schlichtetechnische Voraussetzungen erfüllt werden müssen, die heute zum großen Teil noch nicht erfüllt werden können.

Kratzsch: Das ist sicher wieder ein eklatantes Beispiel dafür, daß man sich vorher hätte zusammensetzen sollen, um das Problem zu durchdenken, da ja die Produkte nicht nur gewebt, sondern geschlichtet und auch entschlichtet werden müssen.

Eine Erfahrung, die wir bei all diesen Tagungen immer wieder machen, ist, daß man darüber klagt, daß nicht öfter und offener miteinander gesprochen wird. Wir leben zwar im Zeitalter der totalen Information, aber anscheinend ist das nur auf die Theorie bezogen und nicht auf die Praxis.

Wasserdüsenwebstühle war nun die eine Seite, aber es gibt ja auch andere hochtourige Webstühle. Herr Gaster, Sie sagten zwar, so schnell laufen die noch nicht, aber wird dieses Problem der schnellerlaufenden Webstühle nicht doch eines Tages auf Sie zukommen? Beschäftigen Sie sich bereits mit diesem Thema? Und wohin gehen Ihre Tendenzen? Oder wollen Sie das Problem erst einmal auf sich zukommen lassen?

Gaster: Man paßt sich meistens erst an, wenn es so weit ist. Die Entwicklung aller Schlichten – also auch der synthetischen Mittel – zielt ja darauf ab, eine erhöhte Klebkraft zu erhalten, wonach man weniger von diesen Schlichten einzusetzen braucht. Mit reinen Stärkeprodukten brauchte man früher für synthetische Mischgarne eine Beschwerung bis zu 30 Prozent, um sie verwebbar zu machen. Durch Beimischung von synthetischen Mitteln hat man diese Auflage von 30 bis auf 15 Prozent herabsetzen können, so daß für eine eventuell erhöhte Tourenzahl wieder 15 Prozent zusätzliche Beschwerung zur Verfügung stehen. Natürlich bringt das für das Entschlichten auch Nachteile mit sich.

Von Kannen: Selbst auf die Gefahr hin, Herrn Dr. Thater, der davon sprach, daß ein Gemisch von Produkten, beim Schlichten verwendet, nachher in der Ausrüstung Schwierigkeiten verursachen kann, mit meinen Ausführungen Kummer zu bereiten, möchte ich einen kleinen Beitrag zu diesem Problem der hochtourigen Webmaschinen leisten. Beim Weben gesponnener Garne auf Luftdüsenmaschinen sind uns ja einige Schwierigkeiten bekannt geworden, die in der Praxis zu dem Resultat führten, daß die bisher üblichen Auftragsmengen und die qualitativen Merkmale eines Schlichteproduktes nicht mehr genügt haben.

Aus diesbezüglichen Schwierigkeiten resultierte in England eine Forderung der Textilindustrie an den Schlichtemaschinenbau. Man hat versucht, diese Probleme dadurch zu überbrücken oder zu beheben, daß man das sogenannte „Mehrtrog-schlichtverfahren“ angewendet hat. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die gesamte Kettfadenschar, beispielsweise 6000 Fäden Baumwoll- oder Polyester-mischgarne, durch einen ersten Schlichtetrog führt, der mit einer sehr niedrigviskosen Acrylschlichte gefüllt ist, um den Kern des Fadens zunächst einmal durchzuschlichten. Dann wurde die gesamte Fadenschar auf einem sogenannten Zwischentrockner bis auf 20 Prozent Restfeuchte getrocknet und im zweiten Trog mit einer höherviskosen Schlichte aus modifizierten Stärken nochmals behandelt, um eine sogenannte „Mantelschlichtung“ zu erzielen. Damit könnten ganz ausgezeichnete Resultate erreicht werden.

Ich glaube, wir können dieser erhöhten Beanspruchung des Fadens sowohl von der Schlichtemittelseite als auch vom Maschinenbau her durchaus begegnen. Ich fürchte nur, daß – trotz aller Bestrebungen nach Information – hier ein berechtigtes Interesse nach Geheimhaltung besteht, denn wir dürfen nicht vergessen, daß wir ja nicht im Vakuum leben und daß

jeder natürlich bestrebt ist, die Lösung, die er gefunden hat, möglichst lange nicht publik werden zu lassen, damit er wirtschaftlich Vorteil daraus ziehen kann.

Jalke: Bei hochtourigen Maschinen und dichten Fadenstellungen ist es besonders wichtig, von der Produktseite her eine Auswahl zu treffen, um den Reibungskoeffizienten auf der Faser herabzusetzen und außerdem auch die Schlichteaufgaben möglichst gering zu halten, wobei allerdings der Klebeeffekt und das Kohäsions- bzw. Adhäsionsvermögen voll ausgenutzt werden muß.

Von der chemischen Industrie aus bestehen da keine Schwierigkeiten, wir sehen hierfür durchaus Möglichkeiten. Beispielsweise kann man Kordgewebe, bei denen sehr hohe Schußdichten vorliegen, einwandfrei schlichten, und zwar mit ganz geringen Schlichtmengen eines mittelviskosen Zelluloseäthers, wobei etwa nur 2,5 bis 3 Prozent appliziert werden, das heißt, man erhält eine Schlichteaufgabe von maximal 4 Prozent auf der Faser.

Kratzsch: Herr von Kannen, würde diese modifizierte Schlichtform des Mehrtrögsystems für den Schlichter eine neue Investition bzw. eine Verteuerung des Prozesses bedeuten? – Das wäre aber nicht im Zuge der Zeit. Anschließend würde ich Herrn Dr. Thater bitten, eben jetzt mit zwei Schlichten hintereinander anstatt mit bloß einer zu arbeiten.

Von Kannen: Ja, sofern der nötige Platz zur Verfügung steht, kann man natürlich eine vorhandene Schlichtmaschine dahingehend umbauen, daß diese Maschine nachher den erwähnten Prozeß erlaubt. Ich möchte aber in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß bei Neuanschaffungen von Maschinen schon vielfach der Wunsch geäußert wird – auch im Hinblick auf die immer dichteren Ketteinstellungen bei größeren Gewebebreiten –, mit mehreren Schlichtvorrichtungen zu arbeiten. Das kommt uns eigentlich für den vorher erwähnten Schlichtprozeß sehr entgegen, weil man solche Maschinen alternativ dazu verwenden kann, die Kette in einer Passage durch zwei hintereinanderstehende Tröge oder aber – zur Reduzierung der Kettichte im Trog – nur je eine Kethälfte durch je einen Trog führen kann. Hier kann ich also gewisse Schwierigkeiten in bezug auf die Penetration der Kette eliminieren bzw. das angestrebte Herabsetzen der Beanspruchung des Fadens im Trockenteilfeld etwas reduzieren.

Eine solche Maschinenauführung ist also für mehrere Prozesse dienlich, wobei wir wieder zu dem Trend nach Universalmaschinen, die nach Möglichkeit alles können sollen, zurückkehren.

Kratzsch: Halten Sie es für möglich, daß eine Universalmaschine verlangt wird, oder ist das eine Ihrer Konzeptionen, daß Sie möglichst eine Universalmaschine für die ganze breite Palette der Anwendungsmöglichkeiten konstruieren wollen? Ich glaube, da kämen Sie doch einem Wunsch des Marktes sehr entgegen!

Von Kannen: Die Vorstellungen sind hierüber eigentlich noch nicht so recht präzisiert. Diese Frage, die Sie jetzt stellten, ist mit der Frage einer Großschlichterei sehr eng verflochten – ich möchte aber zum jetzigen Zeitpunkt die Notwendigkeit dafür bezweifeln. Die Anforderungen, die der Markt heute beispielsweise an die Weber stellt – und das ist doch letzten Endes das, was uns überhaupt erst existent macht –, sind sehr differenziert. Das steht auch dem Wunsch entgegen, daß man beispielsweise auf standardisierte Kettfadenzahlen kommen möchte.

Ich würde also die Frage so beantworten: Im Moment, wo wir nur noch über Großschlichtereien verfügen, wird sich eine Spezialschlichtmaschine lohnen. Solange aber heute doch noch eine nicht unbedeutende Anzahl von Textilbetrieben, sprich Weber, das Bestreben hat, unabhängig und flexibel zu bleiben und sich schnell auf die verändernden Marktforderungen einzustellen, solange müssen wir danach trachten, eine Maschine anzubieten, die die verschiedensten Schlichtverfahren möglichst optimal gestattet.

Kratzsch: Habe ich Sie recht verstanden, daß sozusagen das Vorhandensein vieler kleiner Schlichter die Entwicklung einer Universalmaschine hemmt? In dem Moment aber, wo sich mehrere dieser kleinen Schlichter zu größeren Komplexen zusammenschließen, wären Sie dann eher bereit, dem Konzept der Einheitsmaschine näherzutreten? – Denn ich nehme an, daß die Gedanken, wie das Problem zu lösen wäre, in Ihrem Hause schon auf dem Reißbrett konzipiert sind. Sie wer-

den sich doch nicht wie die Stärke erst einmal von den Entwicklungen überraschen lassen?

Von Kannen: Vor Überraschungen ist man allerdings nie sicher. Ich würde aber sagen, es ist genau umgekehrt, wie Sie es eben geschildert haben. Wir müssen davon ausgehen, daß heute schon sehr viele Textilbetriebe in der Größenordnung von 400 bis 500 Webmaschinen existieren. Diese Betriebe werden in der Regel eine eigene Schlichterei haben wollen, weil hier beispielsweise eine Schlichtmaschine in der Lage wäre, die Produktion zu schaffen. Selbstverständlich kommt es hier auf die Art der Produktion an.

Diese Tatsache, daß es also sehr viele Betriebe gibt, die selbst schlichten wollen, die bedingt, daß wir uns nach wie vor auf die Schaffung einer Universal-schlichtmaschine ausrichten müssen. Ganz primitiv ausgedrückt – und ich spreche jetzt für alle Schlichtmaschinenhersteller –, ist unsere erste Frage an einen Kunden, der eine Schlichtmaschine kaufen möchte, immer die: „Was wollen Sie damit machen?“ – Und darauf kommt dann sicher prompt die Antwort: „Alles, denn ich kann ja heute noch gar nicht wissen, was der Markt morgen von mir verlangt.“ Leider haben die derzeitigen Schlichtmaschinen eine sehr hohe Lebenserwartung, und das bedeutet doch, daß man mit der Maschine praktisch dann auch das machen will, was erst in zehn Jahren up to date sein oder gewünscht werden wird.

Wir müssen daher eine Grundkonzeption einer Maschine haben, die sich für die verschiedensten Ketten, die zu schlichten sind, modifizieren läßt, und zwar auf möglichst einfache Art und Weise. Ich würde also sagen, beide Forderungen stehen zur Zeit nebeneinander: die Universal-schlichtmaschine für den normalen Textilbetrieb und die Spezialschlichtmaschine für den Großschlichter, wobei der Großschlichter nur unter den Chemiefaserherstellern zu suchen ist.

Kratzsch: Herr von Kannen, wenn wir aber nicht nur den EWG-EFTA-Raum sehen, wo wir von der Spezialisierung leben, sondern – ich nehme an, daß Ihre Industrie ja einen nicht unerheblichen Exportanteil hat – beispielsweise die Entwicklungsländer, wo sehr wahrscheinlich dem Großschlichter mehr Chancen eingeräumt werden als in unseren mehr auf Individualismus eingestellten Regionen. Wie entwickeln sich dort die Dinge?

Sie erwähnten in Unterhaltungen, die wir gemeinsam führten, Webereien mit einigen tausend Webstühlen auf einem Fleck, Webereien mit Konzentrationen, wie wir sie in Mitteleuropa gar nicht kennen. Dahinter muß doch auch eine Schlichterei stehen! Bietet sich nicht so etwas gerade für den Export solcher Maschinen an, die möglichst universell sind, wobei ich Ihre Argumentation sehr begrüße, daß man so quasi ein Chassis liefert, auf dem man unterschiedliche Karosserien aufbauen kann?

Von Kannen: Zunächst einmal, was den Export betrifft, beträgt die Exportquote der deutschen Maschinenbauindustrie heute etwa 70 bis 80 Prozent. Die Forderungen, die andere, zum Beispiel überseeische Märkte stellen, sind uns daher recht gut bekannt. Die Forderung nach Flexibilität und Universalität steigt aber mit dem Quadrat der Entfernung dieser Länder von Europa, das heißt also, wenn Sie heute beispielsweise in Indonesien oder auf den Philippinen eine Schlichtmaschine anzubieten haben, dann wird der Kunde viel eher eine Maschine, auf der er außer Baumwollgarnen auch ungedrehte Polyamide schlichten kann usw., verlangen als jemand hier in Europa, der doch eine gewisse Begrenzung in bezug auf seine Marktinteressen vornehmen muß. Unsere Arbeit in bezug auf objektive Beratung ist in Übersee, besonders in den Entwicklungsländern, viel, viel schwieriger, als das hier der Fall ist.

Kratzsch: Darf ich doch noch einmal Herrn Dr. Thater um eine Stellungnahme zu dem Mehrtrögsystem bitten? Was wird in der Folge auf den Veredler zukommen, und wie sieht die Entschlichterseite dabei aus? Bestehen auch Chancen, Ihre Produkte ähnlich, wie wir das Problem bei den Maschinen diskutierten, zu vereinheitlichen?

Thater: Das Mehrtrögsystem ist wirklich eines der Themen, das uns jetzt etwas Kummer macht. Man kann sich leicht vorstellen – rein morphologisch –, daß eine Kern-Mantelschlichte einem normalen Entschlichtungsprozeß kaum zugeführt werden kann, weil ja der Mantel in der Lage ist, den Kern so abzusichern, daß eine zwei- oder mehrfache Entschlichtung,

zumindest aber eine Entschlichtung mit größeren Verweilzeiten nötig wird.

Zu diesem Problem gehört auch der Fall, den ich vorhin nannte, bei dem sich offenbar bei einer Kombination von Polyacrylaten und Stärke eine Kern-Manteschlichte bildete, wodurch starke Laufschwierigkeiten an der Maschine auftraten, so daß der Artikel zunächst praktisch gar nicht beherrschbar war. Es handelte sich um einen dichtgeschlagenen Popelin, der nicht im Strang gefahren werden konnte, sondern nur breit. Ich würde aber gern diese Frage an Herrn Dr. Klemm noch weitergeben, der ja sicherlich als Fachmann für die Entschlichtung von Stärkeschlichten auch einiges dazu sagen kann.

Klemm: Das Problem kam ziemlich überraschend auf uns zu, und bis heute kann es weder mit einem Einbadentschlichtungsverfahren noch mit einem Eindurchgangsentschlichtungsverfahren gelöst werden. Die Stärke-Polyacryl-Kombinationen sind derart hartnäckig bei der Entschlichtung, daß man zuerst einmal die Stärke und dann das Polyacryl mit Lauge oder auf einem anderen Weg entfernen muß. Diese Kombinationen machen aber unbedingt zwei Durchgänge erforderlich, was eine wesentliche Verteuerung bedeutet. Kombinationen liefern zwar sehr gute webtechnische Resultate, je geschlossener und je härter die Oberfläche ist, desto besser ist die Webstuhlleistung, aber umso schlechter ist dann die Entschlichtbarkeit.

Diese beiden Faktoren sind leider gegenläufig, und man sollte daher mit vernünftigen Kompromissen arbeiten, so daß beide Seiten zu ihrem Recht kommen. Außerdem kann eine Schlichte – je nachdem, wie sie aufgetragen oder getrocknet wurde – gut oder schlecht entschlichtbar sein. Wir kennen Schlichten, die, auf einer Trommelschlichtmaschine übertröcknet, überhaupt nicht entschlichtbar sind, die sich aber, wenn sie auf einer Düsenmaschine oder auf einer Lufttrockenmaschine getrocknet werden, ohneweiters entschlichten und auswaschen lassen.

Man sollte sich aber auch auf der anderen Seite darüber klar sein, daß – wenn man Stärke, Eiweiß und eine Fettkomponente miteinander kombiniert und übertröcknet – man damit einen Kuchen bäckt, der nicht mehr herunterzubringen ist. Von seiten der Schlichtemittelhersteller sollte nach meiner Ansicht einmal genau festgelegt werden, welche Schlichtemittel sich vertragen und welche nicht, so daß der Weber einigermaßen weiß, was er auf keinen Fall tun darf. Der Schlichtemittelhersteller sollte aber auch angeben, wie getrocknet werden soll und wie hoch die Auflage sein darf, damit die Schlichte mit vernünftigen Einrichtungen in der Entschlichtung wieder entfernt werden kann.

Der Schlichtmaschinenhersteller soll sich aber auch darüber im klaren sein, daß man bei extremen Bedingungen in der Trocknung eine Situation schaffen kann, mit der man in der Entschlichtung nicht fertig wird.

Um aber gerecht zu bleiben und nicht alles auf die Weber und auf die Schlichtemittelhersteller zu schieben, muß man auch sagen, daß in der Ausrüsterei gewisse Fragen einfach heute noch unbefriedigend gelöst sind. So ist zum Beispiel das Auswaschen in der Ausrüsterei in keiner Weise gelöst. Hier werden riesige Wassermengen mit schlechtestem Nutzeffekt aufgewendet. Auch von dieser Seite könnte man gerade im Hinblick auf die Hochleistungsmaschinen, die mit verstärkten Schlichten arbeiten, einiges verbessern. Man sollte bessere Auswascheinrichtungen haben, die mechanisch besser ausgedacht sind, und nicht mehr so große Wassermassen benötigen; dies schon im Hinblick auf unsere Wasserknappheit.

Eines steht fest: Das Problem betrifft die Schlichtemittel- und die Schlichtmaschinenhersteller sowie die Weber und Ausrüster in gleicher Weise, und wenn alle zusammenarbeiten, dann sind sicher ganz wesentliche Verbesserungen zu erzielen. In Vertikalbetrieben, wo die Möglichkeit besteht, daß die Leute ihre Erfahrungen untereinander austauschen, kann so unter Umständen der hohe Aufwand für die Schlichte durch einen wesentlich geringeren bei der Ausrüstung kompensiert werden, so daß die Endsumme günstiger ausfällt.

Kratzsch: Herzlichen Dank, Herr Dr. Klemm, für Ihre ausgezeichneten Ausführungen gerade zu dieser Zusammenfassung: vollstufige Betriebe und Zusammenarbeit der einzelnen Sektoren, die hier wirklich Fortschritte bringt!

Thater: Ich möchte nur ganz kurz noch das ergänzen, was Herr Dr. Klemm sagte. Selbstverständlich sind verfahrens-

technische Verbesserungen immer möglich und auch nötig. Die Waschmaschinen wurden ja gerade in letzter Zeit sehr wesentlich verbessert, wobei weitere Leistungssteigerungen noch möglich sind.

Ein Problem, das ich noch kurz anreißen möchte, weil es uns sehr großen Kummer macht, ist das Nacharbeiten der Ketten am Webstuhl. Wenn Sie so etwas in der Weberei dulden (wenn vielleicht Weber da sind und zuhören!), dann dürfen Sie mit Sicherheit mit Schwierigkeiten rechnen. Örtliche Farbunterschiede sind als Folge an der Tagesordnung, die dann natürlich außerordentlich schwer auszugleichen sind. Für diesen Zweck werden die abenteuerlichsten Materialien eingesetzt – ich denke hier an die Benutzung von Spraydosen oder an die Bohnerwachsbotte, die man neben den Webstühlen oft finden kann. Das alles macht dem Veredler natürlich oft große Schwierigkeiten, obwohl das nur eine Randerscheinung ist.

Da Herr Dr. Wolf auch Kostenvergleiche durchgeführt hat, möchte ich diese von der Veredlung her ergänzen, um Vorstellungen von den Größenordnungen zu geben. Eine Normalentschlichtung, enzymatisch, kann man sehr preisgünstig in einem gut ausgefeilten Verfahren durchführen, wobei man 0,3 Dpf/m² ansetzt. Wenn intensive Waschgänge erforderlich sind und eventuell längere Verweilzeiten, dann verteuert sich der Prozeß auf das Zehnfache, nämlich auf 3 Dpf/m². Mit einer weiteren Verzehnfachung der Kosten muß man rechnen, wenn Färbereifehler entstehen, die repariert werden müssen. Sie sehen daraus am besten, wie wichtig es ist, das Problem von vornherein sicher anzupacken und sich keine Winkelzüge zu leisten; denn sobald das geschieht, kostet es viel Geld und wird eigentlich nicht mehr tragbar.

Wolf: Ich möchte zur Frage der Entschlichtung noch ein paar Worte sagen. Wir als Schlichtemittelhersteller benutzen ja sehr gerne den Begriff der Wasserlöslichkeit. Wasserlöslich im eigentlichen Sinne, das heißt molekular in Wasser löslich, sind nur synthetische Schlichtemittel. Die Naturstoffschlichten sind in Wasser bloß dispergierbar bzw. mehr oder weniger quellbar und nur kolloidal löslich.

Nun geht es aber nicht allein darum, ob eine Substanz echt molekular in Wasser löslich ist, sondern es geht für den Ausrüster vor allen Dingen darum, wie rasch sich eine Substanz in Wasser löst. Das Kernproblem ist hier die Lösungsgeschwindigkeit, die aber nur im Laboratorium experimentell genau untersucht werden kann. Wir haben beispielsweise Filme konstanter Dicke aus Schlichtemittel gegossen, die definiert konditioniert wurden, und mit diesen Lösungsversuche durchgeführt. Die Zeit, die benötigt wird, um diesen ins Wasser hängenden Film aufzulösen, gibt interessante Aufschlüsse über die Lösegeschwindigkeit der verschiedenen Schlichtemittel. Dieses Experiment kann in jedem Textillaboratorium sehr leicht durchgeführt werden.

Es wurde vorhin von Problemen bei der Entschlichtung von Kombinationen aus synthetischen Schlichten, speziell aus Polyacrylaten, und gewissen Stärkeprodukten gesprochen. Die Entschlichtbarkeit solcher Kombinationen wird ganz maßgeblich davon abhängen, welche Stärkekomponente ausgewählt wurde. Es gibt ja – von den prinzipiell wasserunlöslichen nativen Stärken angefangen bis zu den hochveredelten, nahezu 100%ig wasserlöslichen Stärkederivaten – ein weites Spektrum. Ich kenne eine ganze Reihe von Fällen aus der Praxis von Großunternehmen, wo beispielsweise Polyester/Baumwollartikel mit solchen Kombinationen geschlichtet wurden und anschließend durch eine einzige Passage auf einer Breitwaschmaschine unter geeigneten Bedingungen kontinuierlich entschlichtet und den Folgeprozessen ohne irgendwelche Schwierigkeiten zugeführt werden konnten. Das ist also prinzipiell möglich.

Das Problem liegt hier weniger bei den synthetischen Produkten, sondern bei der mitverwendeten Stärkekomponente. Es ist auch nicht nur die Chemie der verwendeten Schlichtemittel, die hier eine Rolle spielt, sondern es ist auch die Physik des Schlichteprozesses, die hier entscheidend ist. Wenn beispielsweise eine Kettstelle eine halbe Stunde in einer Standstelle bei 140° C gebraten wird, dann ist es natürlich für die Entschlichtung prinzipiell gleichgültig, welche Schlichtemittel Sie dabei verwenden; sie wird hinterher viel schwieriger zu entschlichten sein als eine Stelle, die mit Normalgeschwindigkeit durch die Maschine lief und wo auf der Faser Temperaturen von über 100° C kaum erreicht wurden.

Bei allen extremen Trocknungsprozessen bzw. bei Überhitzungen vollziehen sich an allen Schlichtemitteln Dehydratisie-

rungsprozesse, die den nachträglichen Quellvorgang beim Entschlichten erschweren bzw. die unter Umständen sogar so weit gehen können, daß die Schlichte sehr schwer bzw. unlöslich wird.

Dierkes (aus dem Saal): Sie kamen zwar zu dem Entschluß, daß man auf der Ware angeben solle, mit welchem Schlichtemittel sie geschlichtet wurde, ich hätte aber gerne gewußt, welche Analysemethoden zur Verfügung stehen, um hinterher prüfen zu können, ob die Ware wirklich völlig entschlichtet ist. Gibt es vielleicht eine kurze Farbreaktion, durch die der Praktiker feststellen kann, ob auch die Polyvinylalkohole oder die Polyacrylate restlos entfernt sind? Kann man das schnell und einfach feststellen?

Wolf: Für Stärke ist ja der Jodtest bekannt, der uns als Vorbild dient, eine solche Reaktion auch für andere Schlichtemittel zu verwenden.

Für Polyvinylalkohole gibt es eine Reaktion, die ähnlich leicht durchzuführen ist. Diese ist ausgesprochen spezifisch für Polyvinylalkohole, und man kann damit Mengen bis zu 0,1 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol auf dem Gewebe noch mit Sicherheit nachweisen.

Wir haben leider bis jetzt vergeblich gesucht, ähnliche Reaktionen auch für Carboxymethylzellulose bzw. für Zelluloseäther zu finden. Dort wäre so eine Nachweisreaktion ebenfalls dringend nötig, da ja die Carboxymethylzellulose den Griff des Artikels nicht beeinflußt und es daher sehr schwierig ist zu sagen, ob noch ein Schlichtemittel auf dem Artikel vorhanden ist oder nicht. Bei den Polyacrylaten scheiterte die Erstellung einer spezifischen Nachweisreaktion bisher an der sehr weitgespannten Chemie der Polyacrylate. Es gibt ja Polyacrylate der verschiedensten chemischen Zusammensetzung, folglich

ist es natürlich auch außerordentlich schwierig, eine spezifische Tüpfelreaktion zu finden, die auf Acrylate bzw. nur auf die gesuchten Acrylate anspricht.

Kratzsch: Ich bedanke mich bei meinen Kollegen hier oben auf der Bühne recht herzlich für die Diskussionsbeiträge und die leichten Streitgespräche. Man möge mir das eine oder andere nicht übelnehmen, vor allem wenn ich versuchte, das eine oder andere Mal etwas provokatorisch vorzugehen.

Albrecht: Ich möchte Ihnen ganz besonders danken, daß Sie in den vergangenen zweieinhalb Stunden all die vielen Probleme, die den Schlichter bedrücken, umrissen haben. Ganz mustergültig haben Sie erarbeitet, wie wichtig es ist, daß alle Beteiligten ihre Erfahrungen austauschen und daß man die Schlichterei keineswegs als Selbstzweck betrachten kann, sondern bloß als Mittel zum Zweck, vielleicht sogar als ein ganz besonders wichtiges Substrat. Die Schlicht- wie die Applikationsmethode, die hier unmittelbar angesprochen ist, ebenso wie die Technologie der Weiterverarbeitung, die verschiedenen Prüfmethode sowie die Kosten des Fertigartikels werden davon entscheidend beeinflußt, so daß es ein wesentliches Arbeitsgebiet ist und nicht etwas, das man mit dem kleinen Finger der linken Hand bloß so nebenbei betreiben soll.

Ich möchte hier auch an die ersten Ausführungen von Herrn Dr. Wolf anknüpfen, wo er sagte, daß als Schlichtekocher der beste Mann gerade gut genug ist.

Dem Schlichten muß man noch viel mehr Aufmerksamkeit widmen, und das hat man viele Jahre verabsäumt, was aber nun mit dem Blütenstrauß an Chemiefasern, der bereits da ist, nachgeholt werden muß. Deshalb fühlten wir uns ja auch verpflichtet, gerade bei einer Chemiefasertagung dieses Thema aus verschiedenen Perspektiven durchzudiskutieren.

Weltwirtschaft und Welthandel von morgen – Chancen und Gefahren – Gedanken auch aus der Sicht eines kleinen Landes

Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl

Chemiefaser Lenzing AG., Lenzing

Das Thema befaßt sich mit der Bedeutung des derzeitigen Integrationsprozesses im europäischen Wirtschaftsraum auch für all jene Staaten, die ein Arrangement mit der EWG suchen – einschließlich Österreich. Auf Grund der Inflationstendenzen und der Problematik der Währungsfrage, aber auch durch die Teilung der Welt in einzelne Wirtschaftsböcke drohen insbesondere der hoch exportorientierten Chemiefaserindustrie Schwierigkeiten. Um deren Sicherheit zu gewährleisten, sollte mehr Stabilität im Welthandel angestrebt werden.

Weiters wird auf die äußerst wichtige Rolle der Forschung hingewiesen, die dazu beitragen soll – z. B. durch Spezialisierung bzw. durch bessere Anpassung an die jeweiligen Marktgegebenheiten –, es auch den Industrien kleinerer Staaten zu ermöglichen, sich in Zukunft auf den internationalen Märkten zu behaupten.

Wenn ich mir im Untertitel vorbehalten habe, die Probleme auch aus der Sicht eines kleinen Landes zu beleuchten, so hat dies seine Ursachen darin, daß durch die derzeitigen Verhandlungen mit der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft der Großteil der europäischen Kleinstaaten nun einen Anschluß an Kerneuropa finden wird. Ich nenne hier Österreich, die Schweiz, Dänemark, Norwegen, Schweden, Finnland und Portugal.

Ein Vergleich der außenwirtschaftlichen Verflechtung großer und kleiner Industriestaaten zeigt, daß die letzteren einen viel größeren Teil ihres Wirtschaftsverkehrs mit dem Ausland abwickeln. Dies ist verständlich. Während sich der Gütertausch zwischen verschiedenen Wirtschaftsregionen bei großen Ländern zu einem beträchtlichen Teil innerhalb der eigenen staatlichen Grenzen abspielt, wird er bei kleinen Staaten zum grenzüberschreitenden Verkehr.

Während daher Unternehmungen in Großräumen im Zuge des technologischen Fortschrittes und der dadurch bedingten Erhöhung ihrer Produktion lange im Rahmen ihrer eigenen Volkswirtschaft expandieren konnten, war für Kleinstaaten schon früh die Teilnahme am technologischen Fortschritt fast gleichbedeutend mit einer Intensivierung der Außenwirtschaftsverflechtung. Diese Aussage gilt für den Bereich der industriellen Massenproduktion, da nach heutigen Maßstäben in bestimmten Bereichen schon die Produktion relativ kleiner Anlagen die Aufnahmefähigkeit des heimischen Marktes übersteigt. Sie trifft aber noch viel mehr auf sehr spezialisierte Produktionen zu, die gerade wegen ihres Spezialisierungsgrades und trotz verhältnismäßig geringen Produktionsumfanges für den Absatz einen großen Markt und sogar häufig im wahren Sinne des Wortes den Weltmarkt benötigen.

Die Entwicklung des Außensektors ist daher für die Volkswirtschaft eines kleinen Landes von erstrangiger Bedeutung. So besteht ein statistisch nachweisbarer Zusammenhang zwischen Wirtschaftswachstum und Exportentwicklung.

In Österreich waren beispielsweise Perioden stärksten wirtschaftlichen Wachstums auch Perioden, in denen eine kräftige Exportsteigerung feststellbar war. Ein hoher Grad außenwirtschaftlicher Verflechtungen kann daher bei kleinen Ländern in gewissem Maße als Indiz für den wirtschaftlichen Entwicklungsgrad des Landes angesehen werden. Wenn man vergleichbare europäische Kleinstaaten nach ihrer außenwirtschaftlichen Intensität reiht, entspricht diese Reihung ungefähr jener, die sich bei einer Reihung nach Bruttonationalprodukt pro Kopf ergeben würde.

Typisch für die geringe Außenhandelsverflechtung eines großen, industriell hochentwickelten Marktes sind die USA, welche einen Binnenumsatz von etwa 96% und ein Exportvolumen von nur 4% haben. Auch in Europa werden wir in der allmählichen Entwicklung zu einem großen Wirtschaftsraum feststellen müssen, daß sich der binnenwirtschaftliche Verkehr sehr stark intensivieren wird und daß der Export prozentuell zum Nationalprodukt des großen Wirtschaftsraumes kleiner werden wird.

The paper deals with the importance of the present process of economic integration also for those countries – including Austria – that are aiming to come to an arrangement with the EEC. Due to inflationary tendencies and the currency problem, but also to the division of the world into separate economic blocks, the highly export-orientated chemical fibre industry in particular might have to face difficulties. To ensure its thriving, more stability in world trade should be aimed at.

Moreover, the essential part of research is stressed which should help to enable the industries of small countries, too, to continue competing successfully on international markets, either by specializing or by better adaptation to the prevailing market conditions.

Ich darf hier ein typisches Beispiel der Chemiefaserindustrie anführen: Die großen Produzentenländer der EWG in Chemiefasern exportieren zwischen 12% und 20% ihrer Produktion, Österreich etwa 65 bis 75%, je nach Produkt.

Die starke Wirtschaftsverflechtung mit dem Ausland bringt allerdings eine gewisse Abhängigkeit der heimischen Wirtschaft von der Entwicklung in den Hauptabnehmerländern mit sich.

Es scheint jedoch, daß dieser Nachteil in der Vergangenheit etwas überbewertet worden ist. Je mehr die Interdependenz der nationalen Volkswirtschaften zunimmt, umso weniger wird es möglich sein, daß sich ein Land dem allgemeinen Trend entziehen kann. Da ein kontinuierliches Wirtschaftswachstum nur durch eine weitere Intensivierung der gegenseitigen Verflechtung der einzelnen Volkswirtschaften erreicht werden kann, müßte ein Bremsen dieser Entwicklung durch ein Land für dieses gleichbedeutend mit Wachstumsverlusten sein.

Um diese Abhängigkeit der Kleinstaaten von der konjunkturellen Wirtschaftsentwicklung ihrer Haupthandelspartner zu verringern, wird oft, den Grundsätzen der Risikostreuung folgend, gefordert, daß solche Länder versuchen sollten, ihre Ausfuhren möglichst stark zu streuen. Eine derartige Forderung nach „Dekonzentration der Außenhandelsverflechtung“ muß mit Vorsicht behandelt werden. Wenn man die Außenhandelsverflechtung europäischer Kleinstaaten nach Ländergruppen untersucht, zeigt sich, daß alle einen Großteil ihres Außenhandels mit ihren Nachbarländern, jedenfalls mit anderen europäischen Ländern tätigen. Dies ist aber letztlich nur eine Folge der Tatsache, daß die politischen Grenzen sich nicht mit jenen der natürlichen Wirtschaftsregionen decken und daß die tatsächliche Wirtschaftsentwicklung – wenn sie nicht durch staatliche Maßnahmen gehindert oder behindert wird – diesen „natürlichen“ Gegebenheiten folgt.

Zu den natürlichen Gegebenheiten gehört, daß sich regional nahe beisammenliegende Länder wesentlich leichter integrieren als weit voneinander entfernte Länder, aber auch, daß industrialisierte Länder untereinander einen stärkeren Handelsverkehr entwickeln, weil die Produktion eines industrialisierten Landes eben den Bedürfnissen einer Industriegesellschaft besser entspricht. Man wird sich daher darüber im klaren sein müssen, daß sich der Handelsverkehr zwischen industrialisierten Ländern und Entwicklungsländern viel langsamer und schwächer entwickeln wird als der Verkehr zwischen den Industrieländern.

Es wird deshalb ein politisches Wunschdenken bleiben, daß gerade der Verkehr zwischen den Industrieländern und den Entwicklungsländern stärker intensiviert wird. Eine solche Intensivierung wäre nur möglich bei einer sehr starken Kredit-Hingabe der Industrieländer an die Entwicklungsländer, was, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit sehr hohen Risiken verbunden ist. Diese Risiken werden teilweise von der Politik her gemildert, indem Staaten für Lieferungen industrieller Anlagen nach Entwicklungsländern teilweise Garantien oder Versicherungen für einen hohen Prozentsatz der Lieferungen übernehmen.

Es ist daher nur logisch, daß die europäischen Länder im Rahmen einer institutionalisierten europäischen Integration die Faktormobilität in ihrem natürlichen Wirtschaftsraum erhöhen, wodurch eine weitere Konzentration ihrer Wirtschaftsbeziehungen auf die anderen Teilnehmer in diesem Integrationsprozeß bewirkt wird. Im Interesse aller ist daher zu hoffen, daß die Verträge zwischen den sogenannten nicht beitragswilligen EFTA-Ländern und der erweiterten Europäischen Gemeinschaft gleichzeitig mit den Verträgen der Beitrittsverträge in Kraft treten können, so daß eine Wiedererrichtung von Handelsschranken zwischen ehemaligen EFTA-Partnern vermieden werden kann und gleichzeitig die Handelshemmnisse gegenüber den derzeitigen Ländern der Europäischen Gemeinschaften schrittweise beseitigt werden können.

Aus den erwähnten Gründen kann angenommen werden, daß die Zuwachsraten der außenwirtschaftlichen Verflechtung europäischer Kleinstaaten weiterhin im künftigen Integrationsraum am höchsten sein werden.

Es soll im folgenden kurz aufgezählt werden, wie die Entwicklungschancen für den Wirtschaftsverkehr mit den diesem Integrationsraum nicht angehörenden Staaten gesehen werden können. Man kann hier etwas vereinfachend drei Staaten-Gruppen unterscheiden: die außereuropäischen Industrieländer, die Länder mit einem anderen Wirtschaftssystem und die Entwicklungsländer.

Unter den Voraussetzungen, daß wenigstens der derzeitige Stand der Liberalisierung des Handels- und Zahlungsverkehrs auch in Hinkunft aufrechterhalten werden kann, wird man davon ausgehen können, daß sich der Wirtschaftsverkehr mit außereuropäischen Industriestaaten jedenfalls bei Spezialerzeugnissen, die schon heute nur weltweit abgesetzt werden können, auch in Hinkunft intensivieren wird.

Bei anderen Produkten werden die Entwicklungsaussichten nicht zuletzt davon abhängen, ob die Bemühungen im Rahmen des GATT, noch bestehende Handelshemmnisse weiter abzubauen, Erfolg haben werden. Es wäre jedenfalls für alle Beteiligten von Schaden, wenn sich derzeit feststellbare Tendenzen, den internationalen Handel durch Selbstbeschränkungsverpflichtungen zu kontingentieren, durchsetzen, da dies unweigerlich zur Folge hätte, daß alle Länder zu diesem Mittel greifen müßten. Viel richtiger wäre es, wenn die einzelnen Staaten ihre Wirtschaft so ausrichten würden, daß sie zu einer ausgeglichenen Zahlungsbilanz kommen im Rahmen der vielfältigen Möglichkeiten, wie aktiver oder passiver Handelsbilanzen, aktiven oder passiven Kapitalverkehrs, und nicht zu vergessen den Massentourismus, der z. B. bei einem hohen Handelsbilanzpassivum zum Ausgleich in der Zahlungsbilanz führen kann. Als Beispiel darf hier Österreich angeführt werden.

Wegen seiner geographischen Lage ist für Österreich die Entwicklung des Wirtschaftsverkehrs mit Ländern eines anderen Wirtschaftssystems ein besonderes Anliegen. Dieser Wunsch ist historisch begründet, denn bis zum Beginn des Zweiten Weltkrieges war Österreichs Export überwiegend nach dem Osten orientiert.

Wenn sich auch die Struktur der Wirtschaft sowohl in diesen Ländern als auch in Österreich geändert hat, so bestehen doch immer besondere Beziehungen, die Österreich als Lieferant dieser Länder einen Vorzug geben. Diese Staaten haben große Bedürfnisse im Anlagengeschäft für ihren industriellen Aufbau sowie auch in einem bescheidenen Umfang für höherwertige Konsumgüter. Österreich ist in der Lage, diese Bedürfnisse infolge der besonderen Kenntnis dieser Märkte gut zu befriedigen; andererseits sind wir ein rohstoffarmes Land, das aus diesen Ländern Rohstoffe zur Weiterverarbeitung in größerem Umfang beziehen kann. Dabei sind wir uns darüber im klaren, daß der Handelsverkehr mit diesen Ländern nicht überschätzt und auch nicht unterschätzt werden darf, weil durch die Eigenart der dortigen Wirtschaftsplanung der Lieferant von einem Jahr auf das andere vor die Alternative gestellt werden kann, daß er mit traditionell durchgeführten Lieferungen weiter nicht mehr rechnen kann.

In den letzten Jahren sind Bemühungen unternommen worden, die Märkte gegenseitig mehr zu öffnen und Mechanismen zu schaffen, die eine bessere Ausgewogenheit der gegenseitigen Vorteile für die Zukunft bringen sollen.

Intensivere Wirtschaftsbeziehungen mit Entwicklungsländern weisen in Europa derzeit nur Staaten mit kolonialer Vergangenheit auf. Die Gewährung von Präferenzen für Halb- und

Fertigwaren an diese Länder im Rahmen eines allgemeinen Präferenzsystems, durch die es den Entwicklungsländern ermöglicht werden soll, Absatzgebiete für ihre neuen Industrieprodukte zu schaffen, dürfte auch den Anteil der Importe aus Entwicklungsländern nach Industriestaaten in Hinkunft steigern. Außerdem ist zu erwarten, daß wegen dieser Präferenzen auf längere Sicht Produktionsverlagerungen jener Produktgruppen, bei denen die Entwicklungsländer Standortvorteile in der Produktion genießen, aus Industriestaaten nach Entwicklungsländern stattfinden werden. Diese Entwicklung steht zwar noch in ihren Anfängen, dürfte aber in Zukunft einschneidende strukturelle Auswirkungen auf unsere Volkswirtschaften mit sich bringen. Ich bin allerdings persönlich der Meinung, daß dieser Prozeß nur sehr langsam vor sich gehen wird. Dies deshalb, weil die Ansprüche an die Qualität von Konsumgütern in den Industrieländern immer mehr steigen; die Entwicklungsländer werden diesen Bedürfnissen nur sehr langsam folgen können.

Es darf dabei aber auch nicht übersehen werden, daß in alten Industriegruppen, wie z. B. in der Textilindustrie oder in der Papierindustrie, ein ungeheurer struktureller Wandel stattgefunden hat. Diese Industrien sind von arbeitsintensiven Industrien zu kapitalintensiven Industrien gewandelt worden – mit einem ungeheuerlich komplizierten Maschinenpark, dessen Bedienung eine hervorragend geschulte Industriearbeiterschaft braucht. Abgesehen davon müßte es als wirtschaftlich sehr bedenklich bezeichnet werden, wenn in einem großen Wirtschaftsgebiet die Befriedigung weitgestreuter primitiver Bedürfnisse von regional weit entfernten Räumen abhängig sein würde. Der Welthandel wird meines Erachtens nach in der Zukunft weiterhin stark zunehmen, was durch den Abbau internationaler Handelsschranken ebenso gefördert werden wird wie durch eine günstige Verkehrsentwicklung, die insbesondere den Massentransport wesentlich erleichtern wird. In den einzelnen Volkswirtschaften wird aber eine stärkere Spezialisierung der Erzeugung stattfinden, teilweise auf den Naturschätzen der betreffenden Staaten begründet. Wir müssen hier insbesondere an die in Entwicklung begriffenen Länder denken, die teilweise über bedeutende Bodenschätze verfügen, deren Förderung und Ausnützung primär auch durch die Industrieländer gefördert werden wird. Dadurch wird sich der Lebensstandard in diesen Ländern allmählich auf einer natürlichen Basis erhöhen, und die Länder werden daher auch interessantere Kunden, insbesondere für ihren industriellen Ausbau, auf dem Gebiet der Anlagen werden.

Ich darf für die Richtigkeit meiner These anführen, daß das Wachstum der Industrieproduktion in der Welt von 1969/1970 auf etwa die Hälfte zurückgegangen ist, der Wert des Weltexports stieg aber um 13% und mengenmäßig um 7% gegenüber 1969.

Für das kleine Land Österreich zeigt die Periode von 1960 bis 1970 überdurchschnittliche Zuwachsraten im Export, insbesondere in den Gruppen Maschinen, Verkehrsmittel, chemische Erzeugnisse und Fertigwaren. Österreich entwickelt sich auf Grund seiner bescheidenen Bodenschätze zu einem Veredlungsland, wird ein interessanter Importeur von Rohstoffen und Halbfabrikaten und entwickelt sich, in etwa der Wirtschaftspolitik der Schweiz folgend, zu einem Land, das immer stärker Halbfabrikate, Fertigfabrikate, Maschinen und Anlagen exportiert. Trotzdem ist der Exportanteil im Vergleich zu unserem Nationalprodukt im Jahre 1971 (Bruttonationalprodukt 416 Mrd. S nominell, Export 79 Mrd. S) noch immer gering im Vergleich zu anderen kleinen Ländern, wie z. B. Schweden, Schweiz und Belgien, daß heißt, wir haben hier uns noch mehr in die internationale Arbeitsteilung einzugliedern, um eine höhere Exportrate zu erzielen und damit einen besseren Ausgleich unserer Handelsbilanz zu finden (1971 Importe 104 Mrd. S, Exporte 79 Mrd. S).

Interessant ist auch ohne Zweifel darauf hinzuweisen, daß im Rahmen einer Blockbildung eine starke Umorientierung des Warenaustausches erfolgt. So ist unser Exportanteil, seit Österreich Mitglied der EFTA ist, nach dieser Region sehr stark gestiegen.

Ich bin überzeugt, daß auf Grund einer Integration Österreichs in eine größere europäische Wirtschaftsgemeinschaft die Warenströme sich nun auch wieder mehr nach den jetzigen EWG-Ländern orientieren werden, wenn ein entsprechender Zollabbau erfolgt ist. Es ist dies aber auch notwendig, weil wir ja von unserem Inlandsmarkt beträchtliche Anteile, insbesondere an die EWG-Industrieländer, verlieren werden. So

entsteht ein Zwang zur Spezialisierung, um leistungsfähig zu sein, und dadurch zu einer besseren Eingliederung in die internationale Arbeitsteilung.

Österreich wird aber auch trachten müssen, in neuen, zukunftsreichen Märkten besser Fuß zu fassen. Ich erwähne hier die afrikanischen Staaten, Südamerika und auch z. B. die Volksrepublik China, zu der wir gute Beziehungen unterhalten.

Insbesondere die kleinen und mittleren Betriebe werden zu einer Umstellung und Spezialisierung gezwungen sein, um in dem großen Markt, der uns in Zukunft zur Verfügung stehen wird, richtig Fuß fassen zu können, denn die kleineren und mittleren Betriebe werden in Massenprodukten gegen die Großkonzerne dieses gewaltigen Wirtschaftsraumes nicht bestehen können.

Die größte Gefahr für eine Intensivierung der weltwirtschaftlichen Verflechtung ist die inflationäre Wirtschaftspolitik in vielen, besonders in den großen Staaten. Wir haben in den beiden letzten Jahren eine weltweite Verstärkung der Inflation erlebt, wie wir sie seit der Korea-Krise Anfang der fünfziger Jahre nicht mehr beobachten konnten. Vor allem in den USA, wo es lange Jahre hindurch ein fast stabiles Preisniveau gegeben hat, setzte ein starker Preisauftrieb ein, der bis heute noch ungebrochen erscheint. Ich will hier nicht die Ursachen für diesen Preisauftrieb untersuchen, ob es die Geldpolitik, die Finanzpolitik oder die Lohnpolitik war, die ihn auslöste oder hätte verhindern können. Tatsache ist, daß der Preisauftrieb in einem so bedeutenden Land infolge der engen finanzwirtschaftlichen Verflechtung auf andere Länder übertragen wird. Diesem inflationären Trend können sich kleine Länder, die ja besonders stark außenhandelsverflochten sind, nur äußerst schwer entziehen.

Die Maßnahmen, die von den betroffenen Ländern gesetzt werden, um die Inflation zu bekämpfen, behindern nur zu oft den weltwirtschaftlichen Austauschprozeß. Beispiele dafür sind die Einführung der Importsteuer und die Beschränkung des Kapitalexports der USA. In den Ländern, die sich gegen einen Inflationsimport zu wehren versuchten, finden wir Preisregelungen und staatliche Preisüberwachungen auch für importierte Produkte oder Beschränkungen für Kapitalimporte, selbst wenn sie für Produktionsausweitungen dienen würden.

Ein kleines Land, dessen außenwirtschaftlicher Sektor relativ groß ist, hat natürlicherweise größere Schwierigkeiten bei der Abwehr einer importierten Inflation. Dabei können aber durchaus auch Maßnahmen angewendet werden, die sich günstig auf die weltwirtschaftliche Verflechtung auswirken. Wir konnten in Österreich mit einigen derartigen Maßnahmen, nämlich mit der Liberalisierung der Arbeitskräftewanderungen oder mit Zollsenkungen bzw. Liberalisierungen, gute Erfahrungen machen. Unsere interne Lohn- und Preispolitik hat sehr vorsichtig operiert, unser System der Sozialpartnerschaft bringt ein verantwortungsbewußtes Handeln beider Partner mit sich. Vielleicht lassen sich beide Maßnahmen – die weltwirtschaftlich günstig wirkende Inflationsbekämpfung und eine verantwortungsbewußte Sozialpartnerschaft – nur in kleinen Ländern anwenden, weil dort die weltwirtschaftliche Verflechtung stärker ist und die Bindungen zwischen den Sozialpartnern enger sind.

Ich muß aber eine gewisse Einschränkung zu den vorstehenden Ausführungen machen, denn wir haben im Jahre 1972 in Österreich sowohl auf dem Preis- als auch auf dem Lohnsektor eine stärkere Inflationsentwicklung als bisher nicht abwehren können. Wir haben mit Lohnsteigerungen in diesem Jahr von etwa 12 bis 13% zu rechnen. Unser Preisindex wird sich zwischen 5 und 6% erhöhen. Entscheidend für die inflationäre Entwicklung erscheint mir, daß sich in fast allen Ländern die Politiker der Wirtschafts-, Geld- und Währungspolitik bemächtigt haben, wogegen wir feststellen, daß, wenn wir 30 bis 40 Jahre zurückdenken, die Währungspolitik und auch wesentliche Teile der Wirtschaftspolitik ein Privilegium von Finanzwirtschaft und Volkswirtschaft waren, streng getrennt von der Tagespolitik. Heute zeigt sich in der ganzen Welt ein gewisser Trend zum Wohlfahrtsstaat, der uns mehr und mehr von der Leistung entfernt. Diese Politik kann nur über eine Inflation, das heißt über eine Geldentwertung, finanziert werden. Denn mindere Leistung und höhere soziale Ansprüche können nur über eine Geldentwertung ausgeglichen werden. Ich glaube auch, daß wir fast in allen westlichen Ländern heute über diesen Weg zu einer unerwünschten Verminderung unserer Investitionen kommen, was dann schließlich dazu führen könnte, daß wir teilweise von einer ursprünglich ge-

lenkten Inflation in eine galoppierende Inflation kommen. Ich möchte hier namens der Wirtschaft dies als eine sehr ernste Mahnung ausgesprochen haben. Es gibt ein unerschütterliches Prinzip, daß man nicht mehr verteilen kann, als man erarbeitet. Alles andere ist Lüge.

Die Inflation in einigen wichtigen Ländern, vor allem in den USA, hat letztlich die Sprünge in der internationalen Währungsordnung bewirkt, die sich im vergangenen Jahr zeigten. Die bisherige internationale Währungsordnung, fußend auf den Vereinbarungen von Bretton Woods, die eine der Grundlagen der starken Ausweitung des Welthandels und der guten wirtschaftlichen Entwicklung der westlichen Welt bildete, ist durch die Maßnahmen vom vergangenen August erschüttert worden. Bis jetzt zeichnet sich noch keine Lösung dieser Krise ab. Auch die Festsetzung der central rates im Dezember des Vorjahres hat das Währungsproblem noch nicht gelöst. Die noch offenen Probleme sind die Frage der Konvertibilität des Dollars und damit die Reservehaltung der Notenbanken und die zukünftige Wechselkurspolitik. Der Grund-Konstruktionsfehler des bisherigen Währungssystems, die Schaffung von Reserven durch die amerikanischen Zahlungsbilanzdefizite, ist noch nicht durch ein effizienteres System der Reserveschaffung abgelöst worden, das die Gewähr dafür bietet, nicht zuviel Reserven zu schaffen.

Kontrollierte Sonderziehungsrechte würden sich grundsätzlich für eine Lösung anbieten; dies wird aber noch langer Verhandlungen bedürfen. Bis die Welt zu einer Lösung kommt, werden die Wechselkurse einer Unsicherheit unterliegen und damit auch der Welthandel.

Eine vollkommene Beruhigung der Wechselkurse würde nur dann eintreten, wenn eine Harmonisierung der Wirtschaftspolitik der wichtigsten Länder gelingen würde. Auf weltweiter Basis wird das sicher nicht möglich sein, aber in Westeuropa könnte ich mir dies als erreichbares Ziel vorstellen. Eine gemeinsame, stabile europäische Währung wäre ein starker Impuls für die weitere Integration und damit für das Wirtschaftswachstum in Europa.

Für ein kleines Land bedeutet die Unsicherheit des Währungssystems eine besondere Schwierigkeit. Ein kleines Land hat nicht das Gewicht, bei den Verhandlungen eine bedeutende Stimme einzusetzen, um seine Interessen zu wahren. Österreich ist z. B. nicht Mitglied des Zehnerklubs. Andererseits wird im Außenhandel und in den anderen Transaktionen eines kleinen Landes kaum seine eigene Währung, sondern meist die Währung des anderen Partners oder Dollar und Pfund angewendet. Die eigene Währung ist zu wenig bekannt, die Marktstellung der exportierenden oder importierenden Firmen ist oft nicht stark genug, um die eigene Währung durchzusetzen.

Besonders für ein kleines Land ist daher die Frage der Kursicherung von Bedeutung. Eine marktmäßige Kursicherung ist international nur für kürzere Fristen möglich, und durch die Verteuerung, die dadurch eintritt, wird der Außenhandel behindert. Auf dem Gebiet der Kursicherung für langfristige Geschäfte konnten wir in Österreich durch die Heranziehung der Staatsschulden in ausländischer Währung für bereits abgeschlossene Geschäfte eine Lösung finden. Vor kurzem haben wir auch eine Kursicherung für neu abzuschließende Geschäfte im Rahmen der Exportförderung geschaffen. Für die Wechselpolitik eines kleinen Landes wären stabile Kurse zweifellos das Idealbild. Dieses zu verwirklichen liegt aber nicht in der Möglichkeit eines kleinen Landes, solange seine wichtigsten Handelspartner eine unterschiedliche Wirtschaftspolitik betreiben.

Wir haben deshalb in Österreich in der Wechselkurspolitik den Versuch unternommen, im Verhältnis zu unseren wichtigsten Handelspartnern stabile Kurse zu halten. Diese Richtlinie war auch für die Festsetzung der central rates und die Kursbewegungen innerhalb der neuen erweiterten Bandbreiten maßgebend. Der Kurs des Dollars ist allerdings, weil die USA nicht zu unseren wichtigsten Handelspartnern gehören, der Entwicklung der Dollarkurse bei unseren wichtigsten Handelspartnern entsprechend gesunken.

Ein großer Teil der Wechselkursproblematik würde durch die Schaffung einer europäischen Währung beseitigt werden. Voraussetzung wäre natürlich, daß die Länder der europäischen Wirtschaftsunion eine gleichmäßig ausgerichtete Zahlungsbilanzpolitik betreiben. Ich bin der Überzeugung, daß es möglich ist, diese Währung stabiler zu halten, als dies derzeit bei der amerikanischen Währung möglich ist. Als großer, von

einer stabilitätsorientierten Währungspolitik gesteuerter Raum wäre Europa dann auch weniger den von außen kommenden inflatorischen Einflüssen ausgesetzt, als es seine einzelnen Mitglieder heute sind.

Für die kleinen europäischen Länder, die sich dem Neutralitätsstatut verschrieben haben, bestehen Schwierigkeiten, sich an einer gemeinsamen europäischen Währung zu beteiligen, weil sie damit lebenswichtiges Hoheitsrecht an eine supranationale Stelle abtreten müßten. Es werden jedoch Lösungen gefunden werden, um den drei neutralen Staaten – Österreich, die Schweiz und Schweden – de facto eine Teilnahme zu ermöglichen. Eine Lösung durch die Orientierung ihrer Kurspolitik an den Kursen der EWG-Währung zeichnet sich bereits ab. Starre Kurse zwischen einer europäischen Währung und dem Schweizer Franken, dem österreichischen Schilling sowie der Schwedenkrone sind denkbar. Wir in Österreich haben schon zur Zeit der lateinischen Münzunion ein solches Verhältnis gehabt.

Die Welt wurde nach dem Zweiten Weltkrieg wirtschaftlich in zwei große Blöcke geteilt. Der eine Block waren Westeuropa und USA, der andere Block war Rußland mit seinen im Comecon angegliederten Ländern. Inzwischen ist eine EWG und eine EFTA entstanden, und Japan hat sich zu einer Weltwirtschaftsmacht entwickelt. Nun können wir EWG und EFTA heute schon als eine Einheit betrachten. Wir haben daher mit folgenden Blöcken zu rechnen: Westeuropa, USA, Japan, Comecon. Schließlich wird man berücksichtigen müssen, daß sich China zusammen mit einigen Ländern Ostasiens in der Zukunft ebenfalls zu einer bedeutenden Wirtschaftsmacht entwickeln wird.

Ist nun zu erwarten, daß hier eine immer stärkere interne, nach dem betreffenden Block ausgerichtete Wirtschaftspolitik entstehen wird, oder werden diese Blöcke miteinander Welthandel betreiben und über ihre Blockbildung hinaus zu einer internationalen Arbeitsteilung kommen?

Das ist eine der Kernfragen der siebziger und achtziger Jahre. In diesem Zusammenhang muß ich auch auf die vorher erörterte Frage zurückgreifen: Werden wir ein geordnetes Weltwährungssystem finden oder nicht? Denn über ein nicht funktionierendes Weltwährungssystem könnte wirtschaftlich eine Isolierung der Blöcke entstehen, weil der Warenaustausch nicht entsprechend finanziert werden kann.

Sie sehen aus diesen Ausführungen die starke Interdependenz des Geld- und Warenverkehrs und der Wohlstandsentwicklung. Besonders hart betroffen würden von einer solchen Blockbildung die Entwicklungsländer, die dann mangels eines entsprechenden Welthandels in ihrer Entwicklung stark gehemmt sein würden, was politisch völlig unerwünscht ist.

Wenn sich heute schon im Rahmen der abgehaltenen Welthandelskonferenzen unüberbrückbare Gegensätze zwischen den Interessen der Entwicklungsländer und den Interessen der Industrieländer zeigen, so muß darauf hingewiesen werden, daß im Rahmen einer solchen vorerwähnten Blockbildung die Problematik der Entwicklungsländer fast unlösbar werden würde.

Eine wesentliche Hilfe zur Verhinderung einer solchen unerwünschten Entwicklung könnten die multinationalen Konzerne und Banken geben. Erstere könnten einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, daß über die Blockbildung hinweg wenigstens teilweise eine wirklich internationale Arbeitsteilung erfolgt. Durch die multinationalen Banken könnten Möglichkeiten zu einem verbesserten Zahlungsverkehr eröffnet werden. Die derzeitige industrielle Entwicklungsphase steht im Zeichen der industriellen Reorganisation, die durch Konzentrationsbestrebungen, steigenden Aufwand für Forschung und Entwicklung, Internationalisierung des Aktionsradius der großen Unternehmen gekennzeichnet ist.

Bei der Aufbringung der für den industriellen Anpassungs- und Wachstumsprozeß erforderlichen finanziellen Mittel werden die Möglichkeiten rein nationaler Finanzierungsinstitute in zunehmendem Maße schon infolge der Internationalisierung und Integration der Weltwirtschaft geringer. Auf dem Finanzierungssektor hat dieser Integrations- und Konkurrenzprozeß ebenfalls zu Umwälzungen geführt. Dies zeigt sich in der Gründung von multinational tätigen Finanzierungsinstituten, die in der Industrie für Finanzierungen immer mehr Bedeutung gewinnen.

Ich könnte mir vorstellen, daß die multinationalen Banken auch einen Beitrag dazu leisten könnten, das Zinsgefälle in

der westlichen Welt zu vergleichmäßigen, nachdem sie durch ihre internationale Beweglichkeit das Geld rasch dorthin transferieren können, wo hohe Zinssätze entstehen. Dadurch würde eine Senkung dieser hohen Zinssätze in den betreffenden Ländern eintreten. Dies könnte ein sehr wesentlicher Beitrag dazu sein, daß schließlich das Kapital nicht dauernd von einem Platz zum anderen fluktuiert, eben dorthin, wo eine höhere Verzinsung erhältlich ist. Dazu würde es allerdings notwendig sein, daß das multinationale Banksystem eine wesentlich höhere Bedeutung bekommt, als es sie heute hat, denn überwiegend erfolgt die Industriefinanzierung heute national.

Obwohl der Sitz der multinationalen Banken heute überwiegend in London und in Brüssel als dem Verwaltungszentrum des größeren Europa ist, kann sich auch ein kleines Land zu einem sehr starken Finanzplatz entwickeln, wie es die Schweiz bewiesen hat.

Österreich hat heute als gute Voraussetzungen für einen starken Finanzplatz die Stabilität der politischen Verhältnisse, das internationale Vertrauen in West und Ost, die guten Beziehungen unter den Sozialpartnern, die glaubwürdige Neutralitätspolitik und die sich anbahnende Lösung eines Vertrages mit der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft.

Noch nicht befriedigend ist, daß Wien keine leistungsfähige Aktien- und Rentenbörse für in- und ausländische Wertpapiere hat und daß die Devisenbewirtschaftung vielleicht noch nicht jenen Liberalisierungsgrad erreicht hat, der für einen internationalen Finanzplatz notwendig ist. Da aber ein kleines Land in seiner Zahlungsbilanzpolitik sehr rasch durch große Finanztransaktionen gestört werden könnte, wird unsere Entwicklungszeit eine gewisse Zeit benötigen, um in größere Verhältnisse hineinzuwachsen.

Die Finanzierung der Investitionen der Chemiefaserindustrie ist ein schwieriges Problem so wie in fast jeder kapitalintensiven Industrie. Die Chemiefaserindustrie hat in den letzten zwei Jahrzehnten bedeutende Wachstumsstadien gezeigt, und es erforderte einen großen Kapitalaufwand von seiten der Chemiefaserindustrie, diesem möglichen Produktionswachstum zu folgen.

Die Chemiefaserindustrie unterliegt aber, wie jede Erzeugung von Massenprodukten, auch einer sehr harten Konkurrenz, und mit einer entsprechenden Befriedigung der Nachfrage sind die ursprünglich hohen Preise auf das Niveau von Massenprodukten zurückgeführt worden. Heute erfolgt weltweit ein Preiskampf um jeden Dollarcent per kg. Hier zeigt sich nun ein großer Widerspruch, nämlich großer Kapitalaufwand und sehr langsamer Kapitalrückfluß durch die Preisgestaltung der letzten Jahre. Nun gehört es zu den Eigenheiten der Chemiefaserindustrie als Industrie von Massenprodukten, daß man sie in solchen Größenordnungen erstellen muß, daß jede einzelne Produktionsstätte Millionen von Dollar Investitionsaufwand erfordert. Aus der Erfahrung heraus kann man sagen, daß heute eine Viskosefaseranlage unter einer Produktionsgröße von 70 000 tons pro Jahr kaum lebensfähig sein wird und wahrscheinlich im Konkurrenzkampf der siebziger Jahre unterliegen wird. Der Beweis dafür sind die zahlreichen Schließungen der letzten Jahre von Produktionsstätten, die unter dieser Größenordnung lagen.

Bei den synthetischen Fasern darf man sagen, daß heute eine Minimalkapazität von 30 000 t erforderlich sein wird, um den Break-even-point zu erreichen, wobei ich nicht auf die heute vielfach auftretenden Preise Bezug nehme, die sicherlich auch bei dieser Größenordnung keine Rendite garantieren. Kleinere Produktionen können nur dann verantwortet werden, wenn sie in eine schon bestehende, sehr große Organisation integriert werden, wo für die Fixkostenverteilung schon andere Produktionsgrundlagen bestehen.

Leider ist in Europa durch die seit Jahren herrschende Verknappung der Arbeitskräfte oft nicht die Möglichkeit gegeben, synthetische Faser- oder Fädenproduktionen in bereits bestehende Großwerke einzugliedern, sondern diese mußten in neuen Gebieten erstellt werden, wo Arbeitskräfte zur Verfügung standen. Dies machte es erforderlich, Größenordnungen aufzubauen, die als Einzelwerk rentabel arbeiten konnten. Dadurch entstanden zusätzliche Großkapazitäten, die zu einem unerträglichen Preisverfall geführt haben. Heute haben selbst moderne große Fabriken um ihre Rendite zu kämpfen. Bei einem Überangebot in einer kapitalintensiven Industrie werden Anbotspreise leider laufend unterboten, um die Kapazität der neu errichteten Fabriken auszunutzen.

Wenn dann die Nachfrage sukzessive das Angebot erreicht hat, sind von dem massiven Preisverfall nur mehr bescheidene Prozentsätze einzuholen. In Anbetracht der Preissituation und der Konjunkturrempfindlichkeit der Betriebe sind diese in einem bedeutenden Ausmaß auf die Finanzierung aus Eigenmitteln angewiesen. Dazu kommt, daß der Markt, auf den die Kapazitäten zugeschnitten sind, ohnehin nicht mehr der nationale, sondern der internationale Markt ist. Auch die österreichische Produktion wird etwa zu zwei Dritteln exportiert, wobei die BRD, die Oststaaten, Südafrika, Großbritannien und die USA die wichtigsten Abnehmerländer sind. Normalerweise ist der Exporterlös für die Chemiefaserindustrie schlechter als der Erlös im Inland, weil bei den Lieferungen in das Ausland die Zölle des Empfängerlandes übersprungen werden müssen.

Österreich befindet sich hier in einer anderen Position, weil wir z. B. bei den synthetischen Fasern keine Zölle haben und daher um das Inlandsgeschäft genauso kämpfen müssen wie um das Geschäft im Ausland. Da wir in Österreich keinen Zoll auf diesen Fasern haben, ist jeder ausländische Produzent interessiert, in einen Markt ohne Zollbarrieren zu liefern, und der Konkurrenzkampf in Österreich ist deshalb so hart geworden, daß die Chemiefaserindustrie gezwungen ist, zu sehr tiefen Preisen an die heimische Textilindustrie zu liefern. Der verhältnismäßig hohe Verbrauch an Viskosefasern, die einen Zoll in Österreich haben, ist jedoch ebenfalls nur über ein sehr tiefes Preisniveau möglich.

Natürlich ist die Investitionsfinanzierung am unproblematischsten dort, wo selbst nach Zahlung einer angemessenen Dividende das Investitionsvolumen voll aus dem verbleibenden Netto-cash-flow gedeckt werden kann. Eine solche günstige finanzielle Situation findet sich aber trotz des Umstands, daß die Chemiefaserindustrie auch in Zukunft eine typische Wachstumsindustrie – wenngleich ohne die hohen Pioniergeinne der Anfangsjahre – ist, nur bei einzelnen der internationalen Konzerne. Diese können es sich leisten, ihre Investitionsprogramme nach strengen Mindestrenditemaßstäben auszuwählen und die Dividende jeweils nach dem Residuum festzulegen, das heißt dem Saldo, der nach der Finanzierung der Investitionsprojekte aus dem Cash-flow verblieben ist.

Anders ist die Situation bei Firmen, die ihren Investitionsbedarf nicht voll aus ihrem Netto-cash-flow, das heißt nach Zahlung einer angemessenen Dividende oder nicht einmal aus dem Brutto-cash-flow, das heißt bei voller Einbehaltung der Gewinne, finanzieren können. Bei diesen Unternehmen wird die Entscheidung über die Gewinnverwendung maßgeblich von der Möglichkeit, ihren Finanzierungsbedarf am Kapitalmarkt abdecken zu können, beeinflusst.

Solange das Kapitalangebot auf dem Kapitalmarkt elastisch ist und der Verschuldungsspielraum der Unternehmung ausreicht, ist die Finanzierung unproblematisch. Dabei wird die Entscheidung zwischen der Finanzierung durch Aktien, Industrieanleihen, Wandelanleihen und Schulscheindarlehen der Kapitalsammelstellen durch verschiedene Faktoren, wie Kosten, Fristigkeit, Besicherungsmöglichkeit und Zugang, beeinflusst. In Österreich jedenfalls besteht noch ein Mangel an langfristigen Industriekapital mit elastischer Besicherung, und auch der Anleihemarkt wird in erster Linie noch immer von der öffentlichen Hand ausgeschöpft. Da die Unternehmen aber unter allen Umständen ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Eigenmitteln und Fremdkapital aufrechterhalten wollen, sehen sie sich auch bei der Fremdfinanzierung gezwungen, in angemessener Relation zu den Krediten Kapitalerhöhungen vorzunehmen, wenngleich damit oft auch ein relativ teurer Finanzierungsweg beschränkt werden muß.

Die mit besonderen Risiken verbundenen Investitionen auf neuen Arbeitsgebieten, Forschung, Kapazitätsüberhänge und der damit verbundene Preiskampf und das zunehmende Gewicht der industriellen Betätigung im Ausland setzen jedenfalls eine ausreichende Selbstfinanzierung voraus. Bei entsprechenden Erträgen kann auch Fremdkapital in stärkerem Maße im Unternehmen engagiert werden. Sind aber einmal die Finanzierungsgrenzen erreicht, so bleibt nur die Möglichkeit, das Kapazitäts- und Preisproblem durch internationale Absprachen zu meistern oder durch Maßnahmen der Konzentration. Ein Unternehmen mit einer einzigen großen Faserart kann seine Faserpolitik in der Welt nicht entsprechend ausbauen, was die starke Konzentration auf dem Gebiet der Chemiefaserherstellung in den letzten Jahren erklärt. So hat z. B. Bayer seine ursprünglich einseitig auf Acrylfasern aus-

gerichtete Linie in der Unternehmenspolitik aufgegeben und zusätzlich auch noch die Polyester- und die Polyurethanproduktion aufgenommen.

Typisch ist auch, daß die von Preisrückgängen betroffenen italienischen Faserhersteller eine Vereinheitlichung des nationalen Chemiefasersektors durch Übernahme der Kontrolle des Snia-Viscosa-Konzerns durch den italienischen Chemieriesen Montedison herbeigeführt haben. Aus der neuen Verbindung ist eine Chemiefasergruppe entstanden, die in Europa größtenteils nach der niederländischen AKZO an zweiter Stelle steht. Die Transaktion, mit der der Montedison-Konzern an das Steuer der Snia Viscosa gelangte, vollzog sich dabei in mehreren Phasen. Die Übernahme von nunmehr 30% der stimmberechtigten Aktien von Snia Viscosa erfolgte ohne Barzahlung, und auch das Problem der Überkreuzbeteiligung an Tochtergesellschaften wurde gelöst.

Zur Politik der internationalen Konzerne gehört aber nicht nur die Übernahme kleinerer Gesellschaften, die in ihren Sog geraten und mit denen sie sich ergänzen, sondern auch das Auslaufenlassen von Produktionen, sobald diese unrentabel werden. So wird der holländische Chemiekonzern AKZO, der sowohl im Faserbereich (Enka-Glanzstoff) als auch im Chemie-sektor unter Preisdruck und den Folgen der Aufwertung leidet, im Rahmen der Gesundungsmaßnahmen fünf Betriebe in den Ländern Holland, Deutschland, der Schweiz und Belgien auslaufen lassen, wodurch Schätzungen zufolge an die 6000 Beschäftigte freigestellt werden dürften. Österreich ist von den in diesem Konzern geplanten Maßnahmen nicht betroffen.

Obwohl es in Europa in mehreren Jahren nur noch einige, vielleicht vier oder fünf große Chemiefaserkonzerne geben dürfte, wird die Spezialisierung sowie der europäische Markt auch den österreichischen Unternehmungen gute Wachstumschancen bieten. Allerdings wird der Umstand, daß in Zukunft auch der Ostblock und die Entwicklungsländer von den westlichen Fasermärkten stärker Besitz ergreifen werden und daß die internationalen Fusionen nicht nur mit dem Ziel durchgeführt werden, die Produktion auszuweiten, sondern diese auch zu verbilligen, auch auf die Entwicklung der österreichischen Industrie Auswirkungen haben. Eine dynamische Investitions-, Forschungs- und Marketingpolitik stellen damit grundlegende Erfordernisse für die Unternehmenspolitik der österreichischen Chemiefaserindustrie dar.

Die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg war durch eine starke Zunahme der Unternehmenskonzentration im Produktionssektor aller Industrieländer gekennzeichnet. Zur gleichen Zeit hat vor allem durch die multinationalen Gesellschaften auch die „grenzüberschreitende“ Konzentration zugenommen. Rein zahlenmäßig haben die Konzentrationen im nationalen Bereich deutlich überwogen. So zeigen längerfristige Untersuchungen für die sechziger Jahre deutlich, daß in den EWG-Staaten die Umgliederung im nationalen Bereich häufiger sind als die grenzüberschreitende Konzentration. Für die Jahre 1961 bis 1969 wurden in den Mitgliedsstaaten der EWG 1350 Kooperationsfälle zwischen Unternehmen des gleichen Landes gezählt gegenüber 1000 Vereinbarungen zwischen Unternehmen verschiedener Mitgliedsstaaten; dazu 1860 finanzielle Umgliederungen innerhalb des nationalen Bereichs (Fusionen, Konzentrationen, Beherrschungsverträge und andere Beteiligungen) gegenüber 260 solcher Vorgänge zwischen Unternehmen verschiedener Länder der Gemeinschaft. Dennoch ist die Bedeutung der grenzüberschreitenden Konzentration größer, als in diesen Zahlen zum Ausdruck kommt, da es sich um gesamtwirtschaftlich bedeutendere Unternehmen handelt.

Diese Entwicklung macht deutlich, daß gerade die Integration wichtiger Wirtschaftsräume auch zu einer gewissen Unternehmensgröße zwingt – bei selbstverständlichen Unterschieden nach Wirtschaftszweigen. Abgesehen von den technisch bedingten Gründen einer Massenproduktion ist es vor allem der Anreiz, den rasch wachsende Märkte bieten, der zur Konzentration führt. Dazu kommt die Möglichkeit einer billigeren Rohstoffversorgung durch international gestreute Dispositionsmöglichkeiten und die Lenkung der Gewinne nach den steuerlich günstigsten Ländern, solange differente Steuergesetzgebungen in Gültigkeit sind.

Die Wettbewerbspolitik auf nationaler Ebene wie auf der der Gemeinschaft wird sich in den nächsten Jahren verstärkt mit diesen immer wichtiger werdenden Konzentrationsphänomenen befassen müssen. Dabei sollte man vom Grundsatz aus-

gehen, daß Eingriffe in diesen Konzentrationsprozeß im wesentlichen nur dann gerechtfertigt sind, wenn der für die marktwirtschaftliche Ordnung unerläßliche Steuerungsmechanismus des Wettbewerbs gefährdet wird.

Manches spricht dafür, daß sich gerade in der Frage der Industriepolitik ein bedeutsamer Unterschied zwischen kleineren und größeren Volkswirtschaften zeigen wird. Gerade die kleineren Volkswirtschaften, wie z. B. die österreichische, sind in gewissem Umfang durch das Überwiegen einer klein- und mittelbetrieblichen Produktionsstruktur gekennzeichnet. Hier spielen nun die Vorteile einer konzentrationsfördernden Industriepolitik eine gewisse Rolle. Diese soll eine stärkere Rationalisierung und Automatisierung des Produktionsapparates ermöglichen, den technischen Fortschritt vor allem durch Intensivierung der Forschung und Entwicklung verstärken und schließlich das Hauptziel der Unternehmen, die Verbesserung der Rentabilität, ins Auge fassen. Letztlich geht es in allen Volkswirtschaften auch um eine gesunde Größenmischung der einzelnen Industrieunternehmen, vor allem aber auch darum, daß nicht immer die Fusion, sondern weithin auch die Kooperation rechtlich selbständiger Unternehmungen angestrebt wird.

Der wichtigste Funktionsbereich der industriellen Unternehmung ist die Produktion. Konzentrationsvorgänge in der Industrie sind nur dann sinnvoll, wenn sie zu einer Verringerung der Durchschnittskosten führen. Diese Ziele können entweder durch steigende Produktionsmengen und den Einsatz kostengünstiger Verfahren erreicht werden oder durch vertikale Konzentrationsprozesse, die zu Kostensenkungen führen können, wenn eine Kapazitätsharmonisierung der einzelnen Produktionsstufen herbeigeführt wird. Unternehmenszusammenschlüsse können aber auch zu einer Neugestaltung des Gesamtsortiments führen, was durch ein abgerundetes Angebot zu Erlössteigerungen führen kann.

Im Planungsbereich der Unternehmungen gelten bei der kostenmäßigen Betrachtung ähnliche Überlegungen wie zur kostengünstigsten Betriebsgröße im Produktionsbereich. Zweifellos sind Planungssysteme der Art, wie sie in überschaubaren Kleinunternehmungen optimal sind, in anderen Größenbereichen weniger gut brauchbar. Es ist daher eine differenzierte Betrachtungsweise erforderlich, die dadurch erschwert wird, daß sich der Planungserfolg eines bestimmten Systems außerordentlich schwer isolieren läßt. Darüber hinaus ist ein für eine bestimmten Unternehmensgröße angepaßtes Planungssystem nicht ohne weiteres auf ein anderes Unternehmen übertragbar. Weltweit gesehen bringt die verstärkte Konzentration auch für die Entwicklungsländer beachtliche Möglichkeiten. Die Internationale Handelskammer hat die Notwendigkeit einer Förderung des freien Waren- und Kapitalverkehrs immer wieder herausgestellt und der Privatinitiative bei Investitionen in Entwicklungsländern große Bedeutung beigemessen. Entscheidend ist das gemeinsame Zusammenwirken von Geber- und Empfängerländern, vor allem in Form der „joint ventures“. Größere Erfolge in dieser Richtung, vor allem durch verstärkte Investitionstätigkeit der internationalen Gesellschaften, setzen von seiten der Regierungen dieser Staaten voraus, daß dem privaten Unternehmertum entscheidende Sicherungen für das von ihnen investierte Kapital gegeben werden. Im Pearson-Bericht wird die Bedeutung des privaten Kapitalflusses in die Entwicklungsländer deutlich herausgestellt, die den größten Anteil an den Direktinvestitionen ausmachen, die von Quellen außerhalb der Entwicklungsländer finanziert werden. Diese Investitionen regen nicht nur die industrielle Entwicklung in diesen Ländern unmittelbar an mit allen positiven Folgen für den technischen Fortschritt, sondern vermindern auch den Importbedarf und bieten neue Exportchancen.

Die Hauptchance für die Entwicklungsländer ist der Ausbau ihrer natürlichen Rohstoffquellen mit Hilfe der hochindustrialisierten Länder. Ein weiterer Grund zur Unternehmenskonzentration oder zu großen Unternehmenseinheiten liegt in der heute unabdingbaren Notwendigkeit von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im industriellen Bereich. Es ist selbstverständlich, daß Großunternehmen dort ganz andere Möglichkeiten haben als mittlere oder kleinere Unternehmen. Wenn wir heute annehmen können, daß im Bereich der chemischen Industrie ca. 3,5% des Umsatzes für Forschung und Entwicklung aufgewendet werden, so ergäben sich z. B. bei einer Größenordnung von 10 Mrd. DM Jahresumsatz schon sehr beachtliche Beträge. Man kann sagen, daß solche Unternehmen geradezu Materialschlachten auf dem Gebiet der Forschung und Entwicklung liefern können. Da sich diese Groß-

unternehmen ebenfalls von Zeit zu Zeit Schwerpunkte in ihren Forschungsprogrammen setzen, ergibt sich ein so bedeutender Einsatz an Mensch und Material für bestimmte Ziele, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit damit gerechnet werden kann, daß die angestrebten Ziele mindestens zum wesentlichen Teil erreicht werden können.

Anders liegt es dagegen bei den Klein- und Mittelunternehmungen, die ihre Forschung natürlich selektiv auf ganz bestimmte Bereiche abstellen müssen, um erfolgreich zu sein. Die Forschung in solchen Unternehmen kann nur erfolgreich sein, wenn sie mit sorgfältig ausgewählten Kräften betrieben wird, die durch ihre geistige Kapazität und ihre individuelle Leistung erwarten lassen, daß die gesteckten Ziele erreicht werden können. Für Mittel- und Kleinunternehmen, die sehr forschungs- und entwicklungsabhängig sind, hat sich in den letzten zwei Dezennien oft gezeigt, daß sie nicht in der Lage sind, das notwendige Volumen an Forschung und Entwicklung zu betreiben, um mit ihrer Produktion an der Spitze bleiben zu können. Der dazu notwendige Aufwand war mit den zu erwartenden Gewinnchancen bei wahrscheinlichem Umsatz nicht in Einklang zu bringen. Die Folge davon ist, daß es gerade bei solchen Unternehmungen in sehr vielen Fällen zu Anschlüssen an Großunternehmungen oder zu Zusammenschlüssen mehrerer Mittel- und Kleinunternehmen kam, um zu Umsätzen zu gelangen, die das notwendige Forschungs- und Entwicklungsvolumen rechtfertigen. Eine andere Möglichkeit bei dieser Unternehmensstruktur ist der Erwerb von Know-how, das heißt, daß man versucht, durch Zukauf von Know-how die eigene Forschungsarbeit zu ersetzen.

Andererseits sind mittlere Unternehmen daran interessiert, ihre Forschungskosten zu verbilligen, indem sie sich Lizenznehmer verschaffen. Für das lizenznehmende Unternehmen entsteht dadurch jedoch eine gewisse Abhängigkeit. Ich würde für mittlere Unternehmen empfehlen, für die Basisproduktion auf alle Fälle eine eigene Forschung zu unterhalten und sich nur auf Nebengebieten durch Erwerb von Know-how in eine gewisse Abhängigkeit zu begeben.

Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß auch vom Forschungs- und Entwicklungsbereich ein zunehmender Konzentrationstrend in Richtung größter Unternehmenseinheiten ausgeht. Hierbei zeigt sich, daß dieser Trend zu großen Unternehmenseinheiten über die nationalen Grenzen hinaus zu multinationalen Unternehmen führt.

Interessante Fragen ergeben sich für die Industriepolitik im Zusammenhang mit dem technischen Fortschritt, dessen entscheidende Bedeutung für den wirtschaftlichen Wachstumsprozeß heute unbestritten ist. Ebenso deutlich ist, daß der Anteil der multinationalen Gesellschaften an der Erarbeitung des technischen Fortschrittes immer wichtiger wird. Dies bedeutet aber keineswegs, daß den mittleren Unternehmungen keine Chancen mehr in der Forschung und Entwicklung zukommen.

Eine eingehende Untersuchung des amerikanischen Senatsausschusses für Antitrust-Gesetzgebung hat gezeigt, daß der technische Fortschritt keineswegs in einem so entscheidenden Umfang auf die Großunternehmungen zurückzuführen ist. So sind 90% der Forschungs- und Entwicklungsaufwendung der internationalen Konzerne produktbezogen, nur 10% befassen sich mit der Erforschung neuer Produkte, oder Produktionsziele. So verbleibt auch den mittleren Unternehmungen in allen Volkswirtschaften ein weiter Bereich für die Entwicklung technischen Fortschrittes: vor allem in den Bereichen der Qualitätsproduktion und der hochspezialisierten und individualisierten Erzeugung. Gerade im Bereich dieser Möglichkeiten muß die Industriepolitik der kleineren Länder ein Klima schaffen, in dem sich Pionierunternehmer entfalten können. Dies setzt neben einer steuerlichen Förderung der Forschung und Entwicklung auch organisatorische Aufgaben voraus, wie die Errichtung ausreichender Dokumentationszentren.

Untersuchungen der UNO haben ergeben, daß von den drei Produktionsfaktoren Kapital, Arbeit und Technik im Sinne der entsprechenden technisch-wissenschaftlichen Kenntnisse dieser letzte Faktor immer entscheidender wird.

Sein Anteil liegt zumindest in den höchstentwickelten Industrieländern zwischen 40 und 80%, je nach Produktionszweig; auf die Arbeit entfällt in diesen Volkswirtschaften nur mehr ein Anteil von 8 bis 12%. Es ist Aufgabe der Industriepolitik der kleineren Länder, im gesamten Bereich ihrer Maßnahmen daher auf eine Förderung des technischen Fortschrittes bedacht

zu sein, um so die Vorteile, die aus der Konzentration im nationalen wie im internationalen Bereich für die größten Unternehmungen entstehen, auszugleichen.

Aus meinen bisherigen Ausführungen wäre zu entnehmen, daß die industriellen Großräume die multinationalen industriellen Großunternehmungen und die multinationalen Banken beherrschen werden und daß wenig Chancen für einen kleinen Staat und für Industrieunternehmungen mittlerer und kleinerer Größenordnung bestünden. Das möchte ich jedoch nicht zum Ausdruck gebracht haben, sondern es werden sowohl die mittleren als auch die kleineren Unternehmensbereiche noch ihre Existenzberechtigung beweisen, einerseits durch eine entsprechende Spezialisierung, andererseits auf Sektoren, die für Großkonzerne entweder in ihrer Größenordnung nicht interessant oder so kompliziert sind, daß der etwas unbewegliche und unüberschaubare Apparat eines Großkonzernes dafür nicht geeignet ist. Hier liegen große Möglichkeiten für die individuelle Entfaltung, weil eine moderne Industriegesellschaft auch hohe Anforderungen an gewisse Spezialisierungen stellt, die im Bereich der Großunternehmungen nicht gepflegt werden können.

Denken Sie aber auch daran, daß es bei gewissen Massenprodukten im Konsumgüter- wie auch im technischen Sektor noch Spezialbereiche gibt, die nicht in den Rahmen einer Großproduktion passen und daher von kleineren Unternehmen mit Erfolg betrieben werden können. In diesem Zusammenhang verweise ich auf das Beispiel der Papierindustrie als ausgesprochene Massenproduktion, wo von der Industriegesellschaft aber so hochwertige Spezialprodukte verlangt werden, daß sie auf moderneren Maschinen von 6 m Breite und mit 1000 m in der Minute Geschwindigkeit nicht produziert werden können. So bestehen wohl, besonders wenn wir alle

Handelsbeschränkungen einmal abbauen, in einem großen Wirtschaftsraum auch für Mittel- und Kleinunternehmen bedeutende Chancen, was im übrigen der große Wirtschaftsraum USA seit Jahrzehnten bewiesen hat.

Wir in Österreich sehen nun mit großem Interesse der Entwicklung entgegen, die durch die Eingliederung in den europäischen Wirtschaftsraum mitzumachen sein wird. Wir können es von seiten der österreichischen Wirtschaft nur bedauern, daß uns dazu früher keine Gelegenheit gegeben wurde und wir jetzt auf einen sich in voller Fahrt befindenden Zug aufspringen müssen.

Wir sind aber trotzdem zuversichtlich, daß wir die daraus entstehenden Aufgaben meistern werden.

Abschließend möchte ich noch einen Dank an die Organisation der EFTA aussprechen, die es uns ermöglicht hat, uns durch einen größeren – wenn auch nicht idealen Wirtschaftsraum auf die größeren Aufgaben des wirklich großen Europas vorzubereiten.

Ich hoffe, daß ich Ihnen damit einen Überblick über die heute aktuellen Wirtschaftsfragen gegeben habe, und bitte Sie um Verständnis dafür, daß ich auch einmal die Problematik der kleineren Volkswirtschaft berührt habe, was nicht allein auf Österreich bezogen werden soll. Denken Sie daran, daß vor den gleichen Aufgaben wie Österreich das uns befreundete Nachbarland, die Schweiz, steht sowie auch Schweden, Norwegen, Portugal, Dänemark und Finnland. Erst jetzt stößt die Masse der europäischen Kleinstaaten zum Kerneuropa, und daher habe ich es für richtig gehalten, die Problematik, die für diese alle mit gewissen Varianten zutrifft, ein wenig zu beleuchten.

INSERENTENVERZEICHNIS

	Seite		Seite
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG D-6700 Ludwigshafen	155	Wilhelm Höhnel KG 4021 Linz	127
Bayer-Austria Ges. m. b. H. 1037 Wien	41	Lindemann KG D-4000 Düsseldorf	198
Bühning & Bruckner 1040 Wien	192	Wilhelm Neuber KG 1061 Wien	43
Chemiefaser Lenzing AG/SFA 4860 Lenzing	31	Österreichische Chemische Werke Ges. m. b. H. 1151 Wien	43
Chemiefaser Lenzing AG/Faserverkauf 4860 Lenzing	81	Konrad Rosenbauer KG 4021 Linz	118
Chemische Fabrik Stockhausen & Cie. D-415 Krefeld	63	Schubert & Salzer AG D-8070 Ingolstadt	119
Eternit-Werke Ludwig Hatschek 4840 Vöcklabruck	42	Robert Streit 3302 Amstetten	62
Ing. R. Hiebel KG 1140 Wien	32	TITAN Verpackungssysteme GmbH. D-5830 Schwelm	175
Hoechst-Austria GmbH. 1071 Wien	107	Ing. Gottfried Tschamler 1191 Wien	167

*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