

# LENZINGER BERICHTE

---

Folge 36

Februar 1974

## Vorträge, gehalten auf der 12. Internationalen Chemiefasertagung vom 18. bis 20. September 1973 in Dornbirn, sowie die im Anschluß daran geführten Diskussionen

	Seite
Eröffnungsansprache	
Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl, Wien . . . . .	5
Grußbotschaft	
Generaldirektor DDr. Franz Joseph Mayer-Gunthof, Wien . . . . .	7
Verleihung des Studienförderungspreises 1973	
Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl, Wien . . . . .	8
Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalatfasern	
Dr.-Ing. Wolfgang L. Lindner, Aachen . . . . .	8
Ein Weitwinkelgoniometer zur Untersuchung von Fasern und amorphen Stoffen	
Dr. Hans Stabinger, Graz . . . . .	13
Das Farbensehen des Menschen - ein interdisziplinäres Forschungsproblem zwischen Natur- und Humanwissenschaften	
Professor Dr. Heinrich Zollinger, Zürich . . . . .	14
Wege zur Modifizierung von Chemiefasern	
Dr. René Penisson, Lyon . . . . .	24
Chemische oder physikalische Modifikationen von Chemiefasern?	
Dr. Hans Berg, Frankfurt (Main) - Hoechst . . . . .	36
Herstellung und Eigenschaften aromatisch-heterocyclischer Polyamidfasern	
Dr. B. von Falkai, unter Mitarbeit von Dr. G. Blankenstein, Dr. G. Hentze, Dr. H.E. Künzel, Dr. P. Kleinschmidt, Dr. G. Nischk und Dr. G.D. Wolf, Leverkusen und Dormagen . . . . .	48
Neue Hochleistungsfasern	
Dr. G. Pamm und Dr. R.A. Hentschel, Meyrin bei Genf . . . . .	57
Abbau und Stabilisierung beim Herstellungs- und Verformungsprozeß faserbildender Polyester und Polyamide	
Dr. Heinz Zimmermann, Teltow-Seehof . . . . .	64
Katalyse und Inhibierung des Abbaus aliphatischer und aromatischer Polyamide im Gebrauch	
Professor Dr. Heinz Herlinger, Stuttgart-Wangen . . . . .	76
Physikalisch-chemische Fasercharakterisierung	
Professor Dr. Josef Schurz, Darmstadt . . . . .	90
Verhalten von Polyesterfasern in thermischen Folgeprozessen	
Dr. G. Heidemann und Dr.-Ing. H.-J. Berndt, Krefeld . . . . .	102
Die bleibende Deformation von Fasern in Abhängigkeit von ihrer molekularen Ordnung und ihrer chemischen Struktur	
Dr. Ir. Sipke Johannes van der Meer, Arnhem . . . . .	110
Welche Eigenschaften der Synthesefasern werden seitens ihrer Verarbeiter und Verbraucher gefordert?	
Dipl. Ing. Bohumil Reichstädter, Brno . . . . .	122
Herstellung von Mischzwirnen aus Polyester/Flachs nach einem neuen Verfahren	
Dr. Hendrik J. Selling, Delft . . . . .	128

	Seite
Die mechanische Verfestigung von Vliesen aus Chemiefasern durch Vernadeln - einige neuere Erkenntnisse	
Professor Dr.-Ing. Joachim Lünenschloß, Aachen . . . . .	136
Vliesstoffe als Filtermedien	
Text. Ing. Albrecht Burk, Weinheim/Bergstraße . . . . .	147
Modifikationen des Fadenquerschnitts zur Herstellung von Profilgarnen mit hohem Glitzereffekt aus Nylon 6	
Dr. Hans Knopp, Ludwigshafen . . . . .	160
Einsatzmöglichkeiten optischer Aufheller bei der Synthesefaserherstellung	
Text. Ing. Günter Rösch, Frankfurt (Main) - Hoechst . . . . .	168
Probleme der Herstellung und Verarbeitung von bikomponenten Polyacrylnitrilfasern	
Dozent Dr. Włodzimierz Wronski und Dipl.-Ing. Janusz Płoszajski, Łódź . . . . .	176
Modifizierte Zellulosefasern mit Ionenaustauschereigenschaften	
Dozent M.A. Tjuganova, M.O. Lischevskaja und Professor Dr. Z.A. Rogovin, Moskau . . . . .	186
Einige Probleme der Modifizierung synthetischer Fasern	
Professor Dr.-Ing. A.S. Tschegolja, Kalinin . . . . .	194
Flammschutz synthetischer Fasern	
Dr. Theodor Lyssy, Basel . . . . .	197
Schwer entflammbare Zellulosefasern	
Dr. Jürenus Harms und Dozent Dr. Hans Krässig, Lenzing . . . . .	214
Pyrolyse-Gaschromatographie der Chemiefaserstoffe	
Professor Dr.-Ing. O. Kirret und Dr.-Ing. E. Küllik, Tallinn . . . . .	222
Untersuchungen über den „Farbstoffzustand“ im System Farbstoff/Faser und seine Auswirkungen auf Eigenschaften von Färbungen	
Dr. Franz Feichtmayr, Ludwigshafen am Rhein . . . . .	229
Die Industrie in einer sich wandelnden Welt	
Dr. Hans Iglar, Wien . . . . .	239
Schlußwort	
Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl, Wien . . . . .	243
Inserentenverzeichnis . . . . .	245

## Eröffnungsansprache

Generaldirektor KR Rudolf H. Seidl  
Präsident des Österreichischen Chemiefaser-Instituts,  
Wien

Meine sehr geehrten Damen und Herren!

Wieder heiße ich Sie in Dornbirn herzlich willkommen und freue mich, daß Sie in so großer Zahl aus 20 Staaten der Welt gekommen sind, um an unserem diesjährigen Chemiefasersymposium teilzunehmen. Ganz besonders gilt unser Gruß und Dank den 22 Vortragenden, die das Tagungsthema „**Modifizierte Chemiefasern für moderne Textilien**“ aus der Sicht ihrer Forschungsarbeit behandeln werden. Wie Sie sehen, hat sich die Chemiefasertagung 1973 ein besonders aktuelles Thema vorgenommen. Wenn wir heuer gerade die modifizierten Chemiefasern und ihre Zukunftsaspekte behandeln, so liegt der Grund darin, daß wir bei genauer Betrachtung der Entwicklung des letzten Jahrzehnts feststellen müssen, daß im Grunde genommen keine neuen faserbildenden Polymere, also keine neuen Fasertypen im eigentlichen Sinne des Wortes, herausgekommen sind. Dies hat seine Ursache einerseits in dem Umstand, daß die bereits existierende Faserpalette die Bedürfnisse der Textilindustrie und der Verbraucher weitgehend deckt, andererseits aber ohne Zweifel in Problemen der Wirtschaftlichkeit. Neue Faserentwicklungen gegen die bereits bestehenden marktbeherrschenden Fasern durchzusetzen, bedarf außerordentlich hoher Investitionen sowie enormer Werbemittel, die kein Unternehmen ohne zwingende Notwendigkeit heute mehr aufzuwenden bereit und in der Lage wäre.

Die Synthesefasern haben sich auf ein Preisniveau eingependelt, das es nicht mehr möglich macht, die enormen Forschungskosten für neue Polymerfasern und die hierfür notwendige Werbung zu decken. Wir sehen deshalb auf allen Gebieten Modifizierungen der bereits existierenden Faserarten, und manches Neue ist noch auf diesem Gebiet in Vorbereitung. Die Textilindustrie ihrerseits versucht, durch Komposition verschiedener Fasern textile Produkte herzustellen, die den Anforderungen der Konsumenten bestens entsprechen. Forschung und „Fibre-engineering“ haben sich in wendiger Entwicklung den Ansprüchen des Marktes angepaßt und mit Fasermodifikationen, Mischgarnen und darauf basierenden neuen Stoffkonstruktionen gezeigt, daß ihre Produkte allen Wünschen gerecht werden.

Diese Entwicklung trifft mit dem ungewöhnlich starken Preisauftrieb zusammen, der in den letzten beiden Jahren die Naturfasern Wolle und Baumwolle erfaßt hat. Agrarwirtschaftliche Probleme, wie sie sich bei der Baumwollerzeugung ebenso wie bei der Schafzucht immer ergeben, aber auch Naturkatastrophen in jüngster Zeit haben die Mangelserscheinungen auf dem Naturfasersektor hervorgerufen und damit die verarbeitenden Betriebe der Textilindustrie in zunehmendem Maße veranlaßt, sich mehr den Chemiefasern zuzuwenden. Damit haben sich die Chemiefasern als ein

wesentlicher Faktor der Preisstabilisierung bei allen textilen Fertigprodukten erwiesen.

Diese verschiedenen Ursachen zusammen haben dazu geführt, daß die Chemiefaserindustrie nach einer Periode der Überkapazitäten und niedrigster Erlöse in der zweiten Hälfte des letzten Jahres — 1972 — von einem Boom erfaßt worden ist, der auch 1973 noch anhält. Speziell den Polyester- und den Acrylfasern hat er einen dynamischen Aufschwung gebracht. So wiesen schon zur Jahreswende 1972/73 die synthetischen Filamente ein weltweites Produktionsplus von 11 und die synthetischen Stapelfasern sogar ein solches von 14 Prozent gegenüber dem Vorjahr auf. Zum ersten Mal lagen die Polyesterfasern mit einer Weltproduktion von insgesamt 2,5 Millionen Tonnen vor den Polyamidfasern, wobei die Polyesterstapelfasern mit einem Plus von 20 Prozent auf 1,4 Millionen Tonnen stärker expandierten als die Filamentgarne. Diese haben auf 1,1 Millionen Tonnen, also um 15 Prozent, zugenommen.

Vom Trend zu Fasermischungen profitierten die Polyesterstapelfasern offensichtlich am meisten, doch hat sich auch für texturierte Polyestergarne die Konjunkturlage verbessert. Besser als erwartet, konnten sich Polyamide weiter gut behaupten. Hauptwachstumsträger waren dabei die textilen Bodenbeläge in Westeuropa und in den USA. Neue Polyamidkapazitäten sind in Lateinamerika und in Südostasien errichtet worden, sodaß auch dort die Produktion überdurchschnittlich zugenommen hat. Was die Acrylfasern angeht, stieg in Westeuropa seit dem Herbst 1972 der Absatz wieder stark an, sodaß einige Chemiefaserfirmen gegenwärtig mit Lieferengpässen zu kämpfen haben. Die Acrylfaserkapazitäten wurden aber auch in den Entwicklungsländern ausgebaut, sodaß sich hier kräftige Zuwachsraten ergeben. Nach wie vor entfallen jedoch über 70 Prozent der Weltproduktion auf westeuropäische Anlagen, da DuPont und Monsanto hier bereits über umfangreiche Kapazitäten verfügen. Demgegenüber haben die Bayer-Werke als größter europäischer Produzent die erste Auslandsanlage in Lateinamerika errichtet. Wie Sie wissen, hat sich in allerjüngster Zeit auch Österreich unter die europäischen Acrylfaserproduzenten eingereiht: Die Chemiefaser Lenzing AG hat seit Sommer dieses Jahres mit einer im Weltmaßstab allerdings zunächst bescheidenen Polyacrylfaserproduktion begonnen, die in den nächsten Jahren jedoch rasch ausgebaut werden dürfte.

Auch die zellulosischen Stapelfasern haben mit einer weltweiten Zuwachsrate in der Produktion von 5 Prozent auf 3,64 Millionen Tonnen einen neuen Aufschwung erlebt, der bereits durch eine günstige Entwicklung während des ganzen Jahres 1972 vorausgesehen war. Zellulosefasern bleiben somit nach wie vor die mengenmäßig wichtigsten Chemiefasern. Lediglich bei Reyon war ein geringer Rückgang in der Produktion zu verzeichnen. Dieser Rückgang bei Reyon ist allerdings darauf zurückzuführen, daß in Amerika eine Reyonfabrik durch einen Tornado zerstört worden ist.

Alles in allem haben die Chemiefasern 1972 mit einer Gesamtjahresproduktion von 10,25 Millionen Tonnen zum ersten Mal weltweit die 10 Millionen-Tonnen-Grenze überschritten und mit einem Gesamtanteil von 41 Prozent auch innerhalb des Weltverbrauchs an Textilrohstoffen eine neue Rekordmarke erreicht.

Für uns in Österreich ist diese Entwicklung umso wichtiger, als wir über keinerlei Rohstoffbasen für Naturfasern verfügen, sodaß der Chemiefaserproduktion ganz besondere Bedeutung zukommt. Wenn unsere Statistiken bei einem Gesamtbedarf von 75.000 Tonnen Textilfasern jährlich bereits einen Anteil von 53 Prozent für die Chemiefasern ausweisen, so liegt Österreich damit erheblich über dem Weltdurchschnitt. Dies hat uns heuer auch veranlaßt, in einer kleinen Ausstellung der vier österreichischen Chemiefasererzeuger erstmalig gemeinsam im Rahmen dieser Tagung die Produktpalette der Öffentlichkeit zu präsentieren.

Die Größe der österreichischen Chemiefaserproduktion ist — auch wenn sie, im Weltmaßstab gesehen, nicht allzu bedeutend ist — dennoch so, daß ein erheblicher Teil der Erzeugnisse den Weg ins Ausland suchen muß. Sowohl bei den zellulosefaserigen Spinnfasern, die in Lenzing in einer Jahresmenge von etwa 90.000 Tonnen erzeugt werden, als auch bei Reyon von der Ersten Österreichischen Glanzstoff-Fabrik in St. Pölten und bei den Polyesterfasern der Austria-Faserwerke liegt die Exportrate enorm hoch. Grund genug, daß die österreichische Chemiefaserindustrie und die mit ihr aufs engste verbundene, ebenfalls sehr exportintensive Textil- und Bekleidungsindustrie die wirtschaftspolitischen Entwicklungen in allen Teilen der Welt mit Aufmerksamkeit, aber auch mit wachsender Sorge verfolgt.

Das Abgehen von der Konvertibilität des US-Dollars und die damit zusammenhängenden Schwierigkeiten auf dem internationalen Währungssektor haben eine Umkehr der bisherigen Entwicklungstendenzen in Richtung auf eine weltweite Liberalisierung mit sich gebracht. Wenn diese Gefahren nicht rechtzeitig erkannt und bekämpft werden, wird eine gegenseitige Abkapselung der einzelnen Wirtschaftsgebiete immer stärker in Erscheinung treten. Benachteiligt von einer solchen Entwicklung wären von den großen Wirtschaftsböcken weniger die nicht stark außenhandelsorientierten Gebiete, wie etwa die USA, der Ostblock oder China, betroffen wären aber davon vor allem Westeuropa und Japan, die einen wesentlich höheren Anteil ihres Nationalprodukts als jene exportieren müssen. Die Gefahr, der die exportintensiven Staaten gegenüberstehen, liegt bei der gegenwärtigen Unsicherheit des Weltwährungssystems vor allem darin, daß Märkte, die gestern noch aussichtsreich erschienen, morgen bereits geschlossen sein können.

Die Entwicklung der Devisenkurse, wie wir sie in den letzten Monaten erlebt haben, können zu einer völligen Verschiebung der Konkurrenzverhältnisse führen. Wenn die DM laufend aufwertet und der österr. Schilling mit der DM mitgeht und andererseits der amerikanische Dollar, das engl. Pfund und die Lira abwerten, so ist es selbstverständlich, daß die immer teurer werdenden Länder mit den aufwertenden Währungen nicht nur die Märkte der abwertenden Länder verlieren, sondern international gegen die Produzenten in den abwertenden Ländern einfach nicht mehr konkurrenzfähig sind. Da das Chemiefasergeschäft ein ausgesprochen internationales Geschäft ist, sind dort die Auswirkungen von Devisenverschiebungen in einem solchen Ausmaß, wie sie im letzten Jahr stattgefunden haben, enorm.

Aus diesen Überlegungen erscheint auch Vorsicht seitens der großen Chemiefaserproduzenten geboten,

wenn neuerlich unter dem Eindruck des gegenwärtigen Nachfragebooms Überlegungen bezüglich des Ausbaues von Kapazitäten angestellt werden. Hinzu kommt, daß auch der Osten seine Kapazitäten ständig ausbaut und daß daher die Geschäfte mit diesen Staaten auf die Dauer nicht in einem solchen Maße zu intensivieren sein werden, wie es dem Westen wünschenswert erscheint. Nicht zuletzt wird auch der Ausbau der Chemiefaserkapazitäten in verschiedenen Teilen der „Dritten Welt“ das Seine dazu beitragen, daß man die künftigen Absatzchancen für Chemiefasern vorsichtiger beurteilt. Schließlich läßt auch die angespannte Lage auf dem internationalen Erdölmarkt eine Verteuerung und Verknappung der Rohstoffe befürchten. Eine Klärung der Situation dürfte wohl erst nach Abschluß der Verhandlungen über das weltweite Multifaserabkommen zu erwarten sein, was freilich noch geraume Zeit erfordern dürfte.

Für Österreich ist aber noch ein weiterer Gesichtspunkt von besonderer Bedeutung. Auf Grund des Sonderarrangements mit den Europäischen Gemeinschaften haben sich auch die handelspolitischen Voraussetzungen wesentlich geändert. Mit den Möglichkeiten für steigende Lieferungen in die Gemeinschaft ist auch umgekehrt der Importdruck gewachsen und hat bei der Textilwirtschaft zu einem raschen Verlust von Anteilen am Inlandsmarkt geführt. Es müssen daher von Regierungsseite Maßnahmen getroffen werden, die die exportintensiven Zweige der Industrie nicht hemmen, sondern fördern und die insbesondere die außergewöhnlich nachteiligen Folgen der letzten Schillingaufwertung für unsere Exporte erträglich machen. Für die Chemiefaserindustrie im engeren Sinne kommt noch ein weiteres Problem hinzu, das ihre Wettbewerbsfähigkeit einengt: Die heute bereits weltweite Diskussion über die Fragen des Umweltschutzes hat bis jetzt noch nicht zu einheitlichen gesetzlichen Regelungen über den Umweltschutz geführt.

Dies bedeutet, daß wir beispielsweise in Österreich seitens der Chemiefaserindustrie teilweise enorme Investitionen für den Umweltschutz tätigen, während in anderen Ländern diesbezüglich noch gar keine bindenden Vorschriften erlassen wurden, geschweige denn überhaupt Maßnahmen in Angriff genommen worden sind. Da die Investitionskosten für alle Arten von Umweltschutzmaßnahmen das Produkt stark belasten, tritt auch hier auf die Dauer eine Verzerrung der Wettbewerbsbedingungen ein, die vom wirtschaftlichen Standpunkt aus nicht widerspruchlos hingenommen werden kann. Letzten Endes müßten aber auch aus allgemeinen Erwägungen heraus alle Industriestaaten entsprechend abgestimmte Umweltschutzmaßnahmen durchführen, da hier ja entscheidende Zukunftsfragen auf dem Spiel stehen. Das Problem ist zu ernst, um es nur der tagespolitischen Diskussion zu überlassen.

Meine Damen und Herren! Wie Sie aus diesem kurzen Überblick ersehen, hat sich die Weltsituation der Chemiefaserindustrie im letzten Jahr zwar gebessert, ihre Zukunft ist aber absolut nicht sorgenfrei. Daß Forschung und Entwicklung in allen Industriestaaten der Welt bestrebt sind, für den Konsumenten immer neue und verbesserte Produkte herzustellen und gleichzeitig damit auch die Einsatzgebiete der Chemiefasern mehr und mehr auszuweiten, wird Ihnen unsere diesjährige Tagung deutlich vor Augen führen.

## Grußbotschaft

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

Es ist mir eine Ehre und Freude, auch heuer wieder an der Chemiefasertagung teilzunehmen und als Vorsteher des Fachverbandes der Textilindustrie zur Eröffnung einige Worte an Sie zu richten.

Ich spreche zu Ihnen als Vertreter einer alten und traditionsreichen Industrie, die mit Erfolg bemüht ist, sich den Erfordernissen der Gegenwart anzupassen. Dieser Anpassungsprozeß, der in der Wandlung von einer lohn- zu einer kapitalintensiven Industrie besteht, wird auch sehr wesentlich durch die zunehmende Verwendung moderner Chemiefasern bestimmt.

Die Chemiefasern dringen in nahezu alle Produktionsbereiche der Textilindustrie ein und nehmen dank ihrer besonderen Eigenschaften im Verbrauch an Umfang und Bedeutung immer noch zu. Ich will damit sagen, daß die Chemiefaserindustrie auf das mengenmäßige Wachstum und die Vielfalt des Erzeugungsprogrammes der Textilindustrie einen maßgeblichen Einfluß gehabt hat und umgekehrt die Chemiefaserproduzenten auf die Textilindustrie als Kunden angewiesen sind. Insoferne besteht ein freundschaftliches Abhängigkeitsverhältnis, das sich auch leicht anhand folgender Zahlen dokumentieren läßt.

Der *Verbrauch textiler Rohstoffe* aller Art durch die österreichische Textilindustrie hat im Jahre 1971 104 000 Tonnen betragen. Davon waren allein 57 000 Tonnen oder 55 % Chemiefasern.

Während in den letzten zehn Jahren der Verbrauch der Naturfasern Baumwolle um 26 %, Wolle und anderen Tierhaaren um 17 % und Bastfasern um 12 % zurückgegangen ist, nahm der Anteil der Chemiefasern überproportional zu. An künstlichen Spinnstoffen wurden in der Vergleichsperiode um 8,2 % mehr verarbeitet, und der *Verbrauch synthetischer Spinnstoffe* ist von 5153 Tonnen im Jahre 1961 auf 32 200 Tonnen im Jahre 1971 gestiegen. Das entspricht einer relativen Steigerung um mehr als 500 %!

Dieser Prozeß wird gerade in der Gegenwart noch insoferne beschleunigt, als die natürlichen Spinnstoffe enorm im Preis steigen und ein wirtschaftlicher Ausgleich in der vermehrten Verwendung von Chemiefasern gesucht werden muß. Dadurch ist ihre Industrie sehr schnell aus der Situation des Käufer- in die eines Verkäufermarktes mit all ihren wirtschaftlichen Konsequenzen geraten.

Wie schon vorhin erwähnt, ist die Textilindustrie von einer vorwiegend Naturfasern verarbeitenden Industrie zu einer Multifaserindustrie geworden. Insbesondere die *Mischungen mit Chemiefasern* nehmen an Bedeutung weiter zu, aber auch die *Modifikation bestehender Fasertypen* eröffnet neue Einsatzgebiete. Gemäß dem Tagungsprogramm wird gerade diese Frage im Mittelpunkt der kommenden Vorträge und Beratungen stehen.

Wenn ich bei dieser Gelegenheit auch die aktuellen Probleme der Textilindustrie streifen darf, so möchte ich vor allem den *Kostenauftrieb* und die *Probleme der Exportindustrie* erwähnen.

In einer Zeit nahezu vollständiger Liberalisierung und der fortschreitenden wirtschaftlichen Integration in Europa wird der Konkurrenzkampf nur dann erfolgreich geführt werden können, wenn auf der Kostenseite nicht allzu große Belastungen entstehen. Hier denke ich vor allem an die Arbeitskosten einschließlich der Sozialleistungen und auch die derzeit sehr aktuellen Probleme der Rohstoffversorgung und deren Preisgestaltung.

Was die *Probleme der Exportindustrie* betrifft, sind es vor allem die *währungspolitischen Fragen*, die zu Wettbewerbsverzerrungen führen. Die Abwertungen bei wichtigen Handelspartnern und die Aufwertung des österreichischen Schillings haben unmittelbar und mittelbar zur Erschwerung der österreichischen Exporte geführt.

Ich möchte an dieser Stelle mit aller Eindringlichkeit und allem Verpflichtungsbewußtsein darauf hinweisen, daß die nationale Währungspolitik die Interessen der Exportwirtschaft entsprechend berücksichtigen muß. Der Export und sein Einfluß auf die Zahlungsbilanz ist für eine so kleine und vom Außenhandel abhängige Volkswirtschaft wie die Österreichs von lebenswichtiger Bedeutung.

Die diesjährige 12. Chemiefasertagung widmet sich den modifizierten Fasern, der zunehmenden Verwendung *durch Beimischung* und den damit zusammenhängenden Ausrüstungsproblemen. Es wird gerade seitens der Technik sehr vieler Anstrengungen bedürfen, die erfolgreiche Verwendung von Chemiefasern in der Textilindustrie zu sichern und weiter auszubauen. Dies geschieht gleichermaßen im Interesse der Textilindustrie wie der Chemiefaserhersteller und soll letztlich dem Konsumenten dienen. Es muß unser aller Bestreben sein, *Fertigwaren mit optimalen Gebrauch- und Pflegeeigenschaften herzustellen*. Demgemäß ist auch der Forschung und Entwicklung besondere Beachtung zu schenken. Auf diesem Gebiet müssen in Zukunft noch mehr Fleiß und materielle Mittel eingesetzt werden. Wenn alle Faktoren — sowohl Forschung, Technik, Mode als auch Wirtschaft — gut zusammenarbeiten, ist der Erfolg zum Wohle unseres Landes gesichert.

In diesem Sinne wünsche ich Ihren Beratungen und der Tagung einen vollen Erfolg.

## Verleihung des Studienförderungspreises 1973

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 gestiftet worden. Dieser soll bei jeder Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn für auszeichnungswürdige abgeschlossene Arbeiten von jungen Wissenschaftlern verliehen werden.

Im Jahre 1973 gelangt der Studienförderungspreis des Österreichischen Chemiefaser-Instituts in der Gesamthöhe von ö. S 50.000.— zur Verteilung. Er wird im Hinblick auf die interessanten Arbeiten, die der Jury vorlagen, auf folgende drei Preisträger verteilt:

Dipl.-Ing. Wolfgang L. Lindner, Institut Professor Dr.-Ing. H. Zahn, Technische Hochschule Aachen, für seine Arbeit „Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalatfasern“;

Dipl.-Chem. Peter Hirt, Institut Professor Dr. H. Herlinger, Universität Stuttgart, für seine Arbeit „Synthese und Eigenschaften neuer segmentierter Polyätheresteramide für Elastomerfasersysteme“;

Dr. Hans Stabinger, Institut Professor Dr. Dr. h. c. O. Kratky, Universität Graz, für seine Arbeit „Ein Weitwinkelgoniometer zur Untersuchung von Fasern und amorphen Stoffen“.

## Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalatfasern \*) \*\*)

Dr.-Ing. Wolfgang L. Lindner \*\*\*)  
Deutsches Wollforschungsinstitut der Technischen Hochschule Aachen

Die Zielvorstellung dieser Arbeit war die Gewinnung neuer Einblicke in die Wirkungsweise der organischen Lösungsmittel beim Quellen von Polyesterhandelsfasern. Handelsfasern waren trotz der mit ihnen verbundenen besonderen experimentellen Schwierigkeiten gewählt worden, um dadurch eine möglichst enge Kooperation zwischen dieser — mehr an den Grundlagen orientierten — und einer weiteren, gleichzeitig am Deutschen Wollforschungsinstitut begonnenen Arbeit<sup>1</sup> zu ermöglichen, deren Aufgabe in der Entwicklung neuer Lösungsmittelsysteme zum Färben von Polyesterfasern bestand.

Die Verfahrensweise, die zur Problembearbeitung gewählt wurde, baute auf der Analyse des Quellungsprozesses auf, wonach man das Quellen von partiell-kristallinen orientierten Polymeren als einen Konsektivprozeß auffassen kann, bei dem:

- der Einbau der Lösungsmittelmoleküle in die Grenzschicht,
- der Abtransport aus der Grenzschicht in das Faserinnere,

\*) Erweiterte Fassung des Kurzreferates auf der 12. Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn, 18. bis 20. September 1973

\*\*) 12. Mitteilung „Synthesefasern in der Wollindustrie“; vgl. 11. Mitteilung; D. Nissen, V. Rossbach u. H. Zahn; J. Appl. Polym. Sci. i. Druck

\*\*\*) Postanschrift: BAYER AG, Dormagen, DOCJ-Betr.-Abt. P

- die Relaxation der Makromoleküle,
  - partielles Schmelzen und Rekristallisation,
  - sowie damit einhergehende Umlagerungen der Kolloidstruktur
- einander folgen.

Um zu einem Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den Geschwindigkeiten, mit denen sich diese Prozesse abspielen, einerseits und der chemischen Konstitution der entsprechenden organischen Quellungs-mittel andererseits zu gelangen, mußte demnach versucht werden,

- sowohl die einzelnen Prozeßgeschwindigkeiten,
  - als auch die Art und Größe der faserstrukturellen Quellungsfolgen
- quantitativ zu erfassen.

Bezüglich des Standes der Forschung, die bis dato vor allem auf das Studium der Quellungskristallisation von amorphen isotropen PET-Filmen konzentriert war, sei hier auf die Literaturübersicht in der Originalarbeit<sup>2</sup> verwiesen. Von den zwischenzeitlich erschienenen Arbeiten über Fasern seien die Untersuchungen von Ribnick, Weigmann und Rebenfeld<sup>3</sup> sowie der Review-Artikel von Lawton<sup>4</sup> erwähnt.

Der erste Teil der Arbeit umfaßt die kinetischen Messungen sowie volumetrische und gravimetrische Quellungsuntersuchungen. Im Falle von Fasern bietet sich bezüglich der kinetischen Messungen die makroskopisch leicht erfaßbare Eigenschaft orientierter Polymersysteme an, bei einer Quellung zu schrumpfen. Monofilamente mit einem durchschnittlichen Kapillardurchmesser von ca. 17 µm wurden deshalb isotherm bei verschiedenen Temperaturen in reinen Lösungsmitteln unter einer konstanten Prüflast von 6 mp gequollen und dabei die Längenänderung fortlaufend gemessen. In Abbildung 1 sind solcherart erhaltene Kurven zur Veranschaulichung dargestellt. Quellungs-mittel war hier Dioxan, Quellungs-temperaturen waren 70, 60 und 50 °C.

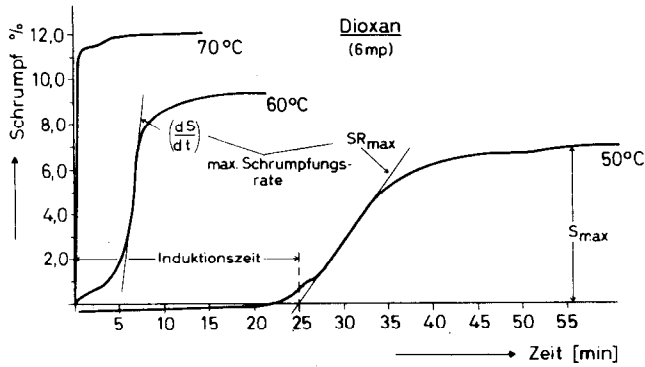


Abb. 1: Schrumpfungsisothermen von PET-Fasern in Dioxan, an Monofilamenten aufgenommen, die mit einer konstanten Prüflast von 6 mp belastet waren

Aus diesen Schrumpfungskurven wurden die Induktionszeit, die Schrumpfungsgeschwindigkeit und der maximale Schrumpfung entnommen. Aufbauend auf vereinfachten Modellvorstellungen konnten scheinbare Diffusionsgeschwindigkeiten der Lösungsmittelmoleküle in der Faser aus der Induktionszeit ermittelt werden.

Die Diskussion der scheinbaren Diffusionskoeffizienten, der maximalen Schrumpfungsgeschwindigkeiten und des maximalen Schrumpfunges in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt die Diffusions- und Schrumpfungaktivierungsenergien sowie die Glastemperaturerniedrigung der verschiedenen Lösungsmittel. Damit sind uns die Kenngrößen für die Wechselwirkungsintensitäten zwischen den Polymerketten einerseits und dem Lösungsmittelmolekül andererseits in die Hand gegeben, die auf eine Korrelierbarkeit mit stoffspezifischen Kenngrößen, die durch die chemische Konstitution der entsprechenden Lösungsmittel bestimmt sind, überprüft werden können. Sowohl die Aktivierungsenergien des Diffusions- als auch des Schrumpfungprozesses können mit dieser stoffspezifischen Kenngröße — dem Löslichkeitsparameter<sup>5</sup> — in einer befriedigenden Art und Weise korreliert werden. Als Beispiel sei hier lediglich die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie des Schrumpfungprozesses vom

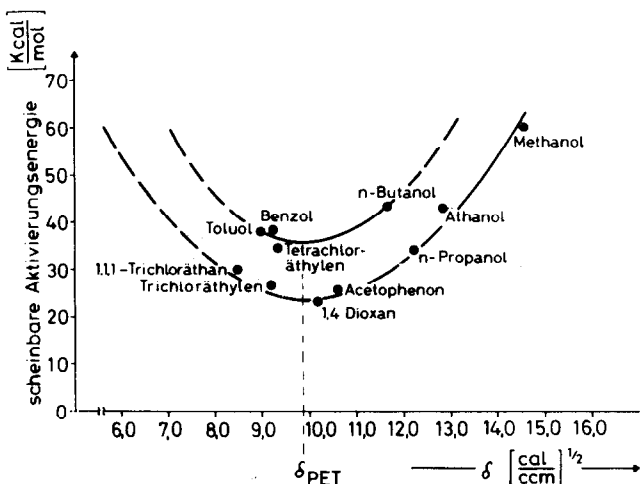


Abb. 2: Die scheinbare Schrumpfungaktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel

Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel dargestellt (Abbildung 2). Die gefundenen Kurvenscharen entsprechen den theoretischen Bedingungen und bestätigen bereits die in der Literatur beschriebenen Befunde aus Quellungsmessungen an anderen isotropen Polymersystemen<sup>6</sup>.

Die Korrelation der Aktivierungsenergien mit den Wasserstoffbrücken, polaren und unpolaren Löslichkeitsparameterkomponenten, ergibt darüberhinaus die entsprechenden Löslichkeitsparameter des orientierten partiellkristallinen Polyäthylenterephthalat-systems:

— Wasserstoffbrückenkomponente des Löslichkeitsparameters des Polymeren

$$\delta_{h,P} = 5,5 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$$

— polare Wasserstoffbrückenkomponente des Löslichkeitsparameters des Polymeren

$$\delta_{p,P} = 3 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$$

— unpolare Wasserstoffbrückenkomponente des Löslichkeitsparameters des Polymeren

$$\delta_{np,P} = 7,7 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$$

— Löslichkeitsparameter des Polymeren

$$\delta_P = 9,9 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$$

wobei gilt:

$$\delta_P^2 = \delta_{h,P}^2 + \delta_{p,P}^2 + \delta_{np,P}^2$$

Diese Werte ergaben sich aus der Korrelation der Schrumpfungaktivierungsenergie mit den Löslichkeitsparametern. Korreliert man dagegen die Diffusionsaktivierungsenergie bzw. die Quellungsgrade mit den stoffspezifischen Kenngrößen, dann ergeben sich von ihnen lediglich geringfügig abweichende Werte, wie z. B. aus Abbildung 3 ersehen werden

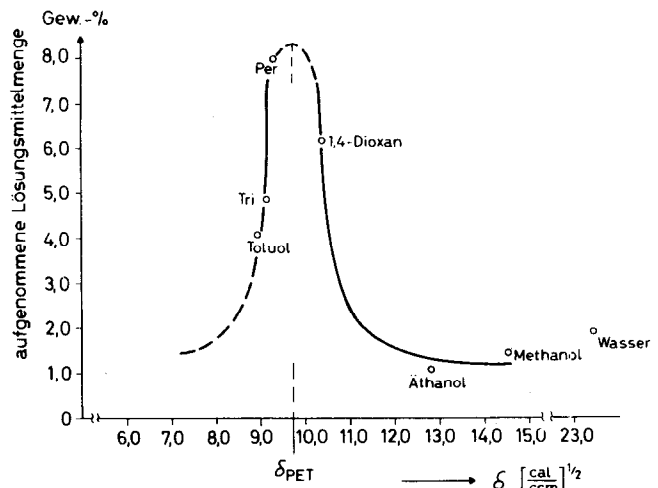


Abb. 3: Die aufgenommene Lösungsmittelmenge, aufgetragen über dem Löslichkeitsparameter der entsprechenden Lösungsmittel (Quellungsbedingungen: 1 h bei 110° C)

kann, in der die von der Faser bei einstündiger Behandlung bei 110°C aufgenommene Lösungsmittelmenge in Abhängigkeit vom Löslichkeitsparameter dargestellt ist. Der sich aus dem Maximum ergebende Löslichkeitsparameter der Faser ergibt sich hier zu

$$\delta_p = 9,8 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2},$$

ein Wert, der praktisch mit dem oben angegebenen identisch ist.

Diese spezifischen Löslichkeitsparameter geben gleichzeitig an, welchen Anteil die Wasserstoffbrückenbindungen sowie die polaren und unpolaren Bindungen an den zwischen den Makromolekülen wirkenden Kräften besitzen.

Überraschend ist dabei der relativ hohe Wasserstoffbrückenbindungsanteil. Eine mögliche Erklärung dieses Befundes bietet die Meinung Edgar's und Hill's<sup>9</sup>, nach denen durch Konjugation mit dem Benzolkern die Polarität der Estergruppe gesteigert wird, sodaß sich Wasserstoffbrücken ausbilden können.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Strukturänderungen in der Faser, hervorgerufen durch den Quellungsprozeß, erfaßt und wiederum in Abhängigkeit von den stoffspezifischen Kenngrößen diskutiert. Angewandte Meßmethoden waren: Weit- und Kleinwinkelröntgenbeugungs- sowie Dichtemessungen. Die Auswertung der Röntgenbeugungsaufnahmen erfolgte entweder nach geläufigen (Röntgenkleinwinkel-aufnahmen nach Lit. 7) oder eigenen (Röntgenweitwinkel-aufnahmen nach Lit. 8) Methoden. Quellungsversuche wurden mit reinen Lösungsmitteln an unfixierten Fasern, entsprechend dem ersten Teil der Arbeit, und mit einem Dreikomponentenlösungsmittelsystem (Per/4 Vol.-% Methanol/5 Gew.-% NaSCN) an fixierten Fasern durchgeführt.

Ohne hier auf strukturelle Einzelheiten, wie z. B. die Diskussion der drei Strukturbereiche kristallin, amorph und intermediär (vgl. Lit. 8) sowie ihre Korrelation mit Kolloidstrukturgrößen, eingehen zu wol-

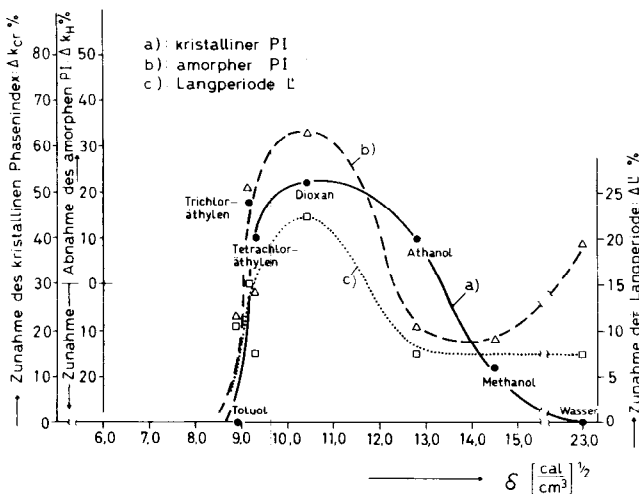


Abb. 4: Die Zunahme des kristallinen Phasenindex, die Änderung des amorphen Phasenindex und die Zunahme der Langperiode, jeweils über dem Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel aufgetragen

len, seien hier kurz einige der gefundenen Zusammenhänge exemplarisch dargestellt.

In Abbildung 4 sind die Zunahme des kristallinen Anteils, die Änderung des amorphen Anteils sowie die Zunahme der Langperiode, in unfixierten Fasern durch einstündiges Quellen in reinen Lösungsmitteln bei 110°C hervorgerufen, wie gehabt über dem Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels aufgetragen. Die Kurvenverläufe bestätigen die bereits weiter oben gefundenen Zusammenhänge.

Verfolgt man die Dichteänderungen sowie die röntgenographisch ermittelten strukturellen Änderungen in den bei 175, 200 und 225°C fixierten Fasern, wie sie durch Behandlung mit dem Dreikomponentensystem Per/Methanol/NaSCN hervorgerufen werden, dann erhält man, trägt man sie über der Fixiertemperatur auf, die in Abbildung 5 gezeigten Abhängigkeiten. Man erkennt, wie mit zunehmender Fixiertemperatur die Strukturänderungen in der Faser infolge einer Quellung abnehmen und bei 175°C durch ein Minimum laufen, dem ein kleines Maximum bei 200°C folgt.

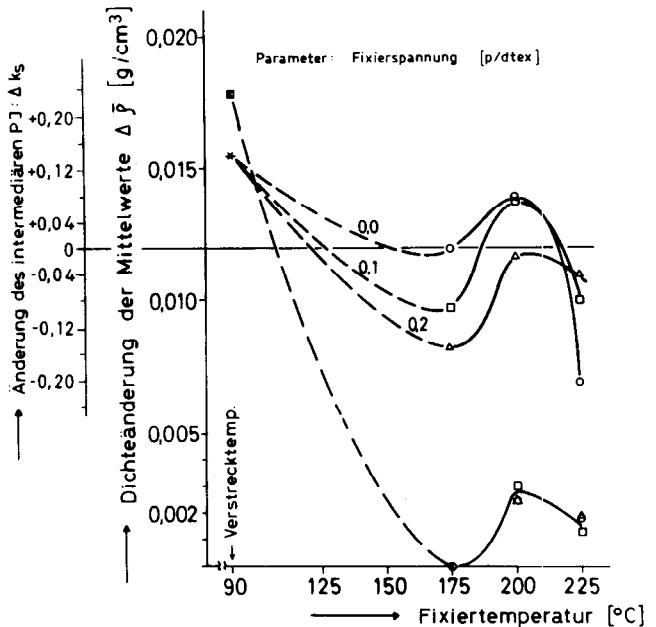


Abb. 5: Dichteänderung und Änderung des intermediären Phasenindex, hervorgerufen durch die Behandlung in dem System Tetrachloräthylen/Methanol/NaSCN in Abhängigkeit von der Fixiertemperatur

Die molekularen Vorgänge, die sich bei einer Lösungsmittelbehandlung in der Faser abspielen, sind natürlich nicht allein mit Hilfe einer einzigen Methode aufzuklären, es bedarf des Zusammenspiels sowohl mit den submikroskopischen als auch den makroskopischen Meßmethoden. Zur Illustration, wie eng diese doch auf so verschiedenartige Art und Weise erhaltenen Ergebnisse einander ergänzen und bedürfen, wenn man den Realitäten möglichst nahekommende Modellvorstellungen entwickeln will, möge hier Abbildung 6 dienen. Man sieht, wie mit steigender Längenkontraktion die Langperiode zunimmt. Die eindeutige molekulare Deutung dieser Zusammenhänge steht noch aus; die Ergebnisse dieser Arbeit stellen jedoch einen nicht unerheblichen Beitrag zu ihrer Erarbeitung dar.



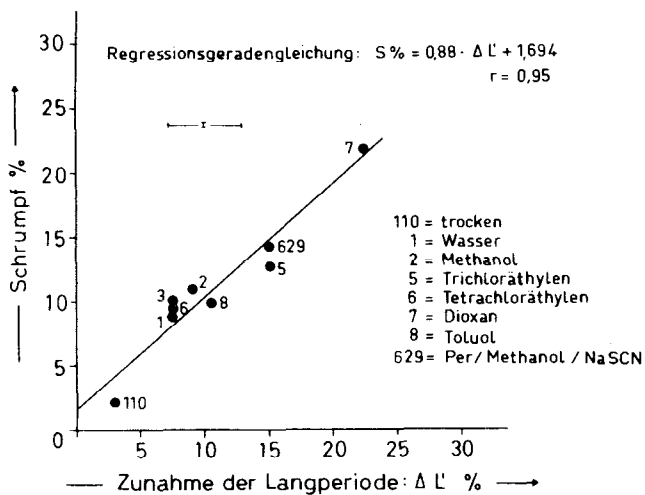


Abb. 6: Der Schrumpf der unfixierten behandelten Fasern, aufgetragen über der Zunahme der Langperiode

Im dritten Teil der Arbeit wird mit Hilfe von thermo-mechanischen Untersuchungen (TMA) versucht, den Grad der Relaxation infolge einer Lösungsmittelbehandlung zu erfassen. Das benutzte Meßsystem war eine recht einfache Eigenkonstruktion, die jedoch den Vorzug hatte, daß man mit ihr im Gegensatz zu käuflichen Systemen an einzelnen Kapillaren von

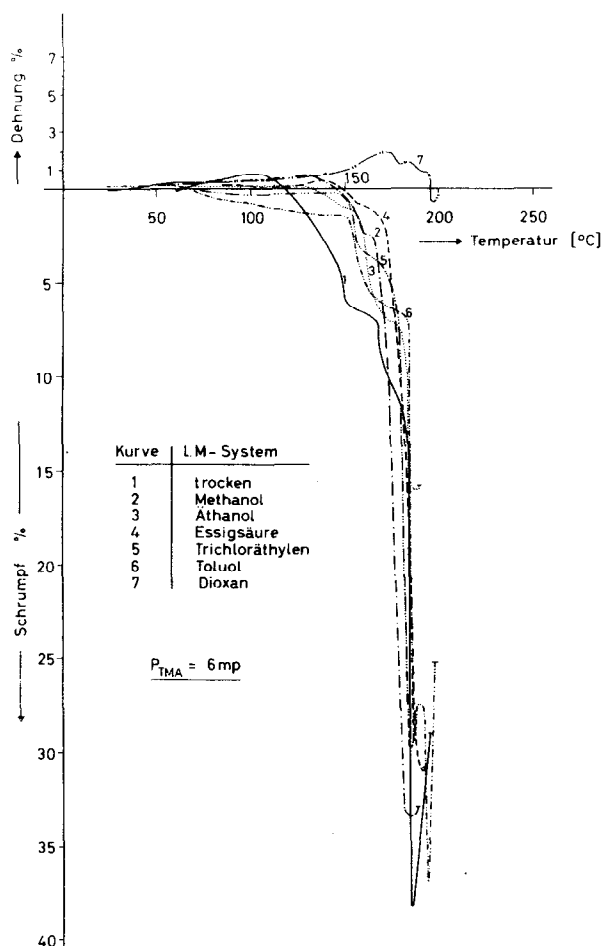


Abb. 7: TMA-Kurven von in verschiedenen Lösungsmitteln spannungslos vorbehandelten PET-Fasern (Prüflast: 6 mp)

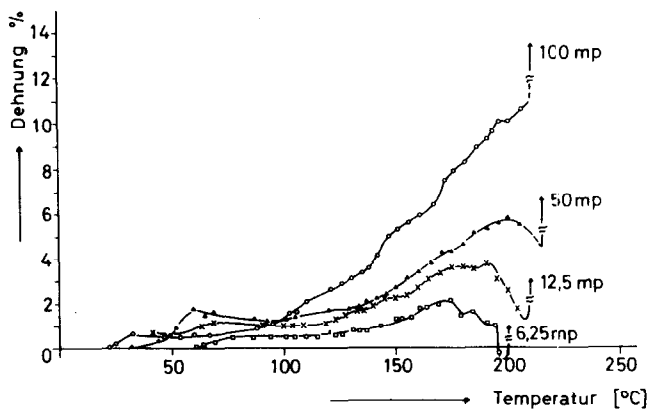


Abb. 8: TMA-Kurven von in Dioxan behandelten PET-Fasern mit jeweils verschiedener Prüflast (Parameter: Prüflast)

bis zu ca. 17  $\mu\text{m}$  Stärke arbeiten konnte, was eine erheblich größere Empfindlichkeit und Vielzahl an Informationen ergab.

In Abbildung 7 sind die TMA-Kurven (Aufheizrate:  $3 \pm 0,3^\circ \text{C/min}$ ) derjenigen PET-Fasern dargestellt, die in den verschiedenen reinen Lösungsmitteln unter den bekannten Bedingungen behandelt worden waren. Zum Vergleich ist die Kurve des trocken getemperten Materials miteingezeichnet. Man erkennt deutlich an der Verschiebung des Schrumpfungsbeginns zu höheren Temperaturen hin, wie sehr die nicht-kristallinen Kettensegmente beim Quellen relaxieren

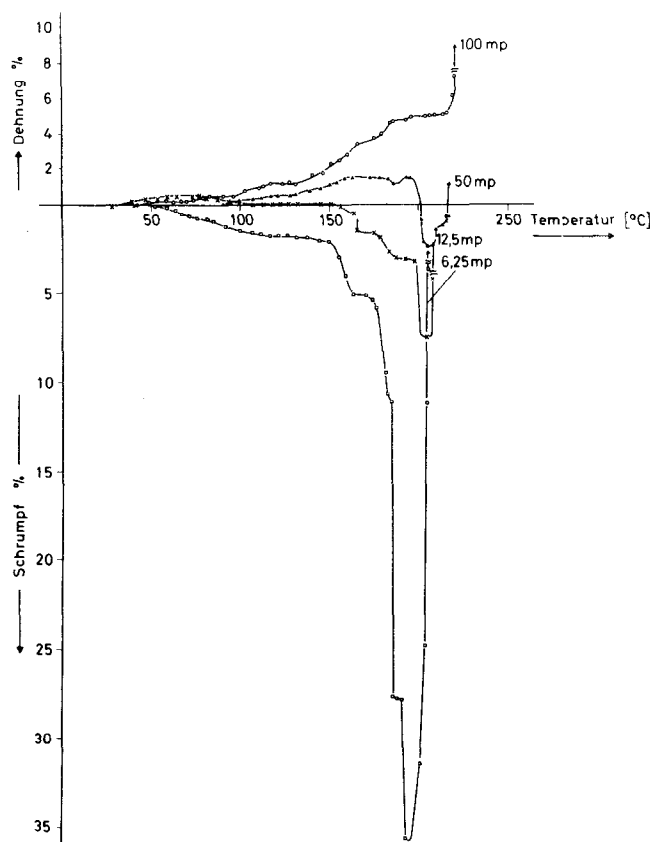


Abb. 9: TMA-Kurven von in Per/Methanol/NaSCN behandelten PET-Fasern unter jeweils verschiedener Prüflast (Parameter)

konnten. Im Falle des in Dioxan gequollenen Materials tritt sogar vor der Längenkontraktion bei ca. 180°C trotz der geringen Prüflast von 6 mp noch eine Längenzunahme auf. Der Kontraktionsbeginn wird mit zunehmender Prüflast zu immer höheren Temperaturen hin verschoben, bis er schließlich ganz verschwindet, wie aus Abbildung 8 zu ersehen ist.

Die Relaxationswirksamkeit des Systems Per/Methanol/NaSCN am unfixierten Fasermaterial ergibt sich aus Abbildung 9. Man erkennt beim Vergleichen mit Abbildung 8 sofort, welches der beiden Quellungssysteme die größere Quellungswirksamkeit und das somit größere Relaxiervermögen besitzt.

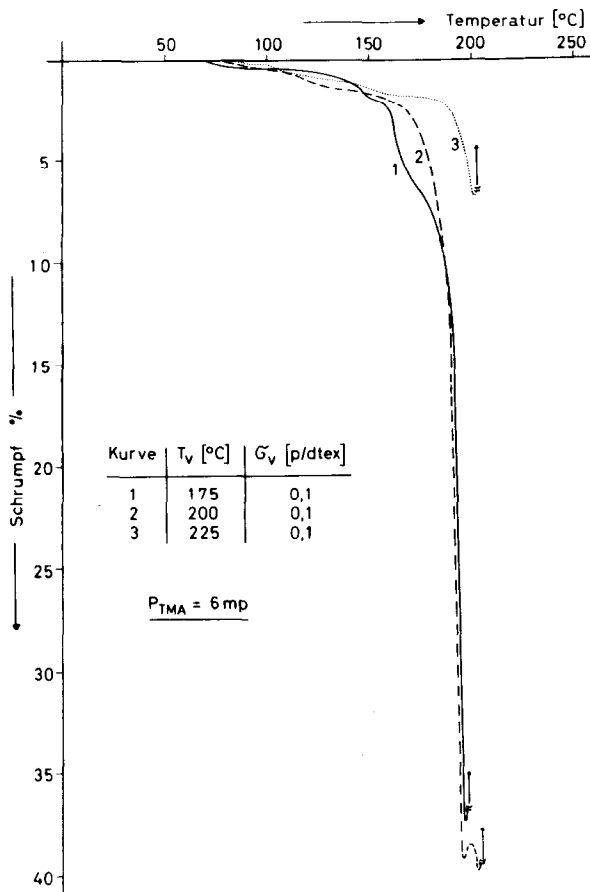


Abb. 10: TMA-Kurven von PET-Fasern, fixiert mit einer Fixierspannung von 0,1 p/dtex bei den angegebenen Nominaltemperaturen (Prüflast: 6 mp)

Ist das Fasermaterial vor der Quellung fixiert worden, weist es die in Abbildung 10 wiedergegebenen thermoanalytischen Eigenschaften auf. Fixiertemperaturen  $T_v$  waren 175, 200 und 225°C, die Fixierspannung  $\sigma_v$  jeweils 0,1 p/dtex, die Prüflast bei der TMA-Messung 6 mp. Nach der Behandlung (Bedingungen siehe oben) im System Per/Methanol/NaSCN erhält man unter den gleichen Bedingungen die in Abbildung 11 dargestellten TMA-Kurven. Offensichtlich führte die Lösungsmittelbehandlung zu einem weiteren Relaxieren der nichtkristallinen Kettensegmente, sodaß im mittleren Temperaturbereich nur noch eine Dehnung gemessen wird.

Die Ergebnisse sind wegen der gewählten Probenform, der Anwendung neuerer Untersuchungsmetho-

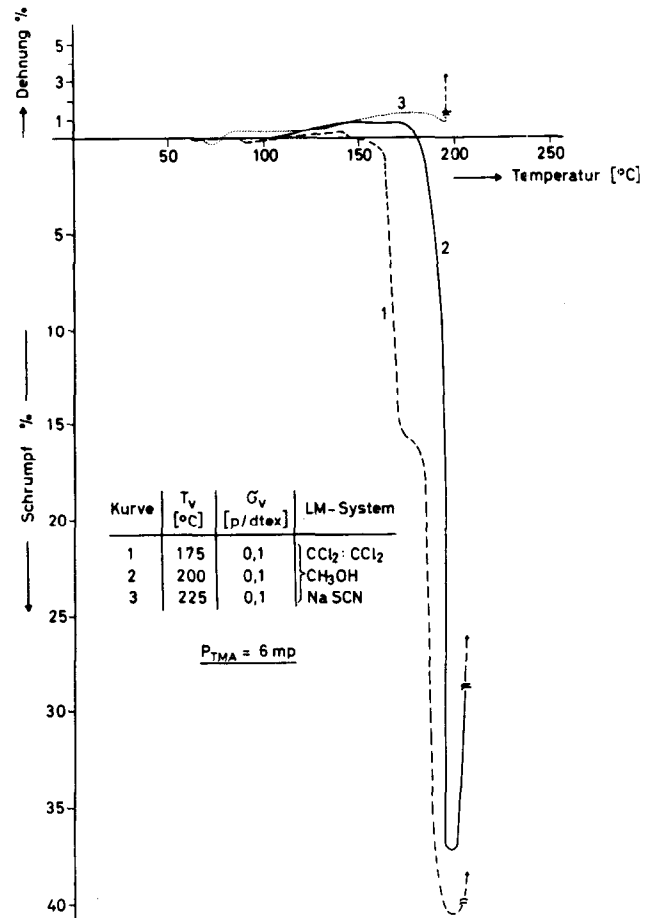


Abb. 11: TMA-Kurven von in Per/Methanol/NaSCN behandelten PET-Fasern, fixiert gemäß den in Abbildung 10 angegebenen Bedingungen (Prüflast: 6 mp)

den und der erstmals quantitativen Korrelation verschiedener energetischer und struktureller Kenngrößen, die an Fasern gewonnen wurden, mit den stoffspezifischen Löslichkeitsparametern zu vielschichtig und zu zahlreich, um sie in diesem kurzen Überblick aufzählen zu können. Sie zusammenfassend läßt sich feststellen, daß nicht nur neue Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Faserpolymeren, sondern auch neue Gesichtspunkte bezüglich Nahordnung und Kolloidstruktur von Polyäthylenterephthalatfasern und ihren Änderungen infolge thermischer und thermomechanischer Beanspruchung erarbeitet worden sind.

**Literatur:**

- 1) P. Busert; Dissertation RWTH-Aachen (1971)
- 2) W. L. Lindner: „Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalat-Fasern“; Dissertation RWTH-Aachen, 1972
- 3) A. S. Ribnick, H.-D. Weigmann und L. Rebenfeld; Part I: Text. Res. J. 42, 720 (1972); Part II: Textile Res. J. 43, 176 (1973)
- 4) E. L. Lawton; J. of Soc. Dyers and Colourists, Vol. 5, 27 (1973)
- 5) J. Hildebrand und R. Scott: "The Solubility of Non-electrolytes"; Reinhold Publishing, Coop. 1, New York, 1950

- <sup>6)</sup> A. Münster in Stuart: „Die Physik der Hochpolymeren“, 2. Bd., S. 231  
<sup>7)</sup> R. Bonart; Kolloid-Z. und Z. Polymerc, Heft 190, S. 136 (1964)  
<sup>8)</sup> W. L. Lindner; Polymer **14**, 9 (1973)

- <sup>9)</sup> O. B. Edgar und R. Hill: „The p-Phenylene Linkage in Linear High Polymers: Some Structure-Property Relationships“; J. Polymer Sci. 8, 1—22 aus 10 (1952)  
<sup>10)</sup> H. Ludewig: „Polyesterfasern; Chemie und Technologie“; Akademie-Verlag Berlin, 1965

## Ein Weitwinkelgoniometer zur Untersuchung von Fasern und amorphen Stoffen

Dr. Hans Stabinger  
 Institut Professor Dr. Dr. h. c. O. Kratky,  
 Institut für Röntgenfeinstrukturforschung, Graz

Bei einem Faserbündel besteht die Beschreibung des Streubildes in der Festlegung der Koordinaten und der Intensität der Reflexe. Früher wurde zur Registrierung meist ein ebener, normal zum Primärstrahl stehender Film verwendet, nach dessen Belichtung die Reflexe photometrisch ausgewertet wurden. Heute verwendet man das Zählrohr, mit dem das Streubild punktweise erfaßt wird, indem es über die Registrierfläche geführt wird, die aus konstruktiven Gründen meist eine Kugelfläche darstellt. Die Festlegung der Position erfolgt in Kugelkoordinaten.

Die eine Koordinate bestimmt den Winkel zwischen dem Primärstrahl und dem abgebeugten Strahl — den *Streuwinkel*. Seine Größe gibt Aufschluß über Gitterabstände im Präparat. Die andere Koordinate bezeichnet die Orientierung des Reflexes in bezug auf die Präparatachse. Dieser sogenannte Azimutwinkel gibt Auskunft über die Kristallorientierung.

Bei der neuen Weitwinkelgoniometerkonstruktion wird nun zur Erfassung des Streuwinkels das Zählrohr in einer Kreisbahn um das Präparat bewegt. Zur Bestimmung des Azimutes wird jedoch das Präparat um den Primärstrahl gedreht. Dies erlaubt einen relativ einfachen und kompakten Aufbau, der die meisten Justierarbeiten überflüssig macht und daher ein problemloses Arbeiten ermöglicht. Die Genauigkeit von ca. 2 Minuten für die Winkelmessung entspricht vollauf den Anforderungen, die bei Faseraufnahmen gestellt werden. Diese Genauigkeit kann mit den im Präzisionsmaschinenbau üblichen Mitteln sicher erreicht werden, sodaß sich die Herstellungskosten eines derartigen Gerätes in vernünftigen Grenzen halten können.

Diese Konstruktion bietet auch den Vorteil, daß der Raum zwischen Präparat und Zählrohr evakuierbar ist, wodurch die Untergrundstreuung fast völlig eliminiert wird. Daher können auch schwache Reflexe noch deutlich erfaßt werden. Dieses System wurde vom Aufbau der Kratkyschen Röntgenkleinwinkelkamera übernommen, wo das sogenannte Vakuumrohr einen wesentlichen Bestandteil bildet.

Dieses Gerät ist also keine Züchtung bis zur höchsten Präzision, sondern eine Apparatur, die es dem Faserforscher erlauben soll, einfacher und effektiver seine Probleme zu bearbeiten.

Das Weitwinkelgoniometer wurde auf Grund von Vormodellen am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz unter der Leitung von Professor Dr. Dr. h. c. Otto Kratky entwickelt und am Institut für Röntgenfeinstrukturforschung des Forschungszentrums Graz fertiggestellt und in vielen Meßreihen erprobt.

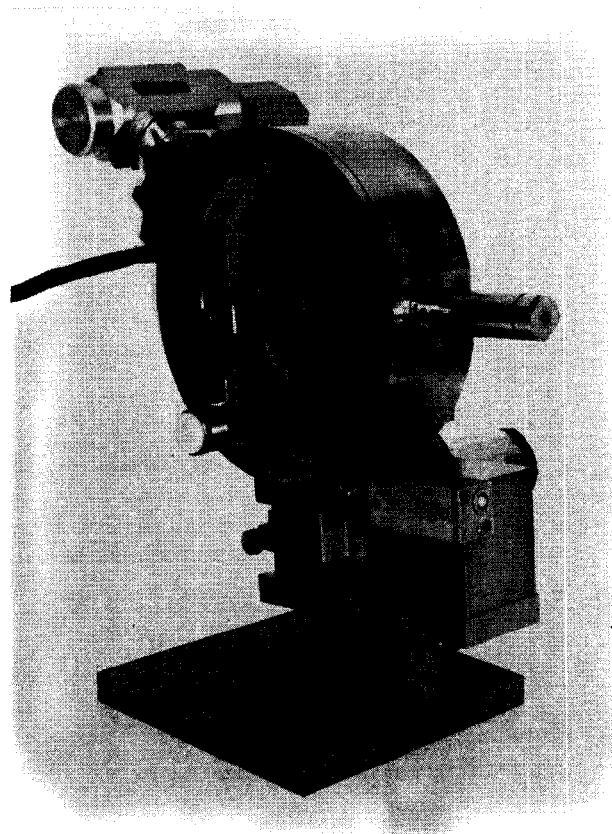


Abb. 1: Weitwinkelgoniometer

Von Herrn Dipl.-Chem. Peter Hirt lag bis Redaktionsschluß kein Referat vor.

## Verleihung des Studienförderungspreises 1973

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 gestiftet worden. Dieser soll bei jeder Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn für auszeichnungswürdige abgeschlossene Arbeiten von jungen Wissenschaftlern verliehen werden.

Im Jahre 1973 gelangt der Studienförderungspreis des Österreichischen Chemiefaser-Instituts in der Gesamthöhe von ö.S 50.000.— zur Verteilung. Er wird im Hinblick auf die interessanten Arbeiten, die der Jury vorlagen, auf folgende drei Preisträger verteilt:

Dipl.-Ing. Wolfgang L. Lindner, Institut Professor Dr.-Ing. H. Zahn, Technische Hochschule Aachen, für seine Arbeit „Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalatfasern“;

Dipl.-Chem. Peter Hirt, Institut Professor Dr. H. Herlinger, Universität Stuttgart, für seine Arbeit „Synthese und Eigenschaften neuer segmentierter Polyätheresteramide für Elastomerfasersysteme“;

Dr. Hans Stabinger, Institut Professor Dr. Dr. h. c. O. Kratky, Universität Graz, für seine Arbeit „Ein Weitwinkelgoniometer zur Untersuchung von Fasern und amorphen Stoffen“.

## Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalatfasern \*) \*\*)

Dr.-Ing. Wolfgang L. Lindner\*\*\*)  
Deutsches Wollforschungsinstitut der Technischen Hochschule Aachen

Die Zielvorstellung dieser Arbeit war die Gewinnung neuer Einblicke in die Wirkungsweise der organischen Lösungsmittel beim Quellen von Polyesterhandelsfasern. Handelsfasern waren trotz der mit ihnen verbundenen besonderen experimentellen Schwierigkeiten gewählt worden, um dadurch eine möglichst enge Kooperation zwischen dieser — mehr an den Grundlagen orientierten — und einer weiteren, gleichzeitig am Deutschen Wollforschungsinstitut begonnenen Arbeit<sup>1</sup> zu ermöglichen, deren Aufgabe in der Entwicklung neuer Lösungsmittelsysteme zum Färben von Polyesterfasern bestand.

Die Verfahrensweise, die zur Problembearbeitung gewählt wurde, baute auf der Analyse des Quellungsprozesses auf, wonach man das Quellen von partiell-kristallinen orientierten Polymeren als einen Konsektivprozeß auffassen kann, bei dem:

- der Einbau der Lösungsmittelmoleküle in die Grenzschicht,
- der Abtransport aus der Grenzschicht in das Faserrinnere,

\*) Erweiterte Fassung des Kurzreferates auf der 12. Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn, 18. bis 20. September 1973

\*\*) 12. Mitteilung „Synthesefasern in der Wollindustrie“; vgl. 11. Mitteilung; D. Nissen, V. Roszbach u. H. Zahn; J. Appl. Polym. Sci. i. Druck

\*\*\*) Postanschrift: BAYER AG, Dormagen, DOBJ-Betr.-Abt. P

- die Relaxation der Makromoleküle,
  - partielles Schmelzen und Rekristallisation,
  - sowie damit einhergehende Umlagerungen der Kolloidstruktur
- einander folgen.

Um zu einem Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den Geschwindigkeiten, mit denen sich diese Prozesse abspielen, einerseits und der chemischen Konstitution der entsprechenden organischen Quellungs-mittel andererseits zu gelangen, mußte demnach versucht werden,

- sowohl die einzelnen Prozeßgeschwindigkeiten,
  - als auch die Art und Größe der faserstrukturellen Quellungsfolgen
- quantitativ zu erfassen.

Bezüglich des Standes der Forschung, die bis dato vor allem auf das Studium der Quellungskristallisation von amorphen isotropen PET-Filmen konzentriert war, sei hier auf die Literaturübersicht in der Originalarbeit<sup>2</sup> verwiesen. Von den zwischenzeitlich erschienenen Arbeiten über Fasern seien die Untersuchungen von Ribnick, Weigmann und Rebenfeld<sup>3</sup> sowie der Review-Artikel von Lawton<sup>4</sup> erwähnt.

Der erste Teil der Arbeit umfaßt die kinetischen Messungen sowie volumetrische und gravimetrische Quellungsuntersuchungen. Im Falle von Fasern bietet sich bezüglich der kinetischen Messungen die makroskopisch leicht erfaßbare Eigenschaft orientierter Polymersysteme an, bei einer Quellung zu schrumpfen. Monofilamente mit einem durchschnittlichen Kapillardurchmesser von ca. 17 µm wurden deshalb isotherm bei verschiedenen Temperaturen in reinen Lösungsmitteln unter einer konstanten Prüflast von 6 mp gequollen und dabei die Längenänderung fortlaufend gemessen. In Abbildung 1 sind solcherart erhaltene Kurven zur Veranschaulichung dargestellt. Quellungs-mittel war hier Dioxan, Quellungs-temperaturen waren 70, 60 und 50°C.

<sup>6)</sup> A. Münster in Stuart: „Die Physik der Hochpolymeren“, 2. Bd., S. 231

<sup>7)</sup> R. Bonart; Kolloid-Z. und Z. Polymere, Heft 199, S. 136 (1964)

<sup>8)</sup> W. L. Lindner; Polymer 14, 9 (1973)

<sup>9)</sup> O. B. Edgar und R. Hill: "The p-Phenylene Linkage in Linear High Polymers: Some Structure-Property Relationships"; J. Polymer Sci. 8, 1-22 aus 10 (1952)

<sup>10)</sup> H. Ludewig: „Polyesterfasern; Chemie und Technologie“; Akademie-Verlag Berlin, 1965

## Ein Weitwinkelgoniometer zur Untersuchung von Fasern und amorphen Stoffen

Dr. Hans Stabinger  
Institut Professor Dr. Dr. h. c. O. Kratky,  
Institut für Röntgenfeinstrukturforschung, Graz

Bei einem Faserbündel besteht die Beschreibung des Streubildes in der Festlegung der Koordinaten und der Intensität der Reflexe. Früher wurde zur Registrierung meist ein ebener, normal zum Primärstrahl stehender Film verwendet, nach dessen Belichtung die Reflexe photometrisch ausgewertet wurden. Heute verwendet man das Zahlrohr, mit dem das Streubild punktweise erfaßt wird, indem es über die Registrierfläche geführt wird, die aus konstruktiven Gründen meist eine Kugelfläche darstellt. Die Festlegung der Position erfolgt in Kugelkoordinaten.

Die eine Koordinate bestimmt den Winkel zwischen dem Primärstrahl und dem abgebeugten Strahl — den *Streuwinkel*. Seine Größe gibt Aufschluß über Gitterabstände im Präparat. Die andere Koordinate bezeichnet die Orientierung des Reflexes in bezug auf die Präparatachse. Dieser sogenannte Azimutwinkel gibt Auskunft über die Kristallorientierung.

Bei der neuen Weitwinkelgoniometerkonstruktion wird nun zur Erfassung des Streuwinkels das Zahlrohr in einer Kreisbahn um das Präparat bewegt. Zur Bestimmung des Azimutes wird jedoch das Präparat um den Primärstrahl gedreht. Dies erlaubt einen relativ einfachen und kompakten Aufbau, der die meisten Justierarbeiten überflüssig macht und daher ein problemloses Arbeiten ermöglicht. Die Genauigkeit von ea. 2 Minuten für die Winkelmessung entspricht vollauf den Anforderungen, die bei Faseraufnahmen gestellt werden. Diese Genauigkeit kann mit den im Präzisionsmaschinenbau üblichen Mitteln sicher erreicht werden, sodaß sich die Herstellungskosten eines derartigen Gerätes in vernünftigen Grenzen halten können.

Diese Konstruktion bietet auch den Vorteil, daß der Raum zwischen Präparat und Zahlrohr evakuierbar ist, wodurch die Untergrundstreuung fast völlig eliminiert wird. Daher können auch schwache Reflexe noch deutlich erfaßt werden. Dieses System wurde vom Aufbau der Kratkyschen Röntgenkleinwinkelkamera übernommen, wo das sogenannte Vakuumrohr einen wesentlichen Bestandteil bildet.

Dieses Gerät ist also keine Züchtung bis zur höchsten Präzision, sondern eine Apparatur, die es dem Faserforscher erlauben soll, einfacher und effektiver seine Probleme zu bearbeiten.

Das Weitwinkelgoniometer wurde auf Grund von Vormodellen am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz unter der Leitung von Professor Dr. Dr. h. e. Otto Kratky entwickelt und am Institut für Röntgenfeinstrukturforschung des Forschungszentrums Graz fertiggestellt und in vielen Meßreihen erprobt.

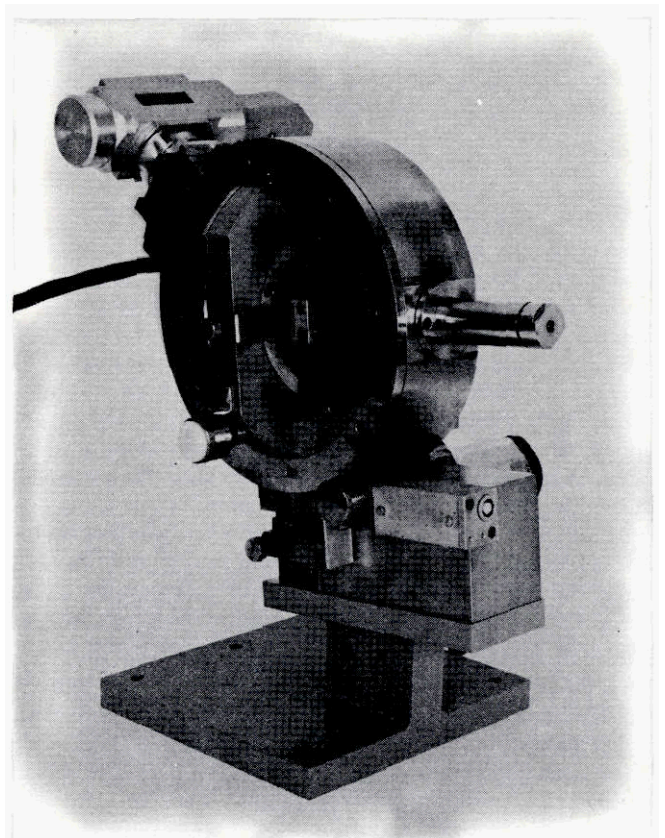


Abb. 1: Weitwinkelgoniometer

Von Herrn Dipl.-Chem. Peter Hut lag bis Redaktionsschluß kein Referat vor.

## Das Farbsehen des Menschen — ein interdisziplinäres Forschungsproblem zwischen Natur- und Humanwissenschaften\*

Professor Dr. Heinrich Zollinger  
Technisch-Chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Der Autor, dessen Forschungsgebiet die Chemie der Farbstoffe, ihre chemischen Grundlagen sowie ihre Anwendung in der Technologie ist, behandelt in seinem Referat insbesondere die Zusammenhänge zwischen Reiz und Empfindung beim Farbsehen des Menschen. Die Probleme reichen dabei von der Physik bis zu Sprache und Kunst.

Ausgehend von den Erkenntnissen des Begründers der Farbenforschung, Newton, werden in dieser Arbeit Zusammenhänge zwischen Farbempfindung und Farbwörterlinguistik diskutiert.

In this paper the author, whose field of research in the chemistry of dyestuffs, their chemical basis and their technological application, is dealing in particular with the interrelations between stimulus and sensation in colour vision of man. The problems range from physics to language and art.

Starting from the recognitions of the founder of colour research, Newton, potential correlations between colour perception and colour naming are discussed.

Die Welt der Farben — wer läßt sich von ihr nicht fesseln, nicht faszinieren? In erster Linie wohl der Maler, der Künstler allgemein, aber auch der Biologe und der Mineraloge, die sich für die Farben in der belebten und der anorganischen Welt interessieren, Physiker und Chemiker, die die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Farben erforschen, sowie Physiologen, Mediziner, Psychologen und Anthropologen, die die Farbreize und deren Verarbeitung durch Hirn und menschliche Psyche sowie ihre Äußerungen in den verschiedensten Kulturkreisen der Erde bearbeiten. Kurz — die Farbe ist einer derjenigen Problemkreise, der den Menschen am vielfältigsten in seinen Bann zieht. Wissenschaftlich betrachtet heißt dies, daß die Untersuchung von Farbphänomenen einen ausgesprochen interdisziplinären Charakter haben muß.

In dieser Arbeit soll die Frage diskutiert werden, ob zwischen Reiz und Empfindung beim Farbsehen des Menschen Zusammenhänge erkennbar sind.

Unter „**Reiz beim Farbsehen**“ verstehen wir dabei alle naturwissenschaftlichen Vorgänge — von der Physik der elektromagnetischen Schwingungen bis

zur neurophysiologischen Verarbeitung der Farbreize im Hirn.

Demgegenüber sollen unter „**Farbempfindung**“ all jene Phänomene zusammengefaßt werden, an denen unsere Psyche beteiligt ist. Dazu gehört neben der Farbpsychologie im engeren Sinne die Empfindungsfarbmessung, die Farbnamenlinguistik, die Farbe in der Anthropologie und in der Kunst.

Bevor wir auf die Beziehungen zwischen Reiz und Empfindung im einzelnen eingehen, wollen wir uns kurz der enormen Breite der Probleme und Arbeitsmethoden in all diesen Gebieten bewußt werden: Das Spektrum reicht von der Physik bis zu Sprache und Kunst, zwei für den Menschen typische Ausdrucksmittel.

Niemand kann alle diese Gebiete wirklich beherrschen — ist es deshalb überhaupt sinnvoll, hier nach einer interdisziplinären Verknüpfung zu suchen? Sollte ich mich hier als Chemiker nicht auf die chemischen Aspekte allein beschränken?

Als Antwort darauf möchte ich eine Stellungnahme von Niels Bohr erwähnen, die Werner Heisenberg in seinen Erinnerungen „*Der Teil und das Ganze*“ in freier Form wie folgt wiedergibt:

„*Mit den Forderungen der Pragmatiker und Positivisten, Sorgfalt und Genauigkeit im Einzelnen und äußerste Klarheit in der Sprache, wird man sich gerne einverstanden erklären. Ihre Verbote aber wird man übertreten müssen; denn wenn man nicht mehr über die großen Zusammenhänge sprechen und nachdenken dürfte, ginge auch der Kompaß verloren, nach dem wir uns richten könnten.*“

Die **Geschichte der Farbenlehre** ist gekennzeichnet durch die Trennung in eine rein naturwissenschaftliche Sicht und in das, was man unter dem Begriff des humanwissenschaftlichen Aspektes zusammenfassen kann. Die getrennten Lager haben sich kaum vereinigt. Ziel meiner Ausführungen ist es, auf einige große Zusammenhänge im Sinne von Niels Bohr hinzuweisen, die sich — ergänzt durch einige eigene Untersuchungen — auf Grund von Arbeiten der letzten Jahre ergeben haben.

Um diese Zusammenhänge erkennen zu können, müssen wir kurz auf einige dieser Arbeiten eingehen.

Wenn wir von Farben sprechen, so geben wir meistens die Farbe von Gegenständen an: „Der Apfel ist rot“, — „die Blätter sind grün“; gewissen Dingen wird sogar eine eindeutig unrichtige Farbe („Weißwein“) oder eine konstante Farbe zugesprochen, auch wenn sie häufig stark wechselt (das „blaue“ Meer).

Mit diesen Bezeichnungen erwecken wir den Eindruck, als ob die Farbe eine Eigenschaft wäre, die diese Dinge wirklich besitzen, als ob sie etwas objektiv Gegebenes darstellte. Es wird uns nicht bewußt, daß Farben von unserem Ich (in einem sehr umfassenden Sinne) empfunden und erlebt werden und keine objektive Eigenschaft der Umwelt sind; dies dürfte eine der wichtigsten Ursachen für die Schwierigkeiten ihrer ganzheitlichen Erfassung sein. Sie werden von uns über einen äußerst komplexen Weg physikalischer, chemischer, neurologischer und psychischer Vorgänge empfunden.

Bereits Isaac Newton, der die Farbenforschung der Neuzeit begründete, erkannte den Zusammenhang von Licht und Farbe und das Nichtobjektartige der Farben. Seine erste Veröffentlichung über Licht und

\* Die Veröffentlichung dieses Vortrags erfolgt auf ausdrücklichen Wunsch der Organisatoren der Chemiefasertagung. Da dieser Wunsch erst zu einem sehr späten Zeitpunkt ausgesprochen wurde, war es mir nicht mehr möglich, eine vollständige Neubearbeitung vorzunehmen; dies wäre an sich nötig, um eine Doppelpublikation gegenüber einer im Druck befindlichen, umfassenden Arbeit (in der Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Band 118) zu vermeiden. Die hier vorliegende Veröffentlichung entspricht nur teilweise jener Arbeit.  
H. Zollinger

Farben erschien 1672 in den Philosophical Transactions der Royal Society. In dieser Arbeit beschreibt Newton seine Entdeckung, daß Sonnenlicht durch ein Prisma in die Spektralfarben Violett, Blau, Grün, Gelb und Rot zerlegt wird und daß man farbloses Licht durch eine — wir sagen heute „additive“ — Mischung farbigen Lichts erhalten kann.

Diese Arbeit enthält aber auch folgende Feststellungen über das Nichtgegenständliche der Farben:

*“I shall conclude with this general remark that the Colours of all natural Bodies have no other origine than this, that they are variously qualified to reflect one sort of light in greater plenty than another.“*

In seinem Hauptwerk über Farben, den 1704 erschienenen *“Opticks“*, macht Newton noch klarer, daß es noch andere Aspekte der Farben gibt, außer den von ihm behandelten rein optischen Phänomenen. Er sagt dort:

*“I speak here of Colours so far as they arise from Light. For they appear sometimes by other Causes, as when by the Power of Phantasy we see Colours in a Dream.“*

Dem Genius Newton erwuchs bekanntlich hundert Jahre später ein ebenbürtiger, aber erbitterter Gegner in Goethe. Seine *„Farbenlehre“*, vorbereitet seit 1791 und veröffentlicht 1810, ist Goethes umfangreichstes Werk. Es ist in drei Teile gegliedert, den didaktischen, den polemischen und den historischen Teil. Die meisten Gesamtausgaben der Werke Goethes enthalten den didaktischen und den historischen, nicht aber den polemischen Teil, der sich mit Newton befaßt. Er ist wirklich sehr polemisch: Goethe konnte und wollte Newtons Befund nicht wahrhaben, daß farbloses Licht eine Mischung aller Spektralfarben darstelle oder daß ein weißer Körper alle Strahlen des sichtbaren Spektrums reflektiere.

Dieses Beispiel ist bezeichnend für die im Grundsätzlichen verschiedene Denk- und Arbeitsmethode Goethes gegenüber derjenigen von Newton. Goethe konnte sich eine vom Betrachter losgetrennte, an sich seiende Welt nicht denken. Newtons Ziel war die genaue Analyse einer Beobachtung, ihre Zerlegung in Grundphänomene; Goethe hingegen versuchte so rasch wie möglich, ausgehend von Einzelbeobachtungen, umfassende Begriffe zu entdecken, um schließlich zu dem zu gelangen, was er *„Urphänomen“* nannte. Welche Bedeutung dabei der Sprache zukommt, geht aus folgenden Sätzen in Goethes Schriften zur Wissenschaftslehre hervor:

*„Im gemeinen Leben kommen wir mit der Sprache notdürftig fort, weil wir nur oberflächliche Verhältnisse bezeichnen. Sobald von tieferen Verhältnissen die Rede ist, tritt sogleich eine andere Sprache ein, die poetische.“*

Goethe ist jedoch bei seiner Ablehnung Newton gegenüber nicht gerecht. Newton war nicht nur der unpersönliche, zergliedernde Analytiker, wie ihn Goethe sieht. Dies geht aus Newtons Ausspruch hervor, daß er sich vorkomme wie ein Kind, das am Meeresstrand spielt und sich freut, wenn es dann und wann einen glatteren Kiesel oder eine schönere Muschel als gewöhnlich findet, während der große Ozean der Wahrheit vor ihm liegt.

Für unsere Betrachtung bleibt die Tatsache bestehen, daß sich in den nächsten eineinhalb Jahrhunderten

nach Goethe die naturwissenschaftlich-biologischen und die psychologisch-ästhetischen Bearbeiter von Farbproblemen kaum gefunden haben.

Betrachten wir zunächst die naturwissenschaftlich-biologische Entwicklung der Farbenlehre seit Beginn des 19. Jahrhunderts.

Der Mediziner Thomas Young entdeckte (1802), daß Empfindungen einer bestimmten Farbe nicht nur durch Licht einer einzigen Wellenlänge, sondern auch durch geeignete Mischung von Strahlen verschiedener Wellenlängen hervorgerufen werden können. Er fand sogar, daß es mit drei geeignet gewählten Farben grundsätzlich möglich ist, alle Farbtöne zu erzeugen.

Maxwell (1871) und von Helmholtz (1866) bauten die für das menschliche Auge gültige Youngsche Theorie weiter aus und belegten sie umfassend. Sie ist die Grundlage für das 1931 eingeführte reizmetrische **Farbsystem der Internationalen Beleuchtungskommission (IBK)**. Das IBK-System bildet die unentbehrliche Grundlage für die instrumentellen Farbmusterungs- und -rezeptierungsverfahren, wie sie heute in der Textil- und Lackindustrie gebraucht werden.

Die im IBK-System gewählten roten, grünen und blauen Primärvalenzen („Grundfarben“) X, Y und Z liefern drei scharf definierte, physikalisch meßbare reizmetrische Größen: die Leuchtdichte Y (identisch mit der Primärvalenz Y), die farbtongleiche Wellenlänge  $\lambda_D$  und den spektralen Farbanteil  $p_e$ . Sie entsprechen ungefähr den drei Kennzeichen, die unsere intuitiven, psychologisch bedingten Empfindungen einer Farbe verleihen, nämlich der Helligkeit, dem Farbton und der Sättigung.

Die reizmetrischen Größen erhält man aus dem IBK-Diagramm, dessen Koordinaten x und y sich in einfacher Weise aus den Primärvalenzen ableiten. Abbildung 1 stellt einen Schnitt durch den Farbkörper dar, in dem die dritte Dimension durch die Leuchtdichte Y gebildet wird. Auf einer Senkrechten durch den Weißpunkt W liegen die Grautöne von Weiß bis Schwarz.

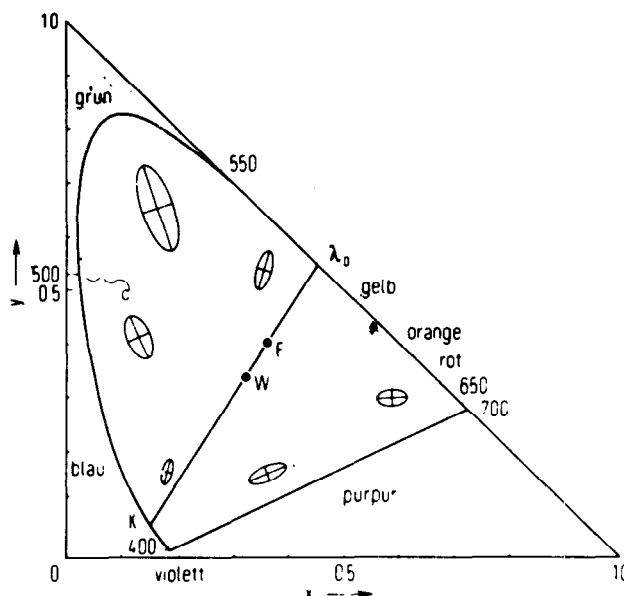


Abb. 1: Farbdarstellung im IBK-Diagramm nach Hardy (Erklärung im Text)

Die farbtongleiche Wellenlänge  $\lambda_D$  läßt sich an der Oberfläche des Farbkörpers ablesen; der spektralen Sättigung  $p_e$  entspricht die relative Distanz des Farbpunktes auf der Geraden vom Weißpunkt zur Oberfläche.

Die Enden des Kurvenzuges sind durch eine Gerade verbunden, auf der die Purpurtöne liegen. Das sichtbare Spektrum enthält bekanntlich keinen Purpur; Purpurlicht erhält man durch Mischen von Rot und Violett, das heißt der beiden Enden des sichtbaren Spektrums.

Komplementärfarben liegen auf Geraden beiderseits des Weißpunktes, wie es auf diesem Bild für ein Blauviolett und ein Gelb angegeben ist. Dabei ist allerdings zu sagen, daß komplementäres Grün und Rot einander nicht genau gegenüber liegen. Damit haben sich Richter, Miescher u. a. eingehend befaßt.

Der IBK-Farbkörper hat keine einfache geometrische Form; dies ist ein wesentlicher Unterschied zu der großen Zahl von Farbkreisen, -pyramiden, -kugeln und -kegeln, die seit dem 17. Jahrhundert von verschiedener Seite aufgestellt wurden. In Abbildung 2 ist die Farbkugel von Aron Sigfried Forsius, einem schwedischen Theologen und Astrologen, zu sehen; sie wurde 1611 veröffentlicht.

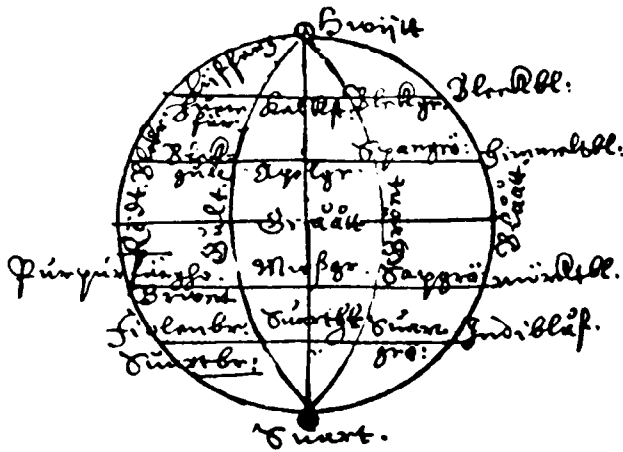
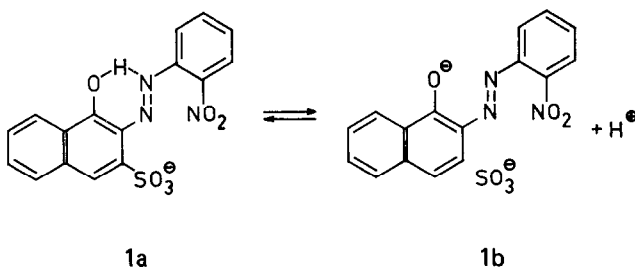


Abb. 2: Farbkörper nach Aron Sigfried Forsius

Die unsymmetrische Form des IBK-Farbkörpers basiert auf der ihm zugrundeliegenden spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges. Die Empfindlichkeit ist im mittleren Spektralbereich am größten; sie hat ein Maximum bei ca. 555 nm.

Dies läßt sich durch einen einfachen Versuch mit dem Azofarbstoff (1 a) demonstrieren. Eine neutrale wässrige Lösung dieses Farbstoffes ist gelb-orange gefärbt.



Erhöht man den pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge, so erfolgt ein Farbumschlag in ein trübes Weinrot. Chemisch ist dieser darauf zurückzuführen, daß die Hydroxylgruppe des Naphtholrestes dissoziiert. Alkalisch liegt der Farbstoff in der Gleichgewichtsform (1 b) vor.

Der Chemiker wird sagen, daß dieser Farbumschlag von Orange in Weinrot seinen Erwartungen auf Grund einfacher qualitativer Regeln über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe organischer Verbindungen entspricht. Wir ersetzen die Hydroxylgruppe, das heißt einen schwachen durch einen stärkeren Elektronendonator  $O^-$ : Je stärkere Elektronendonatoren im Farbstoff vorhanden sind, bei desto längeren Wellen erwartet man das Absorptionsmaximum.

Wie sehen nun die Spektren der neutralen und die der alkalischen Lösungen aus? Mit Erstaunen stellen wir fest, daß das Absorptionsmaximum der weinroten Form des Farbstoffes gar nicht bei einer längeren, sondern bei einer kürzeren Wellenlänge liegt (Abbildung 3)!

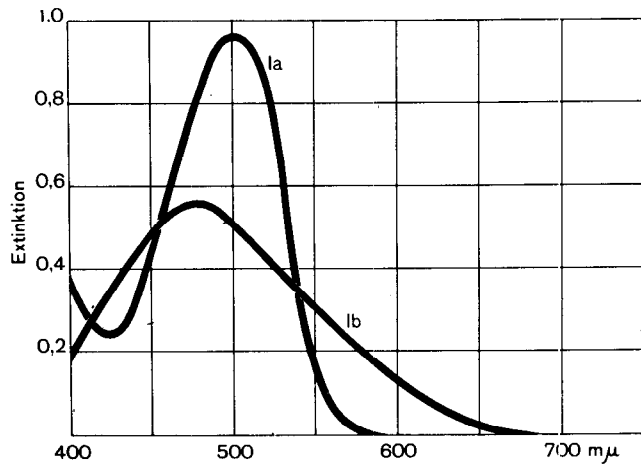


Abb. 3: Absorptionsspektrum des o-Hydroxiazofarbstoffes I in seiner sauren (Ia) und in seiner basischen (Ib) Gleichgewichtsform

Warum die erwähnte Regel von den Elektronendonatoren hier nicht stimmt, gehört nicht zum Thema dieser Arbeit, wohl aber die Frage, warum der Farbstoff trotz Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen weinrot wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß unser Auge im Bereich von 500 bis 550 nm empfindlicher ist als bei kürzeren Wellenlängen. Wir sehen also nicht in erster Linie das Maximum der Absorptionsbande, sondern ihre langwellige Flanke, die im Bereich von 500 bis 550 nm liegt.

Die Young-Maxwell-von-Helmholtzsche-Dreikomponententheorie ließ sich auch physiologisch bestätigen: Die Netzhaut des menschlichen Auges enthält bekanntlich zwei Arten von Sehzellen, einerseits die für das Dämmerungssehen verantwortlichen Stäbchen und andererseits die Zäpfchen, mit denen wir Farbumterschiede sehen können.

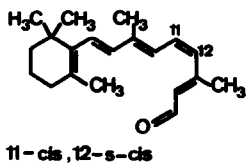
Die Zäpfchen weisen drei deutlich unterscheidbare Empfindlichkeitsmaxima bei etwa 450, 540 und 575 nm auf, während bei den wesentlich empfindlicheren Stäbchen nur ein solches Maximum (505 nm) gefunden



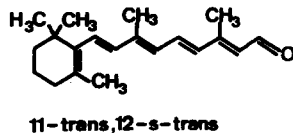
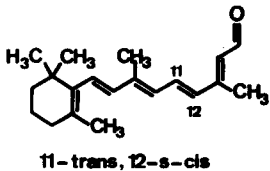
wurde. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß wir bei schwachem Licht, das heißt, wenn wir nur mit den Stäbchen sehen, keine Farben unterscheiden können.

Wald, Honig und Karplus gelang es in jahrelangen Arbeiten, die Wirkungsweise des für die Lichtabsorption in der Netzhaut verantwortlichen Farbstoffes 11-cis-12-s-cis-Retinal (Vitamin A-Aldehyd) aufzuklären.

Retinal liegt in den Sehzellen nicht als solches vor; es ist über die Aldehydgruppe an Aminogruppen der Opsine, das heißt von Eiweißstoffen, gebunden. Es bildet deshalb eine sogenannte „Schiffsche Base“ oder ein Azomethin mit dem Opsin. Interessanterweise basieren die verschiedenen spektralen Empfindlichkeiten in den Stäbchen und den drei Arten von Zapfchen nicht auf verschiedenen Farbstoffen: Alle enthalten, soviel man heute weiß, ausschließlich Retinal. Man vermutet, daß die unterschiedliche spektrale Sensibilisierung davon herrührt, daß Retinal an verschiedene Opsine gebunden ist.



Isomere des Retinals  
(M. Karplus, 1971)



Diese chemischen Vorgänge beim Sehvorgang sind in Abbildung 4 für das Rhodopsin, das heißt für den lichtempfindlichen Stoff aus Retinal und dem Opsin der Stäbchenzellen, schematisch dargestellt.

Nur die erste Stufe, die Bildung des Prelumirhodopsins, ist eine photochemische Reaktion. Alle folgenden Stufen laufen auch im Dunkeln ab.

Für den organischen Chemiker gibt es dabei zwei interessante, überraschende Phänomene. Zunächst die photochemische Stufe, bei der eine cis- in eine trans-Doppelbindung umgelagert wird. Dabei lehren wir unsere Studenten bereits in der Anfängervorlesung, daß im allgemeinen cis-trans-Umlagerungen thermisch erfolgen und daß die Reaktionen von trans in cis durch Licht ausgelöst wird!

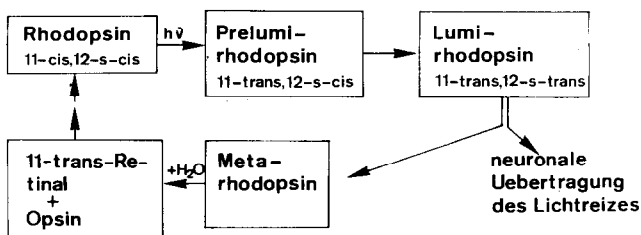


Abb. 4: Chemismus des Sehvorgangs nach G. Wald (1964) und M. Karplus (1971)

Weiterhin ist es für den Chemiker überraschend, daß eine Schiffsche Base hydrolysenstabil ist und erst auf der Stufe des Metarhodopsins durch Wasser gespalten wird, daß diese Hydrolyse dann aber rasch und vollständig erfolgt.

Dies sind noch ungelöste Probleme für den Chemiker. Hier sei nur festgehalten, daß drei Arten von Zapfchen gefunden wurden, die sich durch ihre Empfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich voneinander unterscheiden, daß sie sich aber unseres Wissens bis heute auch histologisch nicht differenzieren ließen.

Diese physiologisch-photochemischen Befunde decken sich deshalb mit der Young-Maxwell-von-Helmholtz-schen Dreikomponententheorie. Auf Grund dieser Erkenntnisse schien es in den fünfziger Jahren, daß eine andere Erklärung des Farbensehens des Menschen, die sogenannte „Gegenfarbentheorie“ von Hering, aufgegeben werden müßte. Farbkontrastversuche führten Hering 1875 zur Hypothese, daß das Farbsehen auf drei Kontrastreizpaaren basiere, die das Schwarz-Weiß-, das Rot-Grün- und das Blau-Gelb-Sehen erfassen.

Die Young-Maxwell-von-Helmholtz-sche Dreikomponenten- und Herings Gegenfarbentheorie scheinen einander auszuschließen. In diesem Zusammenhang ist eine kaum beachtete Arbeit von Schrödinger zu erwähnen. Er zeigte schon 1925 einen — heutige kybernetische Methoden genial vorausahnenden — Weg, um ein Drei- in ein Vierkomponentensystem überzuführen. Schrödinger zog allerdings nur die zwei Buntfarbenpaare, nicht aber Schwarz-Weiß in Betracht.

Eine entscheidende experimentelle Unterstützung von neurophysiologischer Seite erhielt die Gegenfarbentheorie durch die überraschenden Befunde, die Svaetichin, Motokawa u. a. mit Potentialmessungen an Ganglienzellen der Netzhaut verschiedener Wirbeltiere (Elektroretinogramme) sowie Motokawa und de Valois am seitlichen Kniekörper im Zwischenhirn von Affen (Corpus geniculatum laterale) erhielten. Daraus ergibt sich, daß Farb-reize von Komplementärfarben im Zentralnervensystem als Potentiale mit entgegengesetzten Vorzeichen verarbeitet werden können. Daneben gibt es aber im Sehsystem auch einzelne Neuronen mit vorwiegend monochromatischen Reizantworten.

In Abbildung 5 ist ein Beispiel einer derartigen Potentialmessung dargestellt. Es stammt aus einer der Arbeiten von Svaetichin.

Unabhängig von den neurologischen Entdeckungen Svaetichins, de Valois' und Motokawas haben Hurvich und Jameson bereits 1955 den Schluß gezogen, daß die Farbwahrnehmung auf höherer neuronaler Ebene nach einem Gegenfarben- und nicht nach dem Dreikomponentenprinzip erfolgt.

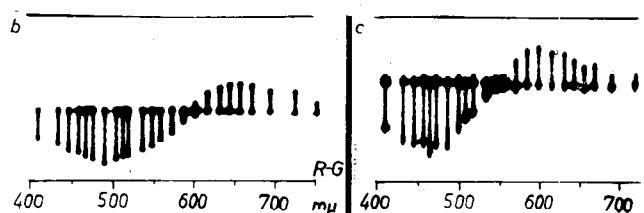
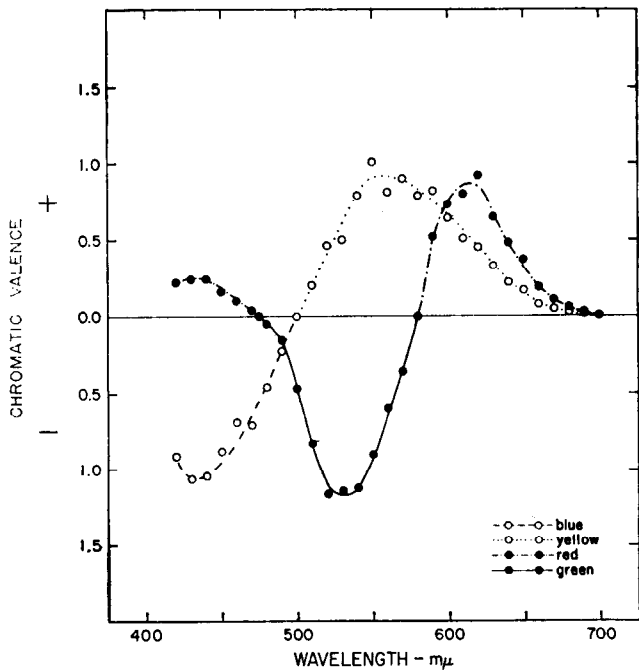


Abb. 5: Beispiel von zwei elektroretinographischen Potentialmessungen von Svaetichin

Jameson und Hurvich ließen Versuchspersonen einen Lichtstrahl aus einem gelben, roten, blauen oder grünen Monochromator bestimmter Lichtintensität mit variablen Mengen von Licht der entsprechenden Komplementärfarbe mischen, bis der ursprüngliche Farbton ganz verschwunden war. Als Umfeld diente dabei Licht, das aus den Monochromatoren in der Weise gemischt war, daß es einen farblosen, weißen Eindruck machte.

In Abbildung 6 ist das experimentelle Resultat einer Versuchsperson von Hurvich und Jameson dargestellt. Die „chromatische Valenz“ ist hier als Maß für die zur Kompensation farbiger Lichter notwendige Lichtintensität gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Werte für Blau und Grün sind dabei von der Nulllinie nach unten, das heißt in der umgekehrten Richtung als diejenigen für Gelb und Rot eingezeichnet. Die drei Schnittpunkte mit der Nulllinie entsprechen den farbtongleichen Wellenlängen von reinem Blau, Grün und Gelb. Unter „reinem Grün“ sei dabei ein Farbton verstanden, der weder einen Stich ins Gelbe, noch ins Blaue hat.



Abf. 6: Beispiel eines psychophysikalischen Farbversuchs von Hurvich und Jameson

Man sieht, daß es unter den monochromatischen Spektralfarben kein „reines Rot“ gibt: Auch das langwelligste Rot wird immer noch als gelbstichig empfunden. Dieses Resultat stimmt mit Beobachtungen von Farbpsychologen überein. Sie fanden, daß ein empfindungsmäßig reines Rot im IBK-Diagramm nicht auf der Spektralfarbenkurve, sondern auf der Purpurgeraden liegt. Physikalisch gesehen ist das empfindungsmäßig reine Rot deshalb eine Mischung von Rot der Wellenlänge 700 nm mit etwas Violett von 400 nm.

Die Resultate von Hurvich und Jameson lassen erkennen, daß Rot und Grün sowie Blau und Gelb im Verhältnis von Gegenfarben zueinander stehen.

Was bedeutet dieses Resultat nun eigentlich? Beweist es die Gegenfarbentheorie Herings? Erinnern wir uns an das, was Heisenberg Niels Bohr über die Klarheit der Sprache sagen läßt!

Hurvich und Jameson zeigen, daß Farbmischversuche mit einem vorgegebenen Modell, das auf drei Paaren von Gegenfarben — Weiß/Schwarz, Rot/Grün und Gelb/Blau — basiert, übereinstimmen. Damit ist bewiesen, daß dieses Modell das richtige sein kann, daß es mit dem Vorgang des menschlichen Farbsehens auf der psycho-physikalischen Ebene, das heißt nach der Verarbeitung der Farbreize im Hirn, übereinstimmt. Die Versuche beweisen aber nicht, daß dieses Modell das allein-richtige ist.

Die Heringsche Gegenfarbentheorie ist häufig als Vierfarbentheorie bezeichnet worden. Dabei wird stillschweigend das unbunte Gegenfarbenpaar Weiß/Schwarz vernachlässigt, weil ja Weiß nach Newton durch Mischen aller Spektralfarben, Schwarz durch das Fehlen jeglicher Strahlung oder Reflexion entsteht. Dies ist jedoch eine unzulässige Vereinfachung der Heringschen Theorie: Wenn ein Buntrezeptor im Sinne von Hering, beispielsweise derjenige für Rot und Grün, angeregt wird, so kann er nicht gleichzeitig Rot und Grün registrieren. Aus diesem Grund können wir uns auch kein grünstichiges, wohl aber ein blau- oder ein gelbstichiges Rot vorstellen.

Hering braucht deshalb einen zusätzlichen dritten Rezeptor für die unbunte Lichtintensität bzw. für die Weiß-Grau-Schwarz-Empfindung. Abbildung 7 zeigt dieses von Hurvich modifizierte Gegenfarbenschema. Analoge Darstellungen stammen von Vos und Walraven.

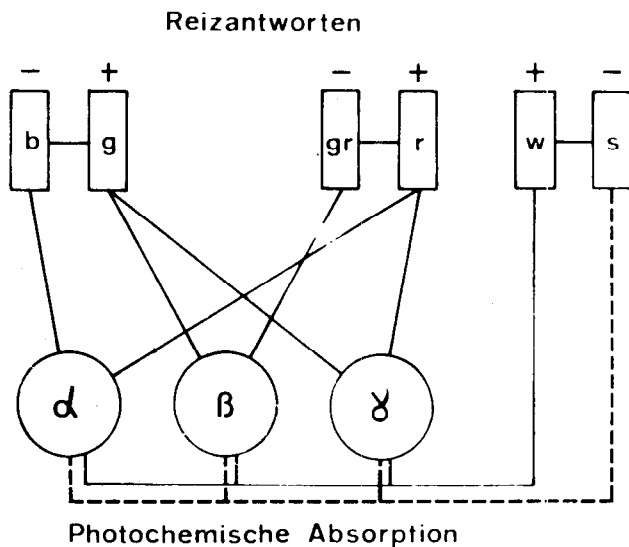


Abb. 7: Heringsches Gegenfarbenmodell nach L. Hurvich

Dies bringt uns zu Goethes emotioneller Ablehnung von Newtons Erklärung für Weiß. Gefühlsmäßig leuchtet es wohl auch uns im 20. Jahrhundert nicht ein, daß im Weiß die Kombination aller Spektralfarben vorliegt. Höchstens rein verstandesmäßig lassen wir uns durch Versuche, sei es mit dem klassischen Prismaversuch, sei es durch Mischen von drei farbigen Lichtern, die Weiß ergeben, vom Newtonschen Weiß überzeugen.

Unsere gefühlsmäßige Ablehnung des Newtonschen Weiß wird uns jedoch zumindest qualitativ verständlich, wenn wir mit Hering annehmen, daß die neuronale Verarbeitung eines farblosen Lichtreizes tatsächlich auf einer Hell/Dunkel-Basis erfolgt. Diese Hypothese steht mit neurophysiologischen Resultaten in Übereinstimmung, wonach nicht nur Potentiale gefunden wurden, die auf Komplementärfarbenpaare positiv oder negativ ansprachen, sondern auch solche, die nicht wellenlängenspezifisch, sondern nur nach der Empfindlichkeit im gesamten sichtbaren Spektralbereich reagieren.

Ohne daß sich deshalb auch nur der kleinste Widerspruch zu Newtons Deutung des Weiß ergeben würde, können wir auf Grund der psychophysikalischen Resultate von Hurvich und Jameson und ihrer konsequenten Interpretation durch ein Gegenfarbenmodell rational verstehen, warum Goethe Newtons Weiß ablehnte.

Hurvich und Jamesons Versuch wurde „*psychophysikalisch*“ genannt, weil ein psychischer Vorgang als Funktion eines rein physikalischen Effektes untersucht wurde. Irgendwelche Umweltfaktoren wurden dabei so weit ausgeschlossen, als diese Möglichkeit überhaupt bei Versuchen, bei denen ein Lebewesen als Objekt beteiligt ist, besteht.

Können wir einen Schritt weitergehen, um zu prüfen, ob die physiologischen Vorgänge der neuronalen Verarbeitung von Farbreizen auch in einer umweltbezogenen Sphäre der menschlichen Psyche noch erkennbar sind?

Zur Beantwortung dieser Frage eignet sich die **linguistische Untersuchung** von Sinneseindrücken. Diese Arbeitsmethode beginnt in den letzten Jahren grundlegend unsere wissenschaftlichen Kenntnisse über die psychologische und physiologische Verarbeitung solcher Eindrücke zu vertiefen: Die Linguistik ermöglicht ein Verständnis der Hirnphysiologie, und umgekehrt vermag die Hirnphysiologie einen Beitrag zum Verstehen der Fähigkeit des Menschen, sich sprachlich auszudrücken, zu leisten.

Dies brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, ob sich die **Farbnamen als „psychologische Antwortfunktion“** der biologischen Verarbeitung des Lichtreizes eignen. Lassen sich in der Farbnamensgebung europäischer und außereuropäischer Sprachen die chemisch-physikalischen und neurologischen Vorgänge, die entweder die Dreikomponenten- oder die Gegenfarbentheorie stützen, noch erkennen?

Erste Testversuche mußten uns zur Vorsicht mahnen, gibt es doch gerade auf diesem Gebiet ein klassisches Beispiel eines Fehlschlusses: Gladstone, vor allem bekannt als englischer Premierminister zur Zeit Königin Victorias (1868—1874, 1880—1886, 1892—1894), beschäftigte sich mit anthropologisch-archäologischen Fragen und kam auf Grund der — in unserem Sinne — kaum gebrauchten Farbbezeichnungen in Homers Ilias und Odyssee zu der Überzeugung, daß zumindest den vorklassischen Griechen ein Farbumscheidungsvermögen weitgehend gefehlt habe.

Bezeichnen wir die Farben des Spektrums oder eines Farbkreises (der neben den Spektralfarben noch Purpur enthält), so erkennt man leicht, daß die deutsche Sprache vier Farben — Gelb, Rot, Blau, Grün — mit Worten bezeichnet, in denen wir im Gegensatz zu

den übrigen Farben — Orange, Purpur, Violett — keinen ethymologischen Zusammenhang zu bestimmten Gegenständen erkennen können. Dieses Kriterium gilt auch für Weiß und Schwarz und würde deshalb mit der Gegenfarbentheorie Herings übereinstimmen. Es läßt sich zeigen, daß dies auch für romanische und slawische Sprachen gilt.

Sobald man Sprachen anderer Kulturkreise in die Betrachtung einbezieht, scheinen die Verhältnisse sehr komplex und ohne tieferen Zusammenhang zu sein. Nach dem letzten Ansatz zu einer allgemeinen Lösung um die Jahrhundertwende sind viele Einzeluntersuchungen über Farbnamen in über hundert Sprachen ausgeführt worden; entsprechend den in diesem Zeitraum vorherrschenden relativistischen Prinzipien der Linguistik wurde jedoch nicht nach gemeinsamen Grundlagen gesucht. Erst 1969 widmeten Berlin und Kay dieser Frage eine Studie. Auf Grund von Befragungen von Vertretern von 20 Sprachen mit Hilfe einer 329 Muster enthaltenden Farbtabelle und ergänzenden Literaturauswertungen in 78 weiteren Sprachen kamen sie zum Schluß, daß der einfachste Farbwortschatz Ausdrücke für Schwarz und Weiß bzw. Dunkel und Hell umfaßt; darauf folgt Rot, dann Grün oder Gelb, nachher Grün und Gelb, schließlich Blau, dann Braun und endlich in nicht weiter differenzierbarer Weise Rosa, Violett, Orange und Grau.

Beispiele für die Hypothese von Berlin und Kay sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie enthält Sprachen, deren Farbwortschatz aus zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben und mehr sogenannten Grundfarbworten besteht.

Für die Stufen I bis VI wurde hier willkürlich nur je eine Sprache ausgewählt; die verschiedenartigen Beispiele bei Stufe VII sollen zeigen, daß neben sogenannten Hochkultursprachen auch andere Sprachen — hier Zuni als Indianersprache in Neu-Mexiko — in dieser Stufe auftreten.

Die Arbeit von Berlin und Kay ist allerdings nicht frei von Unsicherheiten und kann sowohl in farbmeterischer Beziehung wie auch linguistisch-methodisch kritisiert werden.

Aus diesem Grund war es nötig, einen eigenen **Farbbenennungsversuch** auszuarbeiten. Er wurde 1972 an der ETH mit 75 freiwilligen Testpersonen in deutscher, französischer, englischer und japanischer Sprache, 1973 mit 55 Japanern in Tokio sowie mit Hebräisch sprechenden Israelis im Weizmann-Institut in Rehovot, ferner mit Beduinen auf der Sinai-Halbinsel in Arabisch und kürzlich mit Französisch sprechenden Schweizern an der Universität Lausanne durchgeführt. Die Teilnehmer hatten zunächst einige Vorfragen zu beantworten. Eine der Vorfragen lautete: „Sind Sie farbenblind?“ Ein Teilnehmer schrieb getrost „nein“, stellte aber später bei den Farbbenennungsversuchen fest, daß er rot/grün-farbenblind ist! So unglaublich es uns erscheinen mag, ist es doch gar nicht so selten, daß ein Mensch erst im Alter von 20 oder mehr Jahren bei sich selbst eine partielle Farbenblindheit entdeckt.

Die Teilnehmer wurden vor dem Test über Begriffe wie Dreikomponenten- oder Gegenfarbentheorie nicht orientiert, um eine unbeeinflusste Beantwortung des Farbwörtertests zu ermöglichen. Dabei waren maximal zwölf Farbwörter nach freier Wahl in zwei Wichtigkeitsstufen aufzuschreiben. Der zweite Teil war ein Farbmusterbenennungsversuch: Eine willkürliche

**Tabelle 1: Beispiele für die Farbwortschatzhypothese von Berlin und Kay**

Wortschatz- stufe	Sprache	Linguistische Klasse (Land)	Foci der Grundfarbworte							
			schwarz	weiß	rot	gelb oder grün	gelb und grün	blau	braun	rosa violett orange grau
I	Dugerm Dani	Ndani (Neuguinea)	+	+						
II	Pomo	Hokan (Kalifornien)	+	+	+					
III	Hanunoo	Austronesisch (Philippinen)	+	+	+	+				
IV	Tzeltal	Penutianisch (Maya) (Mexiko)	+	+	+	+	+			
V	Mandarin- Chinesisch	Sinotibetisch (Nordchina)	+	+	+	+	+	+		
VI	Bari	Nilosaharanisch (Sudan)	+	+	+	+	+	+	+	
VII	Arabisch	Semitisch (Libanon)	+	+	+	+	+	+	+	+
	Hebräisch	Semitisch (Israel)	+	+	+	+	+	+	+	+
	Japanisch	Altaisch (Japan)	+	+	+	+	+	+	+	+
	Ungarisch	Altaisch (Ungarn)	+	+	+	+	+	+	+	+
	Russisch	Indoeuropäisch (Sowjetunion)	+	+	+	+	+	+	+	+
	Zuni	Penutianisch (USA)	+	+	+	+	+	+	+	+

Folge von 115 bis 117 farbmetrisch genau ausgemessenen Farbmustern der Größe 5x7 cm auf einem neutralgrauen Hintergrund mußten mit den im ersten Teil gewählten Farbnamen benannt werden.

Was ergab die Auswertung?

Zunächst die Frage nach dem **Farbwortschatz**: Bei allen sechs Sprachen (Deutsch, Französisch, Englisch, Hebräisch und Japanisch\*) wurden eindeutig Gelb, Rot, Blau und Grün als wichtigste Farbworte angesehen. Daß Schwarz und Weiß in den drei europäischen Sprachen weniger dominant sind, mag damit zusammenhängen, daß man die unbunten Farben Weiß, Grau und Schwarz häufig nicht zu den Farben im engeren Sinne zählt. Deutlich weniger wichtig werden in allen Sprachen die Worte für Farbtöne wie Violett, Orange, Braun, Grau u. ä. erachtet.

Beim Farbmusterbenennungsversuch mußten die Teilnehmer den Farbmustern passende Namen zuordnen, und zwar einmal unter ausschließlicher Verwendung der vorher aufgeschriebenen Farbwörter und ein zweites Mal mit vollkommen frei gewählten Bezeichnungen. Wer innerhalb von 20 Sekunden keine befriedigende Benennung für die zuerst genannte Bezeichnung fand, ließ die entsprechende Frage leer.

Diese Leerstimmen waren für die Auswertung von besonderer Bedeutung, zeigte sich doch hier bei allen untersuchten Sprachgruppen eine charakteristische Abhängigkeit von der Farbart: In gewissen Farbbe-

reichen hatten die Teilnehmer eindeutig größere Schwierigkeiten, einem bestimmten Muster den passenden Farbnamen zuzuordnen als in anderen.

Die Muster waren auf Grund des empfindungsmetrischen Farbsystems des amerikanischen Malers Munsell ausgewählt worden. Im Gegensatz zum reizmetrischen IBK-System sind bei Munsell benachbarte Muster so aufeinander abgestimmt, daß ihre Unterschiede empfindungsmäßig gleich beurteilt werden. Wiederum sind drei Parameter nötig, um eine Farbe zu charakterisieren. Munsell nennt sie *hue*, *chroma* und *value*, was man mit Farbton, Buntkraft (oder Reinheit) und Helligkeit übersetzen kann. Wir wählten 20 gleichabständige Farbtöne von Rot über Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett, Purpur und zurück zu Rot auf drei bis vier Reinheits- und drei Helligkeitsebenen aus.

Wenn wir uns zunächst nur auf die Farbtöne in der höchsten Reinheitsstufe (*chroma* = 10) konzentrieren, so ergibt die Auswertung die in Abbildung 8 dargestellten Verhältnisse.

Für beide graphischen Darstellungen ist auf der Abszisse die Munsell-Bezeichnung des Farbtons aufgetragen. Das obere Diagramm gibt an, wie häufig ein bestimmtes Wort für den betreffenden Farbton gewählt wurde: Die Eindeutigkeit der Bezeichnung für Grün und Blau ist groß, für Gelb und Violett mittel, für Rot und Orange klein.

Auf der Ordinate des unteren Diagramms sind die Leerstimmen für das betreffende Muster angegeben. In dieser umgekehrten Richtung aufgetragen sind sie ein Maß für das, was wir die „Bestimmungssicherheit“

\* Arabisch kann aus untersuchungsmethodischen Gründen hier nicht einbezogen werden (Alphabeten).

für den betreffenden Farbton nennen. Je kleiner die Zahl der Personen ist, die einem Muster keinen Farbnamen in 20 Sekunden zuordnen können, desto leichter und sicherer läßt sich offensichtlich ein solches Farbmuster bezeichnen.

Übereinstimmend mit dem oberen Diagramm finden wir hier Maxima im Gebiet von Gelb, Grün und Blau. Merkwürdigerweise erhalten wir jedoch keine Maxima für Rot, Violett und Orange.

Der Vergleich dieses (unteren) Diagramms mit dem Hering'schen Gegenfarbenmodell von Hurvich und Jameson ergibt eine gute Übereinstimmung unserer Maxima der Bestimmungssicherheit mit den Wellenlängen des reinen Gelb, Grün und Blau des Modells.

Die Abweichungen auf dem Diagramm rechts sind dann qualitativ verständlich, wenn wir uns daran erinnern, daß diese Farbmuster deshalb unreiner sind, weil sie größere relative Anteile aller anderen Spektralfarben, das heißt mehr Weiß, enthalten. Dadurch wird das Weiß/Schwarz-Gegenfarbenpaar im Hering'schen Modell gegenüber den beiden Buntpaaren dominanter; die Bestimmungssicherheit wird beeinträchtigt. Eine auch nur halbquantitative Voraussage, daß sich hier diese vier Maxima ergeben müssen, ist jedoch wahrscheinlich überhaupt nicht möglich. Womit hängt dies zusammen? Wir gingen von den klassischen Versuchen nach Young aus, wo drei Spektrallichter im dunklen Raum gemischt werden, kamen zu den Untersuchungen von Hurvich und Jameson, bei denen — ebenfalls in einem dunklen Raum — ein monochromatisches Licht mit seiner Gegenfarbe gemischt wird, bis es farblos und gleich wirkt wie ein aus zwei Gegenfarbenpaaren zusammengesetztes Licht. Im Gegensatz zum Young'schen Versuch ist hier der Weißgehalt einbezogen, also in gewissem Sinne etwas, was wir als eine Art „Umfeld“ bezeichnen könnten. Eine rein psychologische Funktion, nämlich die Farbnamengebung, spielt jedoch noch keine Rolle.

Bei unserem Farbbezeichnungstest auf der höchsten Reinheitsstufe (Abbildung 8) ist diese Art von „Umfeld“ zu einem erheblichen Teil ausgeschaltet, nicht aber die „Umwelt“, das heißt die Welt, in der wir aufgewachsen sind, in der wir unsere Sprache lernten. Bei der zweiten Serie von Farbmustern (Abbildung 9) ist dieser Umweltseinfluß selbstverständlich ebenso stark vorhanden; dazu kommt aber noch das Umfeld als weiterer Faktor hinzu.

Benennungstest bei reinen Farbmustern  
(chroma=10, value=6)

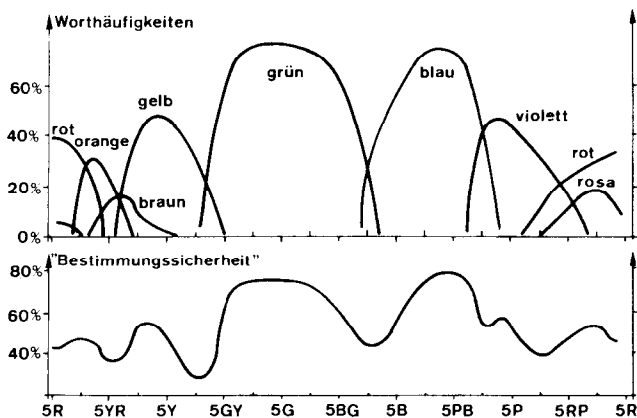


Abb. 8: Benennungstest bei reinen Farbmustern (chroma = 10, value = 6)

Unsere Frage, ob man in der Farbbezeichnung durch Worte die physiologische Verarbeitung der Farbreize nach einem Gegenfarbenprinzip nachweisen kann, läßt sich deshalb offenbar bejahen. Sobald wir aber zu weniger reinen Farbmustern übergehen, stoßen wir auf scheinbare Widersprüche. In Abbildung 9 ist die Auswertung der Muster der niedrigsten Reinheitsstufe, die wir untersuchten, zu sehen. In der Helligkeit unterscheiden sich die beiden Reihen nur wenig.

Wir erkennen in dieser Abbildung, daß wir bei geringerer Reinheit, das heißt, wenn der Anteil an reiner Spektralfarbe gegenüber dem Weißgehalt relativ gering ist, zum Teil ganz andere Farbtöne empfinden. Es fällt insbesondere auf, daß Gelb, Orange und Rot fast vollständig vom Braun verdrängt werden und daß Violett, wenn es mit Weiß gemischt ist, als solches eher besser erkennbar ist. Grün und Blau lassen sich auf dieser Stufe gut identifizieren.

Wesentlich ist vor allem das untere Diagramm. Die Bestimmungssicherheit zeigt nun vier andere Maxima; sie stimmen mit den spektralreinen Komponenten des Hering-Modells nicht mehr überein.

Woher kommt diese Diskrepanz? Wurde die Hypothese, daß der Farbennennungstest die Gegenfarbenphysiologie erkennen lasse, auf Grund des ersten Diagramms doch voreilig gefaßt?

Benennungstest bei unreinen Farbmustern  
(chroma = 4, value = 5)

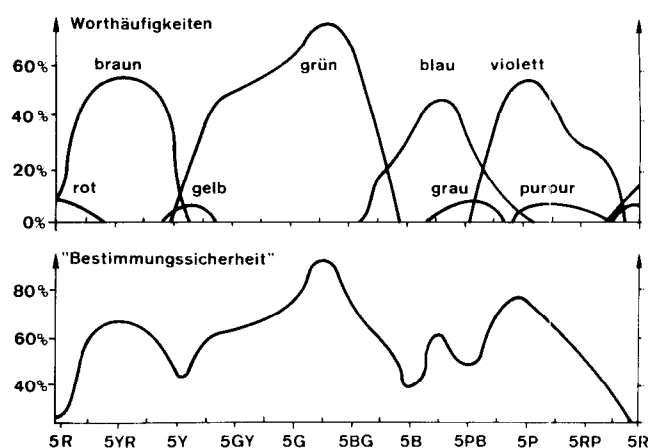


Abb. 9: Benennungstest bei unreinen Farbmustern (chroma = 4, value = 5)

Der Vergleich dieser Farbmuster läßt erkennen, warum der Begriff „Umfeld“ hier in erweiterter Form gebraucht wird: Braun ist keine Farbe des Spektrums, man kann aber rein physikalisch zeigen, daß unser Eindruck „braun“ vom Umfeld abhängig ist. Der Übergang von der höchsten zu einer tieferen Reinheitsstufe (Abbildung 8 bzw. 9) zeigt deutlich, wie aus roten, orangen und gelben Farbtönen das Braun entsteht.

Die Veränderung und Erschwerung der Farbbezeichnung durch das Umfeld ergab sich auch bei allen anderen Farbmustern, die eine höhere Helligkeit aufwiesen. Im folgenden sollen der Frage des Einflusses von **Umweltfaktoren** noch einige Gedanken gewidmet werden. Ein gerade für diese Untersuchung grundsätzlich wichtiger Faktor ist die Sprache. Erhält man mit anderen Sprachen als Deutsch gleiche Resultate?

Zunächst kurz etwas zum Vergleich von Deutsch mit Französisch und Englisch. Im Violettbereich besitzt die englische Sprache drei verbreitete Farbnamen — violet, purple und pink —, während im Deutschen nur Violett gebräuchlich ist. Die Benennungssicherheit der Engländer unterscheidet sich aber nur wenig von derjenigen der deutschsprachigen Teilnehmer. Obschon sich das Farbsehvermögen eines Engländers und das eines Schweizers biologisch sicher nicht unterscheidet, reagierten die beiden auf Grund ihrer Sprache, also eines Umweltfaktors, in gewissen Farbbereichen etwas verschieden.

Im Französischen sind die Verhältnisse ähnlich wie im Englischen: neben violet tritt auch rose häufig auf.

Deutsch, Englisch und Französisch sind relativ nahe verwandte Sprachen des europäischen Kulturbereichs. Wie sind dagegen die Verhältnisse in anderen Kontinenten mit anderen klimatischen Bedingungen und mit Sprachen außerhalb der indogermanischen Sprachfamilie?

Der Farbennennungstest mit Japanern ergab, daß diese die Worte für Weiß, Schwarz, Rot, Gelb, Grün und Blau als die wichtigsten Farbbezeichnungen ansehen. In Abbildung 10 sind die Worthäufigkeiten sowie die Benennungssicherheit für sämtliche Farbmuster bei den japanischen Testteilnehmern zusammengestellt. Es sei dabei betont, daß diese Auswertung (im Gegensatz zu den Abbildungen 8 und 9) die Muster aller Helligkeits- und Reinheitsstufen zusammenfaßt. Sie muß deshalb mit den entsprechenden, in dieser Arbeit nicht graphisch dargestellten Resultaten aller Stufen in

europäischen Sprachen verglichen werden. Zwei Resultate fallen besonders auf:

1. Die Benennungssicherheit zeigt vier Maxima bei den gleichen Farbtönen wie im Deutschen, Französischen und Englischen.
2. Die Benennungssicherheit unterscheidet sich dagegen grundlegend von derjenigen in den europäischen Sprachen, indem sie durchgehend viel niedriger ist. Japaner haben offensichtlich mehr Schwierigkeiten, eine beliebige Farbe mit einem Wort zu bezeichnen. Unseres Erachtens spiegeln sich darin zwei Charakteristika der japanischen Kultur, nämlich einerseits die Scheu vor knappen, fast imperativen Ausdrucksweisen, die der Interpretation durch den angesprochenen Menschen wenig Raum läßt, andererseits die Entwicklung der japanischen Kultur in den letzten fünf oder sechs Jahrhunderten, die sich von der Farbe als Ausdrucksmittel der menschlichen Psyche wegbewegt.

Über Umweltfaktoren bei Farbbezeichnungen sind leider bis jetzt keine genauen Versuche gemacht worden. Qualitativ ist beispielsweise bekannt, daß die Eskimos verschiedene Arten von Schnee mit verschiedenen Farbwörtern für Weiß bezeichnen oder daß die Berber die Haarfarbe von Kamelen mit mehreren Farbwörtern unterscheiden. Das Volk der Hanunóo auf den Philippinen verwendet für gleiche Farbtöne verschiedene Worte, je nachdem, ob der betreffende Gegenstand relativ trocken oder wasserhaltig ist. Dies alles sind bestimmt Anhaltspunkte dafür, daß der Farbwortschatz einer Sprache durch die Umwelt beeinflusst wird.

Eine exakte Untersuchung gibt es für das **Formensehen** in verschiedenen Kulturkreisen und Lebensaltern. Segall, Campell und Herskovits veröffentlichten 1966 eine umfangreiche Untersuchung, wie Menschen auf einige klassische Fälle von optischen Täuschungen reagieren. Ein Beispiel hierfür ist die sogenannte Müller-Lyer-Täuschung (Abbildung Nr. 11). Die einfache Frage lautet hier: Welcher der beiden Striche ist länger? — Die korrekte Antwort lautet: Beide sind gleich lang.

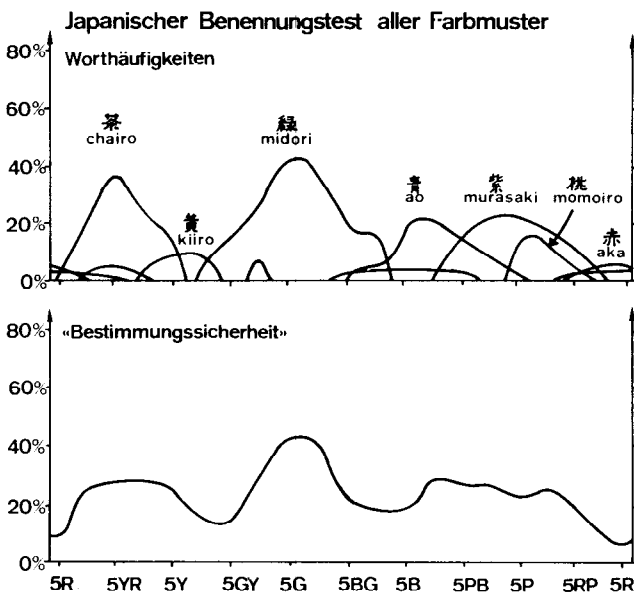


Abb. 10: Japanischer Benennungstest aller Farbmuster

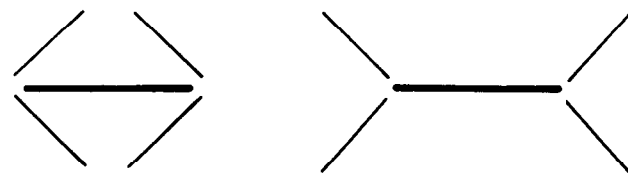


Abb. 11: Müller-Lyer-Täuschung: Welcher Horizontalstrich ist länger?

Diese Frage wurde einer größeren Anzahl Erwachsener und Kinder in den USA sowie Angehörigen eines Zulu-Stammes in Südafrika vorgelegt. Die statistisch ausgewerteten Antworten ergaben eindeutig, daß amerikanische Erwachsene dieser optischen Täuschung am meisten, amerikanische Kinder weniger und Zulu-Neger am wenigsten zum Opfer fallen. Bei den Zulus war zudem kein signifikanter Unterschied in den Antworten der Kinder und der Erwachsenen feststellbar.

Es ist einleuchtend, diese Resultate darauf zurückzuführen, daß westliche Erwachsene am stärksten den Einflüssen einer Umwelt unterworfen sind, in denen die Gerade und die Perspektive von geradlinigen Kör-

pern (z. B. Gebäude) eine dominierende Rolle spielen. Bei Kindern unseres Kulturkreises ist dies noch nicht im gleichen Ausmaß der Fall — der westliche Mensch lernt diese Beziehung allmählich im Laufe der Jahre. Zulus hingegen leben in Rundhütten, in denen gerade Linien kaum vorkommen. Sie fallen deshalb als Kind wie als Erwachsener auf diese Art der optischen Täuschung weniger herein.

Aus all diesen Beobachtungen dürfen wir mit recht großer Sicherheit den Schluß ziehen, daß die Farbnamensgebung durch den Menschen von zwei Komponenten bestimmt wird. Die eine und wohl grundlegendere ist dabei die biologische Komponente; wir haben gesehen, daß sie unter gewissen Bedingungen gerade noch sichtbar werden kann, daß sie aber zumeist stark durch das, was wir Umweltkomponente nennen könnten, beeinflusst wird.

Wir rühren damit ein grundsätzliches Problem an, mit dem sich die allgemeine Linguistik in den letzten achtzig oder hundert Jahren intensiv beschäftigte, nämlich inwiefern die Sprache, die ein Mensch spricht, die Art seiner Gefühle, seiner Eindrücke und Empfindungen bestimmt.

Bedeutende Schulen der Linguistik haben den **linguistischen Relativismus** entwickelt. Nach dieser Ansicht bestimmt die jeweilige Sprache eines Menschen weitgehend, wie er auf die Umwelt reagiert, wie er Sinnesindrücke empfindet. Die Linguistik der neuesten Zeit postuliert hingegen, daß unter der enormen Sprachvielfalt der Erde — man kennt etwa 3000 verschiedene Sprachen — ein gemeinsamer, aber schwer erkennbarer Grund liegt. Diese Thesen von **linguistischen Universalien** sind vor allem von Noam Chomsky am M.I.T. in der Lautforschung (Phonologie) und in der Satzbildung (Grammatik), jedoch kaum in der Semantik (d. h. bei der Wortbedeutung) untersucht worden. Zumindest auf Grund der Farbwortfeld-Untersuchung von Berlin und Kay kann man vermuten, daß die Semantik der Farbnamensforschung einfacher ist als diejenige anderer Wortfelder. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Physiologie des Farbsehens verhältnismäßig klar umgrenzt ist.

Doch lassen wir es genug sein mit diesen Hinweisen auf die linguistische Forschung!

Zum Schluß nur ein kurzer Hinweis auf eine merkwürdige Parallelität zwischen dem „*Phänomen Sprache*“ und dem „*Phänomen Farbe*“. In der anthropologischen Linguistik ist nach der Untersuchung der Worte für Familien- und weiterer Verwandtschaftsbeziehungen kaum ein Wortfeld so häufig untersucht worden wie das der Farbnamen. Dadurch sind offensichtlich diese beiden Phänomene äußerlich und scheinbar zufällig miteinander verbunden. Die Parallelität geht aber tiefer — und das ist wohl der grundlegendste interdisziplinäre Zusammenhang, der sich aus dieser Arbeit ergibt:

Die Linguisten suchen in der enormen Vielfalt der 3000 Sprachen eine gemeinsame Grundlage zu finden. Offenbar existiert eine solche Grundlage, denn sonst könnte man kaum verstehen, daß Kleinkinder — unabhängig von Rasse und Geschlecht — nicht jedoch Jugendliche und Erwachsene, jede Sprache mit gleicher Leichtigkeit lernen. Bei der Farbe ist es ähnlich: Jeder Mensch empfindet Farben etwas anders — wir sehen dies am Beispiel der alten Griechen. Ein anderes, sehr

instruktives Beispiel ist die Entwicklung der Beziehung zur Farbe bei den Japanern. Dort kann man zeigen, wie seit der sehr farbenfreudigen Heian-Periode im 8. bis 10. Jahrhundert nach Christus unter dem Einfluß des Zen-Buddhismus Farbe immer spärlicher eingesetzt wurde, woraus schließlich die Tuschkmalerei und die Kalligraphie entstand. Ein Ziel der Zen-buddhistischen Weltanschauung ist die Überwindung der Farbe — eine Entwicklung, die unserer westlichen Beziehung zur Farbe während der letzten fünf Jahrhunderte genau entgegenläuft.

Trotz all dieser Verschiedenheiten liegt aber der Farbeempfindung jedes nicht farbenblinden Menschen der gleiche physiologische Mechanismus der Aufnahme und Weiterleitung von physikalischen Lichtreizen zugrunde! Ist es nicht gerade das Versteckt-Geheimnisvolle beider Phänomene — Sprache und Farbe —, das sie für uns so faszinierend macht? Diese Faszination sprengt effektiv den Rahmen der linguistischen wie der naturwissenschaftlichen Forschung. Ich möchte glauben, daß es gerade die Sprengung dieses Rahmens ist, die das Essentielle dieser Faszination darstellt!

# ING. GOTTFRIED TSCHAMLER

POSTFACH 134

DÖBLINGER GÜRTEL 3

**A-1191 WIEN**

TELEFON 34 66 65

TELEX 07-5364

- TEXTILTECHNISCHES BÜRO
- SCHWEIZER TEXTILMASCHINEN

## Wege zur Modifizierung von Chemiefasern

Dr. René Penisson  
Rhône-Poulenc-Textile, Lyon

Im ersten Teil des Referats werden die verschiedenen Möglichkeiten gezeigt, die dem Chemiker zur Verfügung stehen, um die Eigenschaften der Synthefasern zu modifizieren.

Ein kurzer Überblick wird über Eigenschaften von Fasern gegeben, die durch Modifizierung verbessert werden konnten bzw. deren Verbesserung noch möglich wäre. Der Autor beschränkt sich dabei auf Polyester-, Polyamid 6.6- und Polyacrylnitrilfasern und diskutiert folgende Themen:

- die Verbesserung der Anfärbbarkeit mit sauren, basischen und Dispersionsfarbstoffen,
- die Verringerung des Pillings der Polyesterfaser,
- Fragen, die mit dem Tragekomfort in Zusammenhang stehen, beispielsweise schmutzabweisendes Verhalten, Hydrophilie, elektrostatische Aufladung,
- die Verbesserung der Flammfestigkeit.

Die am häufigsten angewandten, aber auch noch in technischer Entwicklung befindlichen Verfahren werden für jede Polymerklasse beschrieben und besprochen.

Außer den geringfügigen Modifizierungen des Kettenmakromoleküls zum Zwecke der Verbesserung der Eigenschaften schon vorhandener Fasern werden kurz die Tendenzen der letzten Jahre auf dem Gebiet neuer Fasern aufgezeigt.

The first part of this paper shows the various possibilities available to the chemist for modifying synthetic fibres.

A short survey is given of the fibre properties that have been improved by modification and of those that might yet be improved by it. The author deals exclusively with polyester, polyamide 6.6 and polyacrylonitrile fibres and discusses the following topics:

- improvement of dyeability with acid-, alkaline- and dispersion dyes,
- reduction of pilling effect of polyester fibres,
- issues in connection with wearing comfort, e. g. non-soiling behaviour, hydrophilily, electrostatic loading,
- improvement of flame-resistance.

For each polymer the most commonly applied processes but also those that are still in their development stages are described and discussed.

Apart from the minor modifications of the chain-macromolecule for improving the properties of existing fibres, recent trends in the field of new fibres are demonstrated.

### Einleitung

Seit ihrem Erscheinen in den Jahren um 1940/45 haben Synthefasern, wie Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern, die Textilwelt, die bis dahin auf der Verwendung von Naturfasern basierte, umwälzend verändert.

Man stellte sehr rasch fest, daß diese Fasern zwar neuartige und außergewöhnliche Qualitäten aufwiesen, daß sie in ihrer Konstitution aber vielleicht zu vollkommen waren und daß sich daraus die Notwendigkeit ergab, sie zu modifizieren, um einige ihrer Eigenschaften zu verbessern.

Im allgemeinen können diese Modifizierungen physikalischer oder chemischer Art sein. Die physikalischen Modifizierungen finden vor allem beim Spinnen und beim Verstrecken oder während der Arbeitsgänge der Ausrüstung statt. Die chemischen Veränderungen können hingegen in jedem beliebigen Stadium der Vorbereitung oder Ausarbeitung des Artikels eintreten. Wir wollen hier nur von den chemischen Modifizierungen sprechen, dabei jedoch nicht vergessen, daß jede Änderung der chemischen Natur der Faser automatisch auch zu einer Veränderung ihrer physikalischen Struktur führt. Dr. Berg wird in seinem Vortrag später noch ausführlicher über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Struktur sprechen.

Welche Möglichkeiten stehen uns nun zur Verfügung, um die Eigenschaften einer Synthefaser zu modifizieren? Am häufigsten werden folgende Wege beschrieben:

1. Modifizierung des ursprünglichen Kettenmakromoleküls, indem entweder die Anzahl der eigenen reaktiven Gruppen des Polymeren verändert wird oder indem bei der Polymerisation Comonomere zugesetzt werden, die in der Lage sind, die Kettenstruktur zu modifizieren oder neue, reaktive Gruppen hinzuzufügen.
2. Zusatz von Hilfsmitteln, die ihrerseits zusätzliche Eigenschaften mitbringen. Die Einführung kann während der Polymerisation oder unmittelbar vor dem Spinnen oder aber während der Arbeitsgänge der Verarbeitung und Ausrüstung erfolgen. Das Hilfsmittel kann in molekularer oder makromolekularer Form vorliegen und ist im allgemeinen in der Faser dispergiert.
3. Chemische Modifizierungen der Faser oder des Artikels durch die Reaktion gewisser Verbindungen mit den reaktiven Gruppen des Polymeren — wie z. B. den Endgruppen — oder durch Pfropfreaktionen.

Wir wollen nun versuchen, kurz auf die Eigenschaften einzugehen, die den Synthefasern auf den soeben genannten Wegen verliehen worden sind oder in der Zukunft verliehen werden könnten. Die wichtigsten Themen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- die Modifizierung der Anfärbbarkeit,
- die Verringerung des Pilling (vor allem bei der Polyesterfaser),
- die Verbesserung des Tragekomforts, und zwar unter anderem
  - der Antistatik,
  - der Hydrophilie,
  - der schmutzabweisenden Eigenschaften,
- die Verringerung der Brennbarkeit,
- usw.

Wir wollen hier nur von den Methoden sprechen, die der Chemiker anwendet, um die gewünschten Verbesserungen zu erzielen, und dazu Beispiele aus dem Gebiet der Polyester-, Polyamid 6,6- und Acrylfasern wählen.

### I. Verbesserung der Anfärbbarkeit der textilen Fasern

Eines der ersten Probleme, vor das sich der Verarbeiter gestellt sieht, ist das schwierige Färben der Syn-



thesefasern. Im Gegensatz zu den meisten künstlichen Fasern enthalten die Synthesefasern in ihrer Kette nämlich keine oder nur sehr wenige reaktionsfähige Gruppen, die in der Lage wären, die verschiedenen Farbstoffklassen zu binden. Das Eindringen der Dispersionsfarbstoffe ist nicht immer leicht und erfordert Behandlungen unter Druck bei hohen Temperaturen oder die Verwendung von Carriern. Bei den zu diesem Problem vorgenommenen Untersuchungen sind daher — ganz gleich, um welchen Polymertyp es sich handelt — folgende Lösungen angestrebt worden:

1. Erleichterung der Diffusion des Farbstoffes;
2. Einführung von reaktiven Gruppen.

Wir werden sehen, daß die zur Erzielung einer bestimmten Verbesserung angewandten Methoden im allgemeinen für alle Fasern gültig sind. Die Verbesserung der Diffusion des Farbstoffes in der Faser wird nämlich durch eine teilweise Modifizierung des Kettenmakromoleküle erhalten, und die dem Chemiker dafür geläufigste Methode ist die Copolymerisation. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Einbau von Comonomeren zwar die Diffusion des Farbstoffes erleichtert, oft aber auch zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und zu einer Veränderung der charakteristischen Merkmale der Faser führt (z. B. zur Senkung von Schmelz- und Erweichungspunkt, zu einer Verringerung von Festigkeit und Modul und in einigen Fällen zu einer Zunahme der Vergilbung). Die angewandten Verfahren sind im allgemeinen Kompromißlösungen.

Die Einführung der reaktiven Gruppen erfolgt in ziemlich einfacher Weise. Das Vorhandensein von sauren Gruppen in der Faser führt zu einer beträchtlichen Verbesserung der Affinität zu basischen Farbstoffen, während andererseits das Vorhandensein von basischen Gruppen die Affinität zu sauren Farbstoffen erhöht.

Wir wollen nun genauer untersuchen, wie diese Prinzipien für jeden Fasertyp konkretisiert worden sind:

**1. Verbesserung der Anfärbbarkeit des Polyesters**

Auf Grund seiner chemischen Konstitution besitzt der Polyester in seiner Kette keine reaktiven Gruppen und hat daher keinerlei Affinität zu sauren oder basischen Farbstoffen. Auf der anderen Seite ist die physikalische Struktur der Faser nach dem Verstrecken derartig, daß die Diffusion von Dispersionsfarbstoffen nicht erleichtert wird. Obwohl neue Farbstoffklassen und neue Färbverfahren herausgebracht worden sind (Druckfärben, Zusatz von Carriern usw.), hat man doch versucht, den Polyester bei 100° C mit Dispersionsfarbstoffen ohne Carrier färbbar zu machen und saure oder basische reaktive Gruppen in die Kette einzubauen.

**1.1 Bei 100° C färbbarer Polyester (Dispersionsfarbstoffe)**

In bezug auf den bei 100° C färbbaren Polyester wissen wir, daß der Diffusionskoeffizient für Dispersionsfarbstoffe durch jede Modifizierung der Kette erhöht wird und zu einer Senkung der Glasumwandlungstemperatur des Polymeren führt. Die Zugabe von Comonomeren in Form von Diolen oder Dicarbonsäuren<sup>1</sup> oder von Polyalkylenoxid<sup>2</sup> mit einem Mole-

kulargewicht von 1000 bis 6000 zur Polymerisation führt daher zu dem gewünschten Effekt. Abbildung 1 zeigt uns die am häufigsten angewandten Lösungen. Der Comomerenanteil schwankt zwischen 2 und 10 0/0. Natürlich können mehrere Comomere gemeinsam eingeführt werden.

Comonomere Dicarbonsäuren	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ - Adipinsäure - Azelainsäure - Sebazinsäure
Comonomere Dirole	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ - 1,4 Butandiol - 1,6 Hexandiol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Verschiedene Polyalkylenoxid	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{H}$ $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{OH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{R}$

Abb. 1: PES — Färbbarkeit für Dispersionsfarbstoffe — 100° C

**1.2 Anfärbbarkeit mit „basischen“ oder kationischen Farbstoffen**

Chemische Modifizierungen zur Herstellung von Polyester, der mit „basischen“ Farbstoffen färbbar ist, sind seit 1955 entwickelt worden. Die seither angewandten Prinzipien sind folgende:

- der Einbau von Comonomeren mit sauren Gruppen in die Kette<sup>3</sup> oder
- die Zugabe von Polymeren mit reaktiven Gruppen in die Polyesterschmelze<sup>4</sup>.

Die am häufigsten in Betracht gezogenen Lösungen sind in Abbildung 2 zusammengefaßt worden.

Zum zweitgenannten Verfahren ist zu sagen, daß man Verbindungen herstellt, die aus der feinen Dispersion eines dem Polyester gegenüber neutralen Polymeren bestehen, von dessen aromatischen Kernen alle oder einige sulfoniert sind oder Sulfonatendgruppen besitzen.

**1.3 Anfärbbarkeit mit „sauren“ Farbstoffen**

Während in den beiden vorgenannten Fällen befriedigende Lösungen gefunden werden konnten, trifft

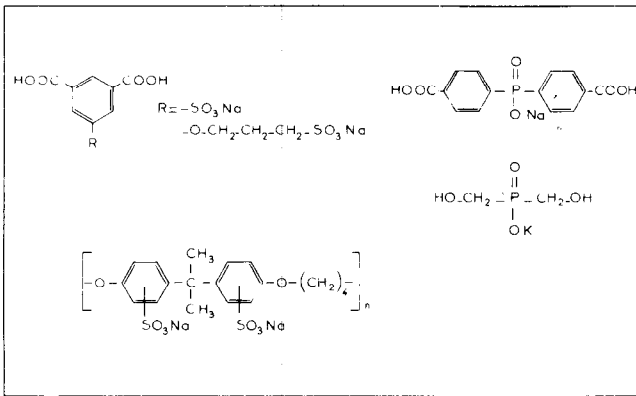


Abb. 2: PES — Färbbarkeit mit basischen Farbstoffen

dies für die Färbbarkeit mit sauren Farbstoffen nicht zu. Trotz zahlreicher Arbeiten<sup>5</sup> ist es anscheinend nicht gelungen, technisch und wirtschaftlich befriedigende Lösungen auszuarbeiten. Eines der zuerst angewandten Verfahren ist der Einbau von Verbindungen mit basischen Gruppen in die Kette, vor allem von Verbindungen, die tertiäre Amine enthalten. Abbildung 3 gibt einige Beispiele von basischen Comonomeren an. Es ist aber sehr schwierig, Verbindungen zu finden, die unter den Polymerisations- oder Spinnbedingungen beständig und außerdem reaktiv genug sind. Die thermisch stabilsten tertiären Amine weisen nämlich oft eine abgeschwächte Reaktionsfähigkeit

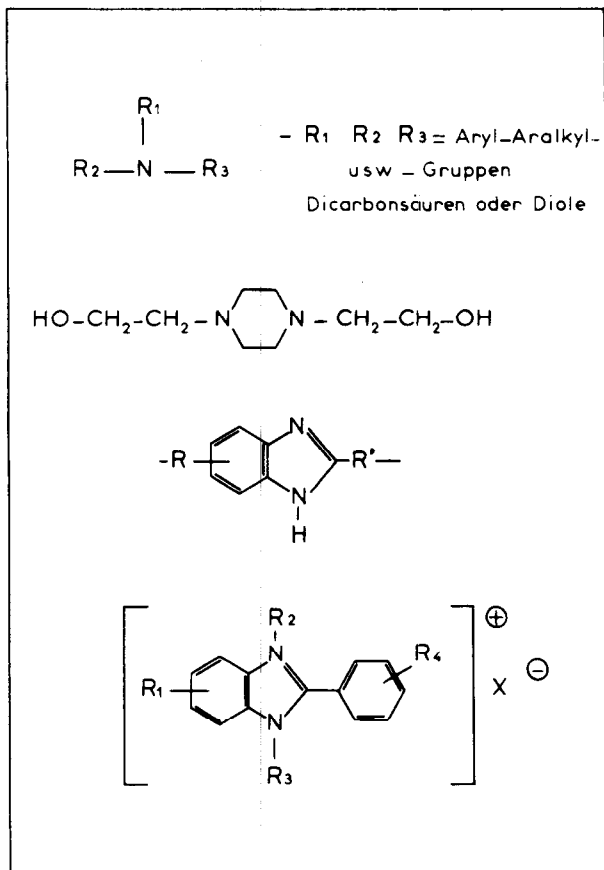


Abb. 3: Färbbarkeit mit sauren Farbstoffen

auf. Außerdem scheint es auch schwer zu sein, das starke Vergilben des Polymeren oder der Faser zu vermeiden.

Zur Zeit erscheinen auf dem Markt Fasern, die aus einer heterogenen Mischung von Polymeren bestehen und deren Anfärbbarkeit gut ist. Abbildung 4 zeigt, woraus sich ein solcher Fasertyp zusammensetzt. Es handelt sich in diesem Fall um eine innige Mischung von Polyester und von *modifiziertem Polyamid*, deren Anfärbbarkeit durch Säure- und Dispersionsfarbstoffe stark verbessert ist<sup>6</sup>.

Polyester - modifizierte Polyamid-Mischung	
PES 50 - 99 %	$\text{HO} \left[ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n \text{H}$
Modifiziertes PYA 1 - 50 %	Copolymere 6 / 6 T 70 / 30 $\oplus$ Modifizierungsmittel $\text{R}-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n \text{H} \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m \text{H} \end{cases}$

Abb. 4: Modifizierte Färbbarkeit

## 2. Verbesserung der Anfärbbarkeit der Polyamide

Das Färben der Polyamide ist wesentlich leichter als das Färben der Polyester, da die Endgruppen viel reaktiver sind. Man hat jedoch versucht, die Affinität der Polyamide zu den verschiedenen Farbstoffklassen zu verbessern, um durch Stückfärben Effekte zu erhalten, die sonst nur beim Garnfärben möglich wären. Diese Effekte (Ton-in-Ton, Ton-auf-Weiß, Doppelfärbung usw.) scheinen vor allem auf dem Teppichsektor Verbreitung zu finden.

Die Verbesserung der Anfärbbarkeit kann durch eine Veränderung der physikalischen Struktur des Polyamids durch Copolymerisation erhalten werden. Wir kommen hier auf die für den bei 100° C färbaren Polyester empfohlenen Lösungen zurück. Man kann auch die natürlichen reaktiven Gruppen des Polyamids verändern und neue reaktive Gruppen einführen.

### 2.1 Veränderung der natürlichen Gruppen

Die Anfärbbarkeit mit basischen bzw. mit sauren Farbstoffen kann verbessert werden, indem man einfach die Anzahl der sauren oder basischen Endgruppen des Polymeren verändert. Dies kann bei der Polymerisation durch Zugabe von Adipinsäure, Hexamethyldiamin oder anderen Dicarbonsäuren oder Diaminen im Überschuß erreicht werden. Eine solche Modifizierung reicht jedoch nicht immer für die Erzielung der gewünschten Wirkung aus, und man hat sich daher mehr mit dem Einbau neuer, reaktiver Gruppen beschäftigt, die in der Lage sind, die verschiedenen Farbstoffklassen zu binden.

### 2.2 Einführung von reaktiven Gruppen

#### a) Basische Farbstoffe

Wie beim Polyester handelt es sich auch hier um

die Einführung von sauren Comonomeren, wie der Sulfo-5-isophthalsäure<sup>7</sup>, der Sulfobenzoessäure<sup>8</sup>, der sulfonierten Naphthalincarbonsäure<sup>9</sup> oder der Dicarbonphenylphosphinsäure<sup>10</sup>, in Form von Metallsalzen. Diese Lösung hat den Vorteil, zu Fasern mit einer sehr guten Reservierung gegenüber Säurefarbstoffen zu führen. Ausgezeichnete Resultate können auch dadurch erhalten werden, daß man im Polyamid 1 bis 10 % sulfoniertes Äthylenpolymeres in Form von Metallsalzen fein dispergiert<sup>11</sup>. Das Vinylmonomere (z. B. Natriumvinyl- oder Allylsulfonat) wird sofort bei der Polymerisation zugesetzt.

b) Saure Farbstoffe

Um die Affinität zu sauren Farbstoffen zu erhöhen, hat man Comonomere mit basischen Gruppen einzuführen versucht, vor allem Amine wie  $\gamma$ -Aminopropylpiperazin<sup>12</sup> oder Amino-5-Isophthalsäure. Wie im Falle der basischen Farbstoffe führt die feine Dispergierung eines basischen Äthylenpolymeren (wie z. B. aus Methyl-2-vinyl-5-pyridin) in der Polyamidschmelze zu guten Ergebnissen.

Mehrere Patente beanspruchen die Herstellung eines Deep-Dye-Polyamids für saure Farbstoffe durch Hinzufügung von Salzen aromatischer Mono- oder Polysulfonsäuren<sup>13</sup>. Dazu ist zu bemerken, daß laut diesen Veröffentlichungen der Deep-Dyeing-Effekt selbst nach Extraktion der Polysulfonate mit Wasser fortbesteht, was beweisen könnte, daß hier vor allem die „Porosität“ der

Faser mitspielt und nicht so sehr die Wirkung des Sulfonats selbst.

In Abbildung 5 sind Verbindungen zusammengestellt, die für die Verbesserung der Anfärbbarkeit mit basischen und sauren Farbstoffen in Frage kommen.

3. Verbesserung der Anfärbbarkeit der Polyacrylnitrile

Beträchtliche Verbesserungen der Plastizität und der Anfärbbarkeit der Acrylfasern wurden durch Co- oder Terpolymerisation erreicht. Wir haben Plastizität und Färbbarkeit miteinander verbunden, denn es leuchtet ein, daß jede Modifizierung einer dieser beiden Eigenschaften sich auch auf die andere auswirkt.

Die Verwendung von Co- oder Termonomeren hat daher den Zweck, nicht nur die Löslichkeit der Spinnmassen zu verbessern, sondern auch die Diffusion der Farbstoffe zu erleichtern und reaktive Gruppen einzuführen, wobei aber die ursprünglichen Qualitäten der Faser erhalten bleiben sollen.

3.1 Basische Farbstoffe

Zahlreiche Arbeiten sind zu diesem Thema durchgeführt worden, und wir wollen als Beispiele hier nur die am häufigsten angewandten Lösungen anführen. Wie wir bei den Polyester- und Polyamidfasern schon gesehen haben, verbessert die Einführung von sauren Comonomeren in Form von Salzen beträchtlich die Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen. In Abbildung 6 sind die am häufigsten angewandten Comonomeren zusammengestellt worden. Das saure Comonomere kann sich mehr oder weniger plastifizierend verhalten, und dies kann bei praktisch gleicher Reaktivgruppenanzahl und Spaltungskonstante der Säure durch unterschiedliche Affinitäten zum Ausdruck kommen.

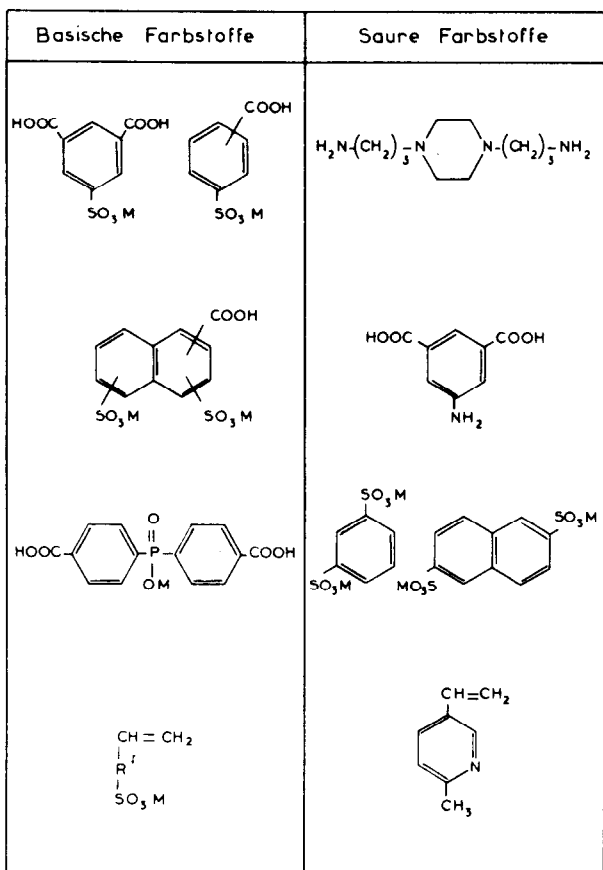


Abb. 5: PYA — Verbesserung der Färbbarkeit

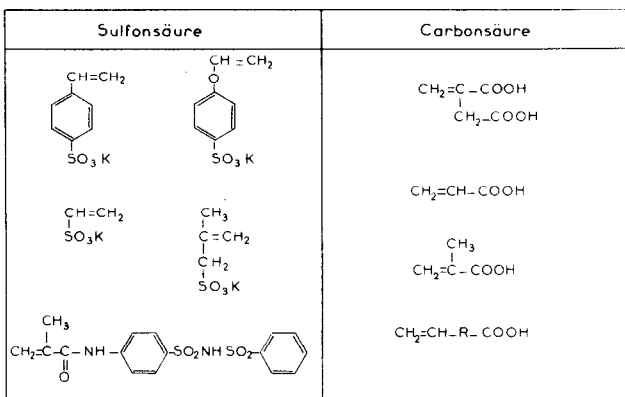


Abb. 6: PAN — Färbbarkeit mit basischen Farbstoffen

Es sei darauf hingewiesen, daß die durch Carbonsäure-Comonomere modifizierte Fasern im allgemeinen gegen Vergilben, Hitze und alkalische Wäsche empfindlicher sind.

3.2 Saure Farbstoffe

Zur Herstellung einer Faser, die mit sauren Farbstoffen färbbar und basischen Farbstoffen gegenüber

reserviert ist, sind zahlreiche Arbeiten durchgeführt worden<sup>14, 15</sup>. Abbildung 7 gibt uns einige Verbindungen an, die als basische Conomere eingeführt werden; bei diesen kann es sich handeln um:

- Amine,
- quaternäre Ammoniumverbindungen,
- stickstoffhaltige Heterozyklen (Vinylpyridin oder andere) usw.

Das am meisten verwendete Mittel ist zweifellos das Methyl-2-vinyl-5-pyridin.

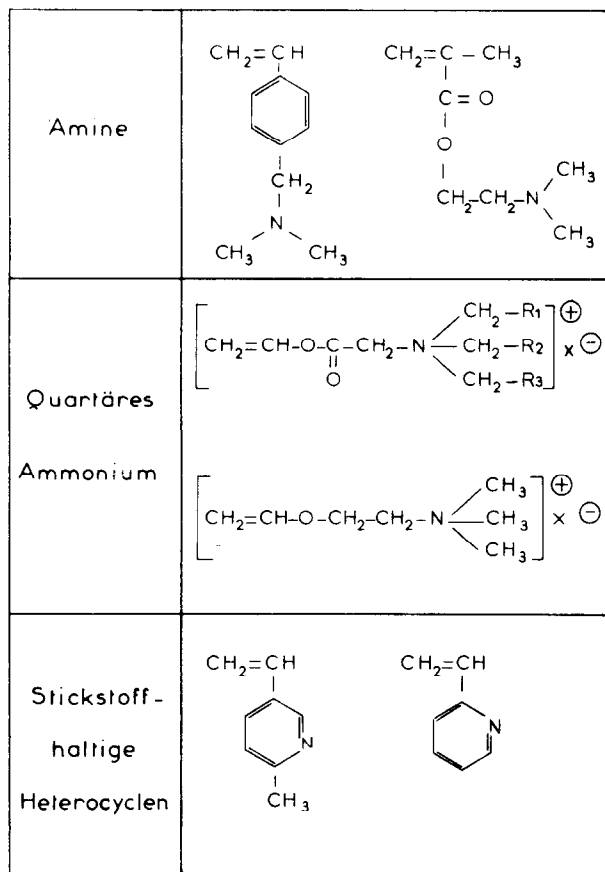


Abb. 7: PAN — Färbbarkeit mit sauren Farbstoffen

## II. Antipilling

Ich möchte jetzt einige Worte zu einem Problem sagen, das den Verbraucher direkt angeht und mit dem Aussehen der Artikel aus Synthefasern zusammenhängt. Es handelt sich um das Pillingproblem<sup>16</sup>, das bis jetzt nur im Falle der Polyesterfaser auftaucht. Die Verwendung von kurzen Polyesterfasern wird auf einigen Einsatzgebieten nämlich durch eine Erscheinung eingeschränkt, die unter dem Namen „Pilling“ bekannt ist und in der Anhäufung kleiner Faserkügelchen auf der Gewebeerfläche besteht; diese Kügelchen können nicht abfallen und bleiben mit dem Stoff durch eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Einzelfasern verbunden. Dieses Verhalten ist letzten Endes die Folge der ausgezeichneten Quer- und Längsfestigkeit des Polyesters. Man hat sich also sehr rasch die Frage gestellt: „Wie kann die Neigung der Polyesterfasern zum Pilling reduziert werden?“

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß die Wahl einiger textiler Parameter, die Verarbeitung (hoher

Drall) und vor allem die Ausrüsterbehandlungen eine entscheidende Rolle spielen. — Wir wollen von diesen Faktoren hier jedoch nicht sprechen und uns bloß auf die Darstellung der chemischen Verfahren beschränken, die uns gegenwärtig zur Lösung dieses Problems zur Verfügung stehen.

Wir wissen, daß die mechanischen Eigenschaften unter anderem mit dem mittleren Molekulargewicht des Polymeren zusammenhängen. Diese Größe kann beispielsweise mit Hilfe der Grundviskosität des Polymeren in Lösung bestimmt werden. Ein erster Weg zur Modifizierung besteht darin, Polyester mit geringerer Polykondensation herzustellen. Dieses Verfahren ist jedoch kaum weiterentwickelt worden, da die anschließende Verarbeitung nur unter sehr schwierigen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die Schmelzviskosität des Polymeren bei 270° C ist nämlich zu gering, um einen Spinnvorgang unter einwandfreien Bedingungen zu ermöglichen.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, haben die Polyesterfaserproduzenten verschiedene Lösungen vorgeschlagen mit dem Ziel, die Grundviskosität des Polymeren zu senken und dabei doch zu einer leichten Verarbeitung zu gelangen. Mit all diesen Lösungen wird versucht, die Frage zu beantworten: „Wie kann ein Polyester mit geringer Grundviskosität und guter Spinnbarkeit hergestellt werden?“

Als erste Lösung kann ein Verfahren angeführt werden, nach dem Polyester mit hoher Schmelzviskosität durch Zugabe von Borverbindungen<sup>17</sup>, wie Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), Natriumtetraborat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), Methylmetaborat (OBOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Glykolborat usw., zur Polymerisation erhalten wird. Die Natur der Bindung zwischen den Borverbindungen und dem Polyester ist zwar nicht genau bekannt, es scheint aber, daß in der Schmelze zwischen den Boratomen und den Polyesterketten über Sauerstoffatome sehr rasch zahlreiche Bindungen entstehen.

Auch die Zugabe von Siliziumverbindungen<sup>18</sup>, wie kolloidaler Kieselerde, Tetraäthylorthosilikat, Natriumorthosilikat, oder von Organosiliziumverbindungen führt zu einer bedeutenden Erhöhung der Schmelzviskosität. Man nimmt an, daß in diesem Falle zwischen den Siliziumatomen und den Sauerstoffatomen in den Polyesterketten zahlreiche Bindungen entstehen. Diese Bindungen sind leicht hydrolysierbar, wenn der modifizierte Polyester mit Wasser in Berührung kommt. Um voll wirksam zu sein, macht dieses Verfahren also ein Direktverspinnen aus der Schmelze notwendig. Die labilen Bindungen hydrolysieren sich während des Spinnvorgangs oder bei den späteren Behandlungen, und die erhaltenen Fasern weisen die gesuchten Eigenschaften auf.

Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Verfahren noch durch die Verwendung von ganz bestimmten, tri- oder tetrafunktionellen Organosiliziumverbindungen verbessert werden kann, die eine labile Vernetzung der Kettenmakromoleküle hervorrufen. Nach dem Verspinnen und Verstrecken bleiben nur noch lineare Ketten übrig.

Es kann auch noch eine Reihe stabiler Modifizierungen aufgezählt werden, die zu der gewünschten Wirkung führt, wie dies Abbildung 8 zeigt:

1. Herstellung von Copolyestern<sup>19</sup> aus Isophthalsäure oder verschiedenen Dicarbonsäuren, aus Diolen,

Hydroxysäuren usw. und selbst aus Polyäthern mit hohem Molekulargewicht, wie Polyoxyäthylenglykol, sowie von Copolyestern mit aromatischen Dicarbonsäurensulfonaten, von denen man weiß, daß sie auch die Anfärbbarkeit der Polyester modifizieren (verdickende Wirkung).

2. Einführung einer stabilen Verzweigung der Makromoleküle durch die Verarbeitung von geringen Mengen an polyfunktionellen Derivaten. Diese sind z. B.:

- Polyole, wie Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Glycerin usw.,
- Polysäuren, wie Trimesinsäure, Trimellithsäure oder -anhydrid, Pyromellithsäure oder -anhydrid oder deren Ester,
- oder andere polyfunktionelle Derivate.

Zum Abschluß dieses Kapitels über das Pilling sei noch darauf hingewiesen, daß von den oben genannten Lösungen mehrere industrialisiert worden sind und zu vollauf befriedigenden Ergebnissen führten.

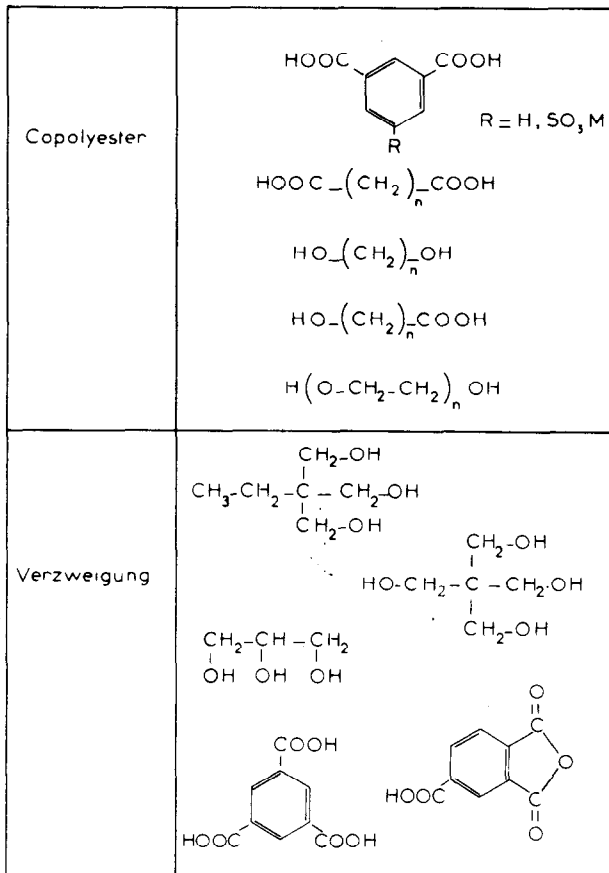


Abb. 8: Pillarmer Polyester

### III. Antistatik, Hydrophilie, schmutzabweisende Eigenschaften

Während dem Chemiker die färberischen Probleme, über die wir vorhin gesprochen haben, konkret und die in Betracht gezogenen Lösungen logisch erscheinen, ist dies leider bei den mit dem Tragekomfort in Zusammenhang stehenden Problemen, wie Antistatik, Hydrophilie, Anschmutzbarkeit usw., nicht der Fall.

a) Statische Elektrizität kann sich auf den Synthesefasern in zwei Stadien bemerkbar machen:

- Bei der Verarbeitung der Fasern und bei einigen Ausrüstungsbehandlungen. Die Lösung besteht in diesem Falle in der richtigen Auswahl des Präparationsmittels und betrifft uns hier nicht direkt.
- Beim Gebrauch der Artikel aus synthetischen Fasern. In diesem Falle müssen Appretur- oder andere geeignete Mittel herangezogen werden, die der Faser antistatische Eigenschaften verleihen. Die gewählte Behandlung soll natürlich möglichst dauerhaft sein und darf die wichtigsten Eigenschaften der Faser nicht wesentlich verändern.

b) Eine beträchtliche Verbesserung der Hydrophilie, die zu den Grundeigenschaften eines jeden Polymeren gehört, scheint schwieriger zu sein als eine Erhöhung der Antistatik, jedenfalls ohne wesentliche Eigenschaften der Fasern zu verändern. Es sei darauf hingewiesen, daß im textilen Bereich die Hydrophilie mit der Kapillarität zusammenhängt. Der Einzelfaserquerschnitt, die Bindung usw. spielen ebenfalls eine Rolle.

c) Die mit der Anschmutzbarkeit zusammenhängenden Probleme sind sehr verschiedenartig. Zunächst ist zwischen drei Arten von Verschmutzung zu unterscheiden:

- Trockene Verschmutzung. Diese wird durch die Ablagerung von Staub oder feinen Teilchen (Durchmesser unter 1 Mikron) hervorgerufen.
- Fette Verschmutzung. Diese hängt vor allem mit den Hautausscheidungen zusammen.
- Feuchte Verschmutzung, das heißt Ablagerung auf nassem Wege, die übrigens auch bei der Wäsche eintreten kann.

Es scheint, daß nur die trockene Verschmutzung mit dem elektrostatischen Verhalten in Zusammenhang gebracht werden kann, da ein elektrisierter Artikel ungleichnamige Staubteilchen anzieht. In der Praxis ist das Problem der Verschmutzung jedoch viel komplizierter. Man hat beispielsweise bemerkt, daß Stadtstaub immer fett ist. Außerdem hat man auch festgestellt, daß die Hinzufügung eines Antistatikmittels oft zu einer rascheren Verschmutzung der Faser führt. Diese Mittel verändern nämlich den Oberflächenzustand und ermöglichen das Anhaften von Staub auf Grund physikalischer Gesetze oder allein wegen ihrer chemischen Natur. Wir wollen hier nicht weiter auf alle Wechselwirkungen dieser Erscheinungen eingehen, sondern vielmehr untersuchen, wie diese Nachteile chemisch verringert oder beseitigt werden können.

### 1. Polyester

Eine Verbesserung der Polyesterfaser unter Berücksichtigung der vorgenannten Faktoren erscheint schwierig. Der Polyester ist nämlich von Natur aus ausgesprochen lipophil und lädt sich sehr leicht elektrisch auf, da seine Feuchtigkeitsaufnahme gering ist. Praktisch alle veröffentlichten Methoden basieren auf dem gleichen Prinzip<sup>20</sup>, das heißt auf dem Zusatz von Antistatikmitteln in Form von Dispersionen zum Polymeren. Es scheint, daß jede „homogene“ Mischung enttäuschend ist.

Die ersten, mit nichtionogenen Mitteln durchgeführten Versuche — und zwar handelte es sich um Polyäthylenoxid — führten zu unbefriedigenden Ergebnissen. Zur Erreichung einer spürbaren Wirkung braucht man offenbar ionogene Mittel. In zahlreichen Fällen sind diese ionogenen Mittel mit Polyäthylenoxiden kombiniert, um die Hydrophilie zu erhöhen.

In Abbildung 9 sind die am häufigsten angewandten Verbindungen als Beispiele angegeben.

Alle soeben genannten Hilfsmittel müssen bei der Polymerisation oder unmittelbar vor dem Spinnen hinzugefügt werden und befinden sich in dispergierter Form im Polyester. Im Gegensatz zu den Polyamiden, deren Fall wir noch untersuchen wollen, zielen die für den Polyester gewählten Lösungen mehr auf eine schmutzabweisende als auf eine antistatische Wirkung ab. In der Tat führt auf Einsatzgebieten, wie z. B. der Bidim-Wandverkleidung, die Zugabe eines Hilfsmittels in nur geringen Prozentsätzen zu einer beträchtlichen Verringerung der Anschmutzbarkeit, während zur Erreichung einer spürbaren Antistatikwirkung bedeutende Mengen notwendig wären.

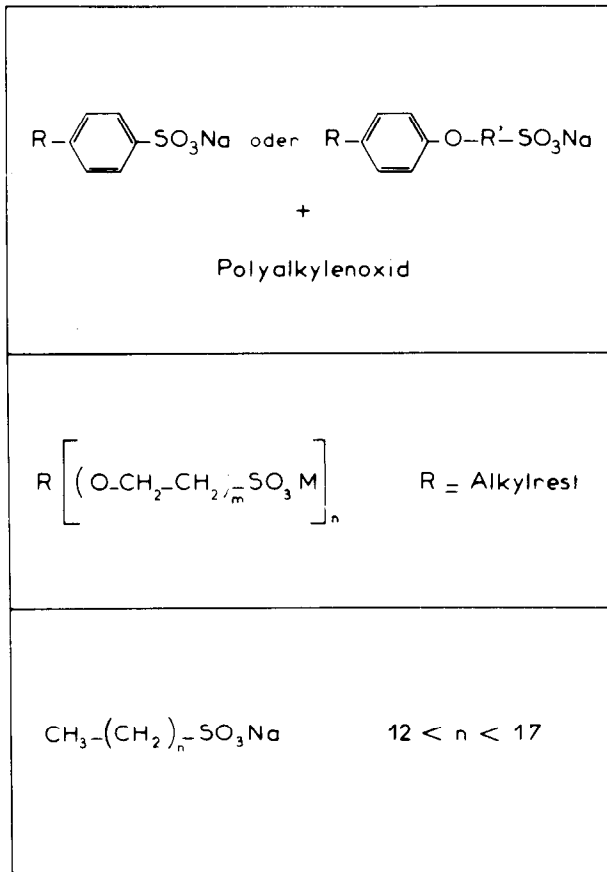


Abb. 9: Antistatischer Polyester

**2. Polyamid**

Im Vergleich zum Polyester erscheint das Polyamid als verhältnismäßig hydrophiles und antistatisches Erzeugnis. Eine Verbesserung seines Verhaltens scheint auf ziemlich einfachen Wegen erreicht werden zu können; dies erklärt die intensiven Arbeiten, die auf dem Gebiet des Polyamids durchgeführt worden sind, sowie die hohe Zahl der Patentanmeldungen.

Wie beim Polyester hat man zunächst versucht, Copolymere herzustellen und dauerhafte Oberflächenbehandlungen vorzunehmen (Vernetzung, Pfropfung). Die heute am häufigsten angewandten Lösungen basieren auf der Einführung von Hilfsmitteln, entweder in Form einer zweiten Phase zur Polymerisation oder unmittelbar vor dem Spinnen.

Die in Mengen von 2 bis 5 % zugesetzten Hilfsmittel sind im allgemeinen Polyalkylenoxide oder deren Derivate<sup>21</sup>. Die Antistatikwirkung ist leichter zu erzielen und das Herauslösen bei der Wäsche geringer, wenn die Alkylkette mit Äthergruppen abschließt.

Einige Verbindungen enthalten außerdem noch tertiäre Amine, die dem Hilfsmittel schwache kationische Eigenschaften verleihen. In Abbildung 10 sind einige Beispiele angegeben. Diese Hilfsmittel führen bei den Polyamiden zu

- einer besseren Feuchtigkeitsaufnahme,
- einer guten antistatischen Wirkung,
- einer Verringerung der Anschmutzbarkeit und zu
- einem besseren Griff.

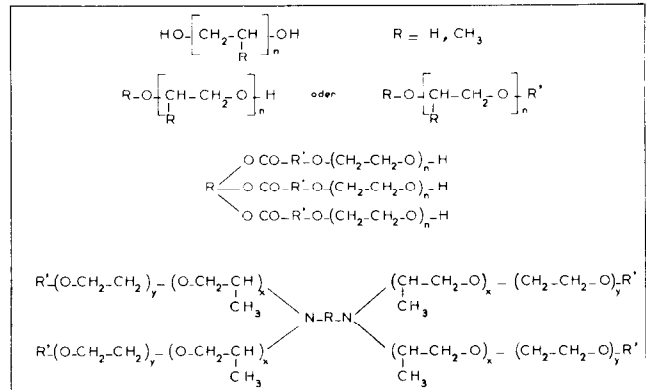


Abb. 10: Antistatisches Polyamid

**3. Polyacrylnitril**

Man hat den Eindruck, daß auf dem Gebiet der Acrylfasern die Probleme der Antistatik und Anschmutzbarkeit bisher noch keine so große Rolle spielen wie bei einigen anderen Fasern, z. B. den Polyester- oder Polyamidfasern. Wir sind jedoch der Meinung, daß diese Probleme auch hier in mehr oder weniger kurzer Zeit zur Diskussion stehen werden, sei es auch nur im Hinblick auf Verkaufsargumente. Unter den bei Acrylfasern anwendbaren Methoden können folgende angeführt werden:

1. die Copolymerisation von AN und einem Comonomeren mit antistatischer Wirkung,
2. die Zugabe eines monomeren oder polymeren Hilfsmittels in die PAN-Spinnlösung und anschließendes Trocken- oder Naßspinnen,
3. Zugabe eines Hilfsmittels in das Fällbad,
4. die Behandlung der unverstreckten oder verstreckten Faser.

Wenn sich die vorgenannten Methoden auch in der Art der Einführung des Antistatikmittels unterscheiden, so sind doch die Hilfsmittel selbst praktisch gleich. Es handelt sich im allgemeinen um Verbindungen, die Polyalkylenoxidketten, quaternäres Ammo-

nium, Polyalkylenoxidsulfonat-Metallsalze oder anti-statische Polymere enthalten. In Abbildung 11 sind einige Hilfsmittel sowie die am häufigsten angewandten Einführungsverfahren angegeben. Die Methode Nr. 1 hat den Vorteil, zu einer dauerhaften Wirkung zu führen, da das Antistatikmittel Bestandteil der Kette ist, was bei den anderen Verfahren nicht zutrifft.

Hilfsmittel	Einführungs-Methode
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{H} \end{array} \quad n = 10 - 40$	1, 4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO} - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_x - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH})_y \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1, 4
$\left[ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \\ \quad \text{R}_3 \end{array} \right]_x^{\oplus} \quad x \ominus$	1, 4
$\text{R} - \left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n \text{OR}'$	2, 3
$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_x - \text{O} - (\text{CH}_2)_y - \text{SO}_3 \text{M}$	2, 3, 4
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{R}}} \right]_n - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_m \text{OR}$	2, 3

Abb. 11: Antistatisches PAN

**IV. Flammfestigkeit**

Es wäre schwierig, ein Thema wie die chemische Modifizierung der Textilien zu behandeln, ohne einige Worte über die vielen Bemühungen und Versuche zu sagen, die zum Zwecke der Verbesserung der Flammfestigkeit der synthetischen Textilien unternommen worden sind.

**1. Polyester**

Auf dem Gebiet der Polyesterfasern scheinen zur Zeit zwei Methoden angewandt zu werden. Es handelt sich um:

- a) Behandlungen der fertigen Fasern oder der Fertigartikel selbst bzw.
- b) Behandlungen der Schmelze.

Bei diesen Behandlungen kann die Brennbarkeit des Polyesters durch Zusatz von phosphorhaltigen oder halogenierten Hilfsmitteln, die in die Hauptkette eingebaut werden können oder nicht, herabgesetzt werden. — Wir wollen uns hier auf die chemischen Modifizierungen in der Schmelze beschränken. Diese

Methode stößt auf zahlreiche Schwierigkeiten in bezug auf die Auswahl der Hilfsmittel.

Das Hilfsmittel muß folgenden Anforderungen genügen:

1. Es muß in der Schmelze bei 280 bis 300° C thermisch und chemisch stabil sein, damit jegliche Zersetzung und Anfärbung der Masse während der Polymerisation oder während des Verspinnens vermieden wird.
2. Es darf den Polymerisations-, Verspinn- und Verstreckprozeß nicht beeinflussen und auch die Ausrüsteinrichtungen nicht stören.
3. Es darf die mechanischen Eigenschaften der Fertigartikel, z. B. der Faser, nicht beeinträchtigen.
4. Es muß Haushaltswäschen und chemischen Reinigungsbehandlungen gegenüber beständig sein.
5. Es darf nicht giftig sein.
6. Es muß billig sein.
7. Es muß eine ausreichende Flammfestigkeit verleihen.

Es ist jedoch möglich, die Anforderungen im Hinblick auf die thermische Stabilität herabzusetzen, indem man Copolymere mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt verwendet.

Als Ganzes gesehen haben diese Bedingungen jedoch die Entwicklung von flammfesten Polyesterfasern beträchtlich gehemmt, und man hat offenbar noch kein geeignetes Flammenschutzmittel oder eine wirklich befriedigende Lösung gefunden. Zwar gibt es auf dem Markt einige Mittel, aber diese sind zur Zeit noch teuer und eignen sich nur für ganz bestimmte Einsatzgebiete.

**2. Polyamid**

Der Fall der Polyamide<sup>23</sup> unterscheidet sich geringfügig von dem der Polyester, da die Polyamide sehr rasch schmelzen. Die Faser zieht sich zunächst zusammen und zerfließt dann sehr rasch in Tropfenform. Im allgemeinen erlischt die Flamme mit den Tropfen, und der Verbrennungsprozeß ist gestoppt. Aus diesem Grunde wurden die Polyamide als selbstlöschend betrachtet und konnten eine große Anzahl von klassischen Tests mit Erfolg bestehen.

Es leuchtet jedoch ein, daß es sich hierbei nur um eine physikalische Täuschung handelt; das geschmolzene Polyamid verbrennt nämlich völlig, wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt. Auch bei Verwendung einer Mischung von Polyamidfaser und nichtschmelzender Faser (wie Baumwolle oder Wolle) kommt es zu einer raschen Verbrennung der gesamten Mischung. In einigen Fällen, wie z. B. bei Polyamidgeweben, die mit Metallkomplexfarbstoffen gefärbt sind, bildet sich ein Metalloxidgerüst, das das Abfließen der Tropfen verhindert.

Außer der Synthese und der Entwicklung neuer Polyamide, die nichtschmelzend, hochtemperaturbeständig und nichtentflammbar sind (wie die aromatischen Polyamide oder die Polyamidimide), ist es auch möglich, das Verhalten der Polyamide zur Flamme durch Zusatz von Flammenschutzmitteln zu verändern. — Wir wollen hier nicht näher auf die zahlreichen Behandlungen eingehen, die nach der Ausrüstung durchgeführt werden können und bei denen halogenierte Hilfsmittel, phosphor- und stickstoffhal-

tige Verbindungen oder Mischungen dieser Mittel mit oder ohne Synergieeffekt verwendet werden (P + N, Halogene +  $Sb_2O_3$ ).

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß reaktive Flammschutzmittel verwendet werden können, die mit den zugänglichen Gruppen der Polyamide — das heißt mit den -CO-NH-Verkettungen — reagieren. Ein Nachteil dieser Methode ist die Verringerung der Anzahl der Wasserstoffbindungen, was zu einer Verminderung der Eigenschaften des Makromoleküls führt. Es sind sehr wenige industriell verwertbare Lösungen gefunden worden, obwohl in diesem Fall die Flammschutzwirkung dauerhaft ist.

Die Einführung von Flammschutzmitteln in die Schmelze stößt dabei auf die gleichen Schwierigkeiten wie beim Polyester, und welcher Art auch das verwendete Flammschutzmittel sein mag (halogenierte Hilfsmittel oder phosphorhaltige Verbindungen mit oder ohne Synergie) — es scheint, daß man zu industriell befriedigenden Lösungen noch nicht gekommen ist. Da es nicht einfach ist, eine Flammfestigkeit zu erhalten, konzentrieren sich einige Forschungszentren mehr auf die Nichtschmelzbarkeit der Textilfasern auf speziellen Einsatzgebieten und versuchen zum Beispiel, die Widerstandsfähigkeit gegen glühende Zigarettenasche zu verbessern<sup>24</sup>.

### 3. Polyacrylnitril

Im Falle der Acrylfaser sieht das Problem völlig anders aus. Gewisse chemische Modifizierungen des Moleküls ermöglichen nämlich, Fasern mit verringerter oder gar keiner Brennbarkeit herzustellen. Die Verwendung von im wesentlichen halogenierten Comonomeren, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, hat zu einer Reihe von Copolymeren geführt, die als „Modacrylics“ gut bekannt sind. Eine Verringerung der Brennbarkeit wird jedoch nur mit hohen Halogenmengen erhalten. Um eine ungefähre Vorstellung zu geben — bei 20 % Halogen fängt die Selbstlöschbarkeit an.

Die Synergie von chlorierten Comonomeren und Antimonoxid scheint zu ausgezeichneten Ergebnissen zu führen.

Andere Lösungen mit phosphor- oder stickstoffhaltigen Comonomeren, bei denen es mehr oder weniger auf die Synergie von Phosphor und Stickstoff ankommt, sind eingehend untersucht worden. Diese Erzeugnisse haben sich in der Industrie noch nicht durchgesetzt, da sie viel zu teuer sind, eine stark plastifizierende Wirkung ausüben und oft bei der Polymerisation sehr reaktionsträge sind. In allen Fällen ist der Phosphorgehalt sehr hoch.

Alle Modifizierungen, von denen wir soeben gesprochen haben, können als „geringfügig“ bezeichnet werden. Das Hauptgerüst bleibt nämlich im großen und ganzen unverändert, und das Ziel der Forschung ist mehr die Beseitigung eines bekannten Nachteils als die grundlegende Veränderung der Eigenschaften des Makromoleküls.

Ehe ich meinen Vortrag beende, möchte ich daher noch von den viel tiefergehenden Veränderungen dieser Polymerklassen sprechen, die zu völlig neuen Erzeugnissen und zu Fasern geführt haben, deren Merkmale und Eigenschaften von denen der klassischen Fasern weit entfernt sind. Es kann hier nicht

die Rede davon sein, ein so umfangreiches Thema erschöpfend zu behandeln, und wir wollen nur die von den Forschern eingeschlagenen Wege aufzeigen und Beispiele von Fasern angeben, die schon entwickelt worden sind oder noch in der technischen Entwicklung stehen.

In einigen Fällen, auf die wir sofort noch zu sprechen kommen werden, gesellen sich zu diesen Vorteilen auch noch außergewöhnliche mechanische Eigenschaften.

Was die hochtemperaturbeständigen Fasern betrifft, so sind nach zahlreichen Arbeiten, auf die wir hier nicht zurückkommen wollen, zwei Erzeugnisse industriell entwickelt worden und zur Zeit im Handel erhältlich. Es handelt sich um Nomex<sup>®</sup> von Du Pont de Nemours und um Kermel<sup>®</sup> von Rhône-Poulenc-Textile.

Nomex<sup>®</sup> ist ein aromatisches Polyamid, das in Lösung mit Hilfe von Säurechloriden aus Isophthaloylchlorid und Metaphenylendiamin hergestellt wird.

Kermel<sup>®</sup> ist ein aromatisches Polyamidimid, das in Lösung durch die Reaktion eines aromatischen Diisocyanates mit Trimellithanhydrid hergestellt wird.

Beide Polymertypen werden durch Trocken- oder Naßspinnen verarbeitet. Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur (über 400° C), ohne zu schmelzen. Ihre thermische Stabilität ist ausgezeichnet. Sie können lange Zeit bei hoher Temperatur eingesetzt werden und sind natürlich nicht brennbar. — Es könnte zunächst der Eindruck entstehen, daß die hochtemperaturbeständigen Polymere für lange Zeit an der Spitze der Spezialfasern stehen würden und daß man auf diesem Gebiet praktisch nichts Neues mehr hinzufügen könnte. Dies trifft jedoch nicht zu, und das kürzliche Auftauchen von hochleistungsfähigen Fasern beweist wieder einmal, daß die Möglichkeiten der Chemie und der Technik noch lange nicht erschöpft sind. Die erwähnten Fasern gehören der Familie der aromatischen Polyamide an, aber alle ihre CO-N-H-Verkettungen sind para-para-ständig. Sie werden durch die Kondensation des p-Aminobenzoesäurechlorids mit sich selbst oder durch die Einwirkung von Terephthaloylchlorid auf Paraphenylendiamin erhalten. Außer den sämtlichen Merkmalen der hochtemperaturbeständigen Fasern besitzen diese Fasern noch eine Festigkeit von etwa 200 g/tex und Module von etwa 8000 g/tex und können daher auf Einsatzgebieten konkurrieren, die bisher Erzeugnissen wie Glas, Metall oder Graphit vorbehalten waren.

### Schlußbemerkung

Wir haben an einer Reihe von Beispielen gesehen, daß der Chemiker über zahlreiche Möglichkeiten verfügt, um die Eigenschaften der Textilfasern zu modifizieren. Durch die Copolymerisation kann die physikalische Struktur des Kettenmakromoleküls mehr oder weniger verändert werden; es können dabei aber auch zahlreiche reaktive Gruppen eingeführt werden, die in der Lage sind, völlig neue Eigenschaften zu ergeben. Der Zusatz von monomeren oder polymeren Hilfsmitteln in dispergierter Form zum Polymeren vor seiner Verarbeitung macht eine Reihe von Verbesserungen möglich, die durch homogene Mischung nur schwer zu erreichen wären.

Es soll auch auf alle jene Möglichkeiten hingewiesen werden, die uns durch die heute noch kaum verwen-



deten Pfropfreaktionen zur Verfügung stehen. Diese Technik dürfte einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der synthetischen Textilien liefern, da sie den Vorteil hat, auf Fertigartikeln angewendet werden zu können.

Alle diese Verfahren haben die Lösung zahlreicher Probleme ermöglicht, die speziell bei den Synthesefasern auftauchen. Einige davon sind bis zur Industrialisierung entwickelt worden; es handelt sich unter anderem um die Verbesserung der Anfärbbarkeit der Fasern mit basischen bzw. mit Dispersionsfarbstoffen, um die Verringerung der Pillingerscheinung bei den Polyesterfasern und um die beträchtliche Reduzierung der elektrostatischen Aufladung und der damit verbundenen Nachteile bei den Polyamidfasern.

Andere Probleme hingegen konnten noch nicht ganz gelöst werden, wie beispielsweise bei den Polyesterfasern die Anfärbbarkeit mit sauren Farbstoffen, die Antistatik und die Hydrophilie. In bezug auf die Reduzierung der Brennbarkeit der synthetischen Textilien müssen noch beträchtliche Fortschritte gemacht werden, obwohl einige geeignete Mittel bereits auf dem Markt angeboten werden.

Zum Schluß möchte ich nur noch hinzufügen, daß die Weiterentwicklung der Verfahren und unsere ständig zunehmenden Kenntnisse eine Verbesserung der vorhandenen Fasern immer noch möglich machen, damit diese den Bedürfnissen der Menschen besser entsprechen.

#### Literatur:

- 1) BP 1 293 952/1 319 513 (ICI), BP 1 442 061/1 452 249 (Goodyear)
- 2) BP 682 866/1 118 733 (ICI), USP 2 744 087/FP 1 197 738 (DuPont)
- 3) FP 1 154 336 (DuPont), BP 1 243 066/FP 1 248 894 (ICI)
- 4) FP 1 352 909/1 363 166/1 568 976 (Rhodiaceta)
- 5) BP 1 443 420 (ICI), Jap. Pat. 7 220 561R/7 218 891R (Toray)
- 6) Jap. Pat. 7 119 184R/7 142 630R (Teijin)
- 7) USP 3 184 436 (DuPont), FP 1 270 959 (Chemstrand)
- 8) FP 1 270 958 (Chemstrand)
- 9) FP 1 432 390 (Monsanto)
- 10) K. A. Petrov; CA 55, 23 399 h (1961)
- 11) FP 2 070 524 (Rhodiaceta)
- 12) BP 1 137 141 (ICI)
- 13) USP 3 235 533 (Monsanto), BP 1 161 391 (ICI)
- 14) P. Couchoud; Inf. Chim. Nr. 100, 10/1971, S. 141—157
- 15) BP 1 061 937 (American Cyanamid), BP 1 010 198 (American Viscose)  
BP 865 814 (Courtaulds), USP 2 572 560/2 572 561 (Monsanto)  
H. Reichert, A. Hunyar; Faserforsch. Textiltechn. 7, 546—556 (1956)  
G. F. d'Alelio u. Mallavarapu; Makromol. Chem. 38 (1), 56—72, 76 (1960)
- 16) W. Albrecht; Chemiefasern 20, Mai 1970  
S. Hoffrichter, S. Gernhardt, W. Schmidt; Dt. Textiltechn. 20 (12), (1970)
- 17) BP 1 244 142 (DuPont)
- 18) BP 1 258 006 (DuPont)
- 19) A. I. Hall; Text. Recorder, S. 73/09/66  
S. Moritomo; Man-Made Fibers, Vol. 3, 21 (1969)
- 20) F. P. 1 526 402 (Toray), FP 2 035 647 (Hoechst), FP 2 096 940 (Rhodiaceta)
- 21) FP 1 338 628 (DuPont), USP 3 388 104 (Monsanto)
- 22) FP 1 589 438 (Rhodiaceta)
- 23) H. E. Stepniczka; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. Vol. 12 (1), 29 (1973)
- 24) Jap. Text. News 1973/6, S. 34

#### Diskussion

**Albrecht:** Herzlichen Dank, Herr Dr. Penisson, daß Sie uns in das Handwerkliche des Chemikers eingeführt haben, und gestatten Sie mir, daß ich an dieser Stelle einen kurzen Rückblick halte.

Wir treffen uns nun schon 12 Jahre hier in Dornbirn und haben uns zunächst über Produktionsfragen, die Eigenschaften und Festigkeiten von Fasern unterhalten und gehen nun dazu über, chemische Moleküldesigner zu werden, um einen ganz modernen Sprachausdruck zu gebrauchen. In diesem Zusammenhang haben Sie sich auf chemischem Wege mit ästhetischen Fragen, wie beispielsweise mit Farbe, Antistatik und Pilling, sowie mit der Flammfestigkeit beschäftigt und haben dabei eine den Chemiker nicht überraschende Feststellung gemacht, daß man bei der intensiven Beschäftigung mit einem Thema Ergebnisse erhält, die man nie erwartet hätte. So zum Beispiel, daß es möglich ist, über neue Polymere einen entsprechend hohen Modul zu erhalten, den man technischerseits wieder nutzen kann.

**Lehnen:** Weiß man, wie die Zusätze, die man den Fasern gibt, um durch Verbesserung der Hydrophilie ein günstigeres antistatisches Verhalten zu erreichen, über den Faserquerschnitt verteilt sind?

**Penisson:** Diese Hilfsmittel sind in Teilchenform und im Polymeren dispergiert. Im Mikroskop läßt sich bei Polyester eine gleichmäßige Verteilung über den Faserquerschnitt erkennen.

**Albrecht:** Man weiß doch, daß für das antistatische Verhalten im wesentlichen die Oberfläche zuständig ist, sollte man sich daher nicht bemühen, direkt einen Mantel mit derartigen Eigenschaften um die Faser zu legen?

**Penisson:** Natürlich wäre das der Idealfall.

**Schurz:** Ist es möglich eine Voraussage zu machen, ob sich eine Faser positiv oder negativ auflädt? Wenn nein, weiß man wovon das abhängt?

**Penisson:** Die Art der Aufladung einer Faser wird sehr viel diskutiert und ist eigentlich nicht eindeutig zu beantworten.

**Albrecht:** Es gibt doch eine echte Spannungsreihe, die bei der Wolle beginnt und bei irgendwelchen Synthesefasern endet. Ganz genau habe ich sie jetzt nicht im Kopf. In dieser Reihe gibt es aber auch noch Phänomene, wie beispielsweise die Polyolefine, die uns immer wieder überraschen. Vielleicht sollte dies auch dem makromolekularen Chemiker Ansatzpunkte geben, um über das gesamte Problem nachzudenken.

**Schurz:** Ich habe diese Frage mit Absicht gestellt, da wir  $\zeta$ -Potentiale von Fasern messen, worauf ich während meines Vortrags morgen noch näher eingehen werde. Bei unseren Untersuchungen haben wir bei Synthesefasern stets negative  $\zeta$ -Potentiale, mit Ausnahme der Polyolefine, gefunden. Ich hätte daher gerne gewußt, ob Ihrer Meinung nach zwischen dem  $\zeta$ -Potential, das die Ladungsverhältnisse in wässrigen Lösungen wiedergibt, und der Aufladung der Faser ein Zusammenhang besteht.

**Sprenkmann:** Es ist ein alter Traum, daß man versucht, mit dem Ausspielen der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten verschiedener Fasern, Fasermischungen herzustellen, die auf Grund des unterschiedlichen Dielektrizitätsverhaltens einen geringen Elektronenübergang der

beiden Partner bewirken. Ich habe mir aber von einem Physiker das Phänomen des „Dreckeffekts“ erklären lassen. Demnach genügt schon eine ganz geringe Anreicherung von Feuchtigkeit und Staub an der Faseroberfläche, um diesen schönen Traum zunichte zu machen. Auch wir haben versucht, einen Zusammenhang mit dem  $\zeta$ -Potential — wir kennen Ihre Arbeit Herr Prof. Schurz —, Sie haben auf dem Gebiet der Anspritzbarkeit sehr interessante Aspekte eröffnet — zu finden. Dabei ergab sich, daß, selbst wenn alle Fasern — die Polyolefine ausgenommen — ungefähr das gleiche negative  $\zeta$ -Potentialverhalten zeigten, sich die Fasern elektrostatisch in keiner Weise gleichsinnig verhalten — das ist mit Sicherheit nicht zu korrelieren.

**Albrecht:** Es spielt hier nicht nur der „Dreckeffekt“ eine Rolle, sondern es haben auch die Abstände, da es sich um Leitfähigkeiten handelt, eine wesentliche Bedeutung. Von einer Faser X zu einer Faser Y im Garn besteht immer ein gewisser Abstand, auch wenn sich die Fasern berühren. Diese Abstände sind aber zu groß, um irgendeinen Effekt auszulösen.

**Riggert:** Ich glaube, daß es in der Praxis nicht möglich ist, eine Aufladung zu vermeiden, wenn Fasern mit anderen Medien in Berührung kommen. Das Entscheidende dabei ist die Ableitung der Ladungen, sodaß der Leitfähigkeit der Fasern eine ganz besondere Bedeutung zukommt. Vorwiegend werden daher ja auch Mittel in die Fasern eingesponnen, die dazu dienen, die Leitfähigkeit generell um zwei Zehnerpotenzen zu erhöhen.

**Krässig:** Es ist bekannt, daß völlig trockene Baumwolle eine sehr gute Knittererholung besitzt. Daraus kann man ableiten, daß die Knittererholung von den intermolekularen Quervernetzungen durch Sekundärvalenzen, wie z.B. Wasserstoffbrücken, abhängt, wenn diese nicht durch adsorbiertes Wasser geschwächt oder aufgehoben werden. Wenn wir nun eine Synthesefaser ebenso wasserfreundlich bzw. wasseraufnahmefähig machen würden, würden wir dann nicht einen großen Vorteil der Synthesefasern, nämlich die gute Knittererholung bzw. die Pflegeleichtigkeit, unter Umständen verlieren? Liegen bei Bearbeitern, die solche Modifizierungen bereits durchgeführt haben, Erfahrungen vor, wie weit durch eine gesteigerte Hydrophilie die Knittererholungsfähigkeit negativ beeinflusst wird?

**Penisson:** Die Eigenschaften einer Faser sind von ihrer chemischen und von ihrer physikalischen Struktur abhängig. Jede Modifizierung des Polymeren kann natürlich auch die Pflegeleichtigkeit beeinflussen.

**Berg:** Wenn Sie die Wasseraufnahmefähigkeit einer Fasersubstanz durch den Einbau von polaren Mitteln im wesentlichen durch starke Dipole erreichen und diese Dipole homogen über den gesamten Faserquerschnitt verteilt sind, dann bewirken Sie automatisch auch eine Wechselwirkung zwischen Wasser, einem sehr starken Dipol, die von der Temperatur abhängig ist. Das heißt, Sie können Formbeständigkeiten auf diesem Wege nicht erhalten, wenn die gesamte Substanz betroffen ist. Wenn Sie dagegen zu Bikomponentenfasern übergehen, die eine Komponente sozusagen als Rückgrat verwenden und der anderen Komponente Hydrophilie verleihen, dann sieht die Geschichte anders aus.

**Schneider:** Wir haben Versuche in dieser Richtung mit Fasermischungen durchgeführt und als Zwischenergebnis folgendes Resultat erhalten: Wenn man Polyamide und Polyolefine als Stapelfasern miteinander mischt, so stellt man keine Verringerung der Elektrostatik fest. Dasselbe geschieht auch, wenn man Moulinégarn aus beiden Faserarten herstellt. Kombiniert man diese beiden Fasern aber in einem Teppich als eine Reihe Polyamid- und eine Reihe Polyolefinfasern, so kann man dadurch eine Reduzierung

der elektrostatischen Aufladung erzielen. Ich möchte allerdings noch einmal betonen, daß es sich hier um ein Zwischenergebnis handelt und daß wir hierüber noch keine vollständig abgeschlossenen Untersuchungen vorliegen haben.

**Berger:** In Dia 1 Ihres Vortrags hatten Sie zur Verbesserung des Tragekomforts die Hydrophilie genannt. Wenn ich nun den Diskussionsbeitrag von Dr. Berg interpretiere, so muß ich feststellen, daß es gar nicht so sehr auf die Verbesserung der Hydrophilie ankommt, sondern vielmehr auf das Problem des Wassertransports, der Wasseraufnahme und -abgabe. Kann man als polymerkonstruktiver Chemiker gleich das Thema „Quellfähigkeit“ in die Diskussion miteinbeziehen?

**Penisson:** Das Problem des Wassertransports, der Wasseraufnahme und der Wasserabgabe spielt eine wichtige Rolle zur Verbesserung des Tragekomforts. Die Quellung der Faser muß auch in Betracht gezogen werden, weil sie eine physikalische Modifizierung des Faserzustands verursacht.

**Albrecht:** Ich möchte aber doch noch etwas zur Quellung sagen, Herr Berger. Wenn ich zu quellen anfangen, so ändere ich die Kapillarität des Garns grundsätzlich, und ich kann damit nicht mehr konstruieren. Es zeigen doch Wolle, Baumwolle oder Zellwolle unter dem Mikroskop im gequollenen Zustand eine Veränderung des Garnvolumens, wodurch der Transport von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Hier ist ein ganzer Problemkreis angesprochen, ein ästhetischer Komplex, den Feuchtigkeitstransport, das Feuchtigkeitsaufnahmevermögen, ja vielleicht sogar die Saugfähigkeit einschließend, aber im wesentlichen dürfte es doch auf den Feuchtigkeitstransport selbst ankommen.

**Zimmermann:** Wird bei dem Zusatz von Polyalkylen-glykolen diese Komponente in die Polyesterkette eingebaut, oder wirkt sie nur als Mischkomponente? Und ist der gewünschte Effekt der antistatischen Ausrüstung bzw. der Verhinderung des Pillens von der Art des Einbaues abhängig?

**Penisson:** Für die antistatische Wirkung ist es besser, die Polyalkylenoxidketten bzw. andere Substanzen oder Hilfsmittel dispergiert in den Polymeren einzusetzen. Für den Pillingeffekt sind im allgemeinen die Polyalkylenoxide ein Bestandteil der Kette.

**Zimmermann:** Die Auswaschbarkeit dieser Verbindungen wirkt sich nicht negativ aus?

**Penisson:** Zur Erzielung einer gewissen Waschbeständigkeit muß man Polyalkylenoxidketten mit Molekulargewichten von 10.000 bis 20.000 oder Hilfsmittel, die ein hohes Molekulargewicht aufweisen, verwenden. In diesem Fall ist die Waschbeständigkeit sehr gut.

**Kratzsch:** Ich habe mit großem Interesse gehört, wieviel Interesse die Antistatik hat.

Zu Beginn Ihres Vortrags aber nannten Sie die Erhöhung der Farfbaffinität durch Einführung von verschiedenen Gruppen, beispielsweise von Dicarbonsäuregruppen oder Äthylenoxidgruppen. Konnten Sie nun im Verlauf Ihrer Arbeiten feststellen, daß je nach der Art der eingebrachten Gruppen verschiedenes Färbverhalten erzielt werden kann? Das heißt also, nicht nur eine Erhöhung der Farfbaffinität, sondern auch eine Verbesserung der Farbstoffdiffusion? Wie sind die daraus erzielbaren Echtheiten bei unterschiedlichem Diffusionsvermögen, und läßt sich jede Farbe ohne Carrier und ohne HT-Einwirkung bis zum Schwarz färben?

**Penisson:** Selbstverständlich, beeinflusst die Art der Modifikation das Färbeverfahren. Die Farbstoffdiffusion und die Echtheiten sind von der Art des verwendeten Comonomeren abhängig.

## Chemische oder physikalische Modifikationen von Chemiefasern?

Dr. Hans Berg  
Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/Main-Höchst

Die Prinzipien der chemischen und der physikalischen Modifizierung werden diskutiert. Es wird dargestellt, daß die chemische Modifizierung in den meisten Fällen tief in die physikalische Struktur eingreift und ihre Wirkungen im allgemeinen erst durch Veränderungen der physikalischen Struktur erreicht. Eine über den Rahmen der üblichen Strukturveränderungen hinausgehende physikalische Modifizierung erfordert den Eingriff von außen wie z. B. die Variation der Verfahrensparameter Temperatur, Verstreckung oder Schrumpfung. Bei einem großen Teil der heute in der Praxis anzutreffenden modifizierten Chemiefasern werden beide Prinzipien eingesetzt. Der Ausblick in die Zukunft läßt erwarten, daß ein solches Vorgehen, angewandt auf zunehmend komplexer werdende textile Fragestellungen, in der kommenden Zeit entsprechend häufiger praktiziert werden wird.

The principles of chemical and physical modification are discussed. It is explained that in most cases chemical modification influences the physical structure to a great extent and generally exerts its effect only through changes in the physical structure. Physical modification beyond that of the usual structural changes requires interference from outside, e. g. variation of the process parameters: temperature, stretch or shrinkage. In a large proportion of modified man-made fibres available today both principles have been employed. The prospects are such that this procedure, applied to increasingly complex textile problems, will accordingly be practised more frequently in the future.

### Einleitung:

Das Thema dieses Vortrages enthält zwei Begriffe, die hier und dort zur Unterscheidung der Art des Vorgehens bei der Modifizierung einer Faser gebraucht werden. Ohne nähere Erläuterung sagen sie jedoch genau genommen nicht viel mehr aus, als daß nach der Meinung des sie Anwendenden der Komplex „Modifizierte Chemiefasern“ ganz allgemein eine Grobstruktur — eine Überstruktur — besitzt, die ihrerseits einer Art Feinstruktur überlagert ist. Formuliert ist das Thema nun als Frage. Auch diese ist mehrschichtig. So wird natürlich nach der Berechtigung des Gebrauches dieser Begriffe und damit der Einteilung in zwei solche diskreten Teilgebiete gefragt. Darüberhinaus ist dann aber ganz besonders die in der Frage des Themas enthaltene Alternative angesprochen.

Was ist denn nun eigentlich unter chemischen und unter physikalischen Modifikationen zu verstehen? Es ist leicht einzusehen, daß bei einer chemischen Modifizierung die stoffliche Zusammensetzung der Faser verändert wird. Wenn es daneben noch möglich sein sollte, eine Faser physikalisch zu modifizieren, dann kann das doch nur bedeuten, daß dabei der mit physikalischen Mitteln erfaßbare und beschreibbare Ordnungszustand variiert werden müßte.

Wenn man eine solche Definition vorgenommen hat, stellen sich nun gleich Fragen wie die folgenden:

1. Findet eine physikalische Modifizierung in diesem Sinne nicht schon bei jeder einfachen Wärmebehandlung statt?
2. Ist es möglich, über solche physikalischen Veränderungen noch hinauszugehen, und auf welche Weise kann man dann eine so weitgehende physikalische Modifizierung durchführen?
3. Lassen sich die chemische und die physikalische Modifizierung unabhängig voneinander vornehmen, oder gibt es Wechselwirkungen, aus deren Ergebnis heraus dann erst die mit der Modifizierung angestrebten Fasereigenschaften resultieren?

Es soll versucht werden, auf diese und eine Reihe weiterer Fragen, die das Thema umfaßt, Antwort zu geben und dann einige der Möglichkeiten, Überschneidungen und Grenzen des Vorgehens auf beiden Wegen aufzuzeigen. Dabei werden hier nur Modifizierungen betrachtet, die bei der Faserherstellung möglich sind oder in der Praxis schon realisiert wurden. Modifizierungen, die erst während der textilen Verarbeitungs- und/oder Veredlungsprozesse vorgenommen werden, sollen in diesem Vortrag außer acht bleiben.

### Zur chemischen Modifizierung:

Die Behandlung des Themas macht es unumgänglich, die Prinzipien der chemischen Modifizierung kurz voranzustellen, ohne dabei ins Detail zu gehen (Tabelle 1). Das ist an anderer Stelle bereits geschehen. Die Besprechung dieser Prinzipien soll hier im wesentlichen lediglich aufzählend erfolgen und sich auf Einkomponenten- und Mehrkomponentensysteme erstrecken.

**Tabelle 1: Schema der Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung von Chemiefasern**

- 
1. **Einkomponentensysteme:**
    - Molekulargewicht, Endgruppendichte
    - Endgruppenmodifizierung
  2. **Mehrkomponentensysteme:**
    - a) Copolymere
      - statistische Copolymere
      - Blockcopolymere
    - b) Polymermischungen
      - molekular-disperse Mischungen
      - bikonstituente Mischungen
      - bikomponente Fasern
    - c) Pigmentierte Systeme
      - Farbpigmentierung
      - Verleihung anderer Eigenschaften (z. B. Antistatik und Brennbarkeit)
- 

Das Einkomponentensystem, aufgebaut aus Makromolekülen, deren jeweilige Zusammensetzung entlang eines jeden Moleküls und von Molekül zu Molekül stets die gleiche bleibt, stellt für die regenerierte Zellulose, den Polyester und die beiden großen Polyamide den bisher gewohnten Normalzustand der Chemiefasern dar. Modifikationen wurden hier schon relativ früh vorgenommen. Sie erstreckten sich zum einen auf das Molekulargewicht und damit auch auf die Endgruppendichte, zum anderen wurden die Endgruppen selbst modifiziert.

Mit der Variation des Molekulargewichtes wurden — das gilt vor allem für den Polyester — deutliche Änderungen der mechanisch-technologischen Eigenschaften der verstreckten Fasern erzielt und Paletten, die vom Reifenkord bis zur pillarmen Faser reichen, aufgebaut. In diesem Zusammenhang ist schon an anderer Stelle darauf hingewiesen worden, daß durch diese Modifikation bereits über die Beeinflussung des Orientierungs- und Kristallisationsverhaltens auch die färberischen Eigenschaften gesteuert werden können.

Mit der Modifizierung der Endgruppen selbst lassen sich bekanntlich über die hierdurch erreichbare weitere Auflockerung der nichtkristallinen Bereiche und den Einbau von Gruppen mit Affinitäten zu verschiedenen Farbstoffklassen weitere neue färberische Eigenschaften erhalten. Auch die Veränderung der Stabilität gegen einen chemischen Angriff — z. B. der Hydrolysestabilität von Polyester — ist über eine Endgruppenmodifizierung möglich.

Mehrkomponentensysteme — hierunter seien im weitesten Sinne Copolymere, Polymermischungen und pigmentierte Systeme verstanden — bilden heute bereits den Normalzustand bei Polyacrylnitril und das Gros der Chemiefasern der zweiten Generation bei der regenerierten Zellulose, dem Polyester und den Polyamiden.

Copolymere — und hierbei z. Zt. besonders statistische, jedoch auch Blockcopolymere — sind in dieser Gruppe sehr häufig anzutreffen. Die jeweils eingesetzten Comonomeren können dabei funktionelle Gruppen — z. B. auch farbstoffaffine Gruppen — besitzen, die nicht zum Einbau in die Kette, wohl aber zur Erzielung besonderer Fasereigenschaften dienen. Beispiele hierzu wurden bereits in großer Zahl vorgestellt, sodaß hier die Beschränkung auf den physikalischen Aspekt möglich ist. Es ist bekannt, daß der statistische Einbau von Comonomeren in die Kette neben der Schmelztemperatur die Glastemperatur des Systems senkt und daß diese Senkung in verschiedenen Medien — z. B. in Luft und in Wasser — je nach der Art der lateralen Bindungen der Makromoleküle aneinander, z. B. vorwiegend Dispersionsbindungen oder zusätzlich Dipolbindungen oder sogar Wasserstoffbrücken — ein durchaus verschiedenes Ausmaß haben kann.

Bei gegebener Orientierung der Makromoleküle — jedoch auch diese ist bei gegebenen Verfahrensbedingungen von der Glastemperatur abhängig — werden die mechanischen, färberischen und Schrumpfeigenschaften der Fasern beeinflusst. Darüber ist schon häufig berichtet worden. Es sei hier deshalb lediglich nochmals auf die überragende Bedeutung der Glastemperatur für die Beeinflussung der Orientierbarkeit und der Kristallisationskinetik und damit auch aller wesentlichen anwendungstechnischen Eigenschaften der Systeme hingewiesen.

Der Einbau von Comonomeren in Blöcken hat meist einen geringeren Einfluß auf die Glastemperatur. Die Kontrolle der Schmelzeigenschaften ist jedoch, das sei hier eingefügt, ebenso wichtig wie beim statistischen Einbau. Die Blockcopolymerisation bietet oft den Vorteil, nahezu unverändert kristallisierbare — das heißt thermofixierbare, dimensionsstabilisierbare — Systeme mit stark aufgelockerten nichtkristallinen Bereichen zu erhalten.

Eine weitere Gruppe der Mehrkomponentensysteme bilden die Polymermischungen, die sich von molekulardispersen Mischungen über bikonstituente bis zu den echten Bikomponentenfasern erstrecken.

Bei Polymermischungen möchte man im allgemeinen eine Superposition der Eigenschaften beider Polymersysteme erreichen. So einfach ein solcher Ansatz aussieht, als so schwierig erweist er sich vom Standpunkt der Verträglichkeit in Lösung, Schmelze oder Festzustand einschließlich chemischer Wechselwirkungen her gesehen oft in der Praxis. Ähnliche Ziele wurden bei der Entwicklung bikonstituenter Fasern angestrebt und hier durchaus auch erreicht. Fäden und Fasern zum Beispiel, die in einer Mischung etwa 70 % Polyäthylenterephthalat und etwa 30 % Polyamid 6 enthalten — die Polyamid 6-Komponente liegt dabei in Fibrillenform mit der Fibrillenachse parallel zur Faserachse in der Polyestermatrix —, zeigen einerseits ein Flatspotting von Reifenkordfäden, das dem Mischungsverhältnis entspricht, und besitzen andererseits eine dem Polyamid 6 angenäherte Färbbarkeit. Darüberhinaus wird die Transparenz solcher Fasern durch die streuenden Fibrillen stark beeinflusst.

In Bikomponentenfasern wird nun schließlich der Aufbau der Fasern aus zwei chemisch oder physikalisch verschiedenen aneinander haftenden Teilen vorgenommen. Die chemische Verschiedenheit kann sich hierbei vom Molekulargewicht ein und desselben Polymeren bis zu unterschiedlich zusammengesetzten Copolymeren erstrecken. Die physikalische Verschiedenheit umfaßt die Orientierung und/oder die Kristallisationskinetik der beiden Komponenten. Im allgemeinen wird eine Schrumpfdifferenz gewünscht, die aus eben diesen physikalischen Unterschieden herührt, und die bei einer Wärmebehandlung mit der Möglichkeit zur freien Kontraktion zu einer dreidimensionalen Kräuselung führt. Durch chemische Verschiedenheit beider Komponenten lassen sich, wie bereits vielfach dargestellt und an Beispielen demonstriert, zusätzliche Wirkungen — z. B. hinsichtlich der Färbbarkeit — erreichen.

Die Pigmentierung — hierunter sei die Einlagerung weiterer, im allgemeinen niedermolekularer, Verbindungen verstanden — dient zur Zeit noch in der überwiegenden Zahl der Fälle der Farbgebung von Fasern und Fäden. Weißpigmente, Farbpigmente und Ruß werden zu diesem Zweck in vielfältiger Form eingesetzt. Nicht immer wird jedoch dabei berücksichtigt, daß solche Pigmente die Kristallisationskinetik der orientierten Polymeren stark beeinflussen können, ja daß sie schließlich sogar zur Schaffung von Inhomogenitäten mit starker Spannungskonzentration in ihrer Umgebung — daß heißt mit anderen Worten zur Versprödung der Fasern — führen können.

Weitere Einsatzgebiete für die Einlagerung zumeist geringer molekulargewichtiger Verbindungen sind heute bereits die, bei denen auf diesem Wege Hydrophilie, Antistatik oder verminderte Brennbarkeit vermittelt werden soll. Hierbei macht man Gebrauch von einer nach Wäschen jeweils erneut einsetzenden Diffusion der eingelagerten Substanzen aus dem Inneren an die Faseroberfläche, also gerade dorthin, wo man sie braucht. In welch starkem Maße hierdurch jedoch andere ebenfalls wertvolle Fasereigenschaften — wie z. B. die Färbbarkeit — gestört werden können

nen, weiß jeder, der solche Modifizierungen bereits vorgenommen hat.

**Zur physikalischen Modifizierung:**

Auf dem Gebiet der Chemiefasern beschäftigen sich Physiker im allgemeinen mit der Erfassung und Beschreibung der Ordnungszustände der Polymeren in den verschiedenen Stadien der Faserherstellung und der Weiterverarbeitung. Hier und dort verwenden sie dann ihre Kenntnisse auch dazu, ihrerseits diese Ordnungszustände und demzufolge die von ihnen abhängenden Fasereigenschaften zu verändern. Sie sagen dann, sie modifizieren die Faser physikalisch und meinen damit eine Veränderung der Strukturgrundgrößen, wie der Orientierung der Moleküle, der Kristallinität und der Orientierung der kristallinen Bereiche durch geeignete Schritte im Herstell- oder Weiterverarbeitungsverfahren, die beträchtlich über die sich aus praxisüblichen Verfahrensschritten ergebenden Veränderungen hinausgeht. Ein Katalog der Möglichkeiten dazu läßt sich ganz allgemein leicht zusammenstellen (Tabelle 2). Die Feinstruktur dieser Komplexe soll im folgenden anhand des Polyäthylenterephthalats, des 6-Polyamids und des Polyacrylnitrils behandelt werden.

**Tabelle 2: Schema der Möglichkeiten zur physikalischen Modifizierung von Chemiefasern**

- 1. Orientierung der Makromoleküle**
  - a) Erhöhung durch Verstreckung
  - b) Erniedrigung durch Schrumpf
- 2. Kristallinität**
  - a) Veränderung des kristallinen Anteils
  - b) Veränderung der lateralen Ordnung
  - c) Veränderung der Kristallmodifikation
- 3. Orientierung der kristallinen Bereiche**
  - a) Desorientierung bei Schrumpfbehandlung
  - b) Senkrechtstellung bei Schrumpfbehandlung

Die auf die Faserachse bezogene Orientierung der Makromoleküle wird im Spinnfaden — sowohl für schmelz- als auch für lösungsgespinnene Fasern — im allgemeinen niedrig gehalten. Während des Vorgangs, der der Faser erst die erwünschten textilen Eigenschaften gibt — der Verstreckung — wird sie dann vergrößert. Wenn die Verstreckung bei Temperaturen in der Streckzone oder im Neck erfolgt, die ausreichend höher sind als die Glasstemperatur, dann tritt dabei nicht nur die Parallellagerung von Molekülsegmenten, sondern — infolge der mit steigendem Abstand von der Glasstemperatur steigenden Beweglichkeit der Molekülsegmente — auch Kristallisation ein. Es werden mehr und mehr zwischenmolekulare Bindungen hergestellt. Deshalb nimmt im allgemeinen mit der Verstreckung die Reißfestigkeit der Fasern zu und die Reißdehnung ab. Am Beispiel der Verstreckung von Fäden aus dem relativ langsam kristallisierenden Polyäthylenterephthalat kann man die Veränderungen sehr schön studieren (Abbildung 1). Über Einzelheiten der Veränderung der Struktur mit der Verstreckung wurde von zahlreichen Autoren<sup>1-5</sup> berichtet, sodaß hier nicht näher darauf eingegangen werden muß.

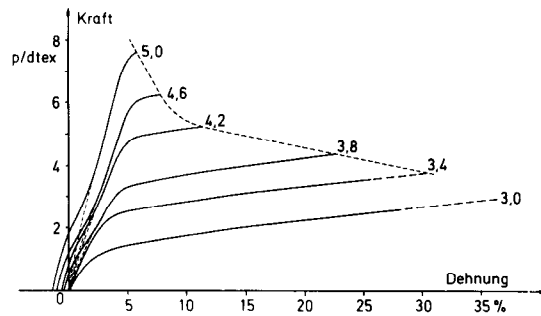


Abb. 1: KD-Diagramme von PÄT-Fäden in Abhängigkeit von der Verstreckung (3,0—5,0)

Wir wissen, daß mit der Orientierungszunahme im allgemeinen die Färbbarkeit ab- und das Schrumpfvermögen zunimmt und daß beide Eigenschaften durch nachfolgende Wärmebehandlungen weiter beeinflussbar sind.

Dabei kann nun je nach der Temperatur und der Möglichkeit, bei der Wärmebehandlung zu schrumpfen, die Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen wieder ab- und der Kristallinitätsgrad weiter zunehmen. Die Auflockerung der noch verbleibenden nichtkristallinen Bereiche, die zusammen mit der Desorientierung die Färbbarkeit allgemein wieder ansteigen läßt, ist in starkem Maße von der Temperatur abhängig. Es ist bekannt, daß im Hinblick auf die Färbbarkeit die Desorientierung in bestimmten Temperaturbereichen durch gleichzeitig stark abnehmende Beweglichkeiten im Nichtkristallinen sogar überkompensiert werden kann.

Auch das Schrumpfvermögen hängt in komplexer Weise von Orientierung und Beweglichkeit der Molekülsegmente im Nichtkristallinen ab. Je höher diese Orientierung ist, desto höher ist im allgemeinen bei einer gegebenen Temperatur der Wärmebehandlung die den Schrumpf auslösende Schrumpfkraft. Eine Begrenzung des Schrumpfes ist dann die Folge des Wechselspiels aus Desorientierung und bei der Wärmebehandlung eintretender Kristallisation. Bei nichtkristallisierenden Polymeren kann man durch Schrumpf bis zum nahezu isotropen Spinnfaden zurückgelangen. Bei sehr schnell kristallisierenden Polymeren ist die Darstellung von Hochschrumpffasern nicht möglich.

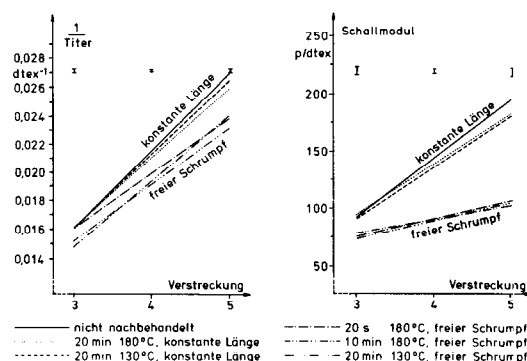


Abb. 2: Einfluß von Verstreckung und Wärmebehandlung auf Titer und Schallmodul von PÄT-Fäden

Der Bereich der Molekuloorientierung, der bei einfachen Verstreckungen und Wärmebehandlungen zur Verfügung steht, läßt sich bei Polyäthylenterephthalat am deutlichsten durch den Schallmodul  $E_{dyn}$   $E_{dyn} = c^2 \cdot \rho$  mit  $c$ : Schallgeschwindigkeit und  $\rho$ : Dichte zeigen (Abbildung 2). Der Schallmodul beschreibt bei diesem Polymeren die Orientierung der Moleküle in den nichtkristallinen Bereichen. Die Parallelität zum Verlauf der Faserlänge pro Masseneinheit und damit auch zum Schrumpf ist deutlich.

Beim 6-Polyamid soll der Bereich der allgemein zugänglichen Orientierung durch die Doppelbrechung demonstriert werden (Abbildung 3). Bei einer Untersuchung solcher Fäden fällt auf, daß bei Wärmebehandlungen mit freiem Schrumpf, die in Anwesenheit von Wasserdampf erfolgten, die Doppelbrechung ansteigen kann. Auf dieses Verhalten wird später bei der Besprechung der Veränderung der Kristallinität näher eingegangen. Es sei an dieser Stelle lediglich darauf hingewiesen, daß die Doppelbrechung nicht nur von der Orientierung, sondern auch vom Kristallisationszustand der Polymeren abhängig ist.

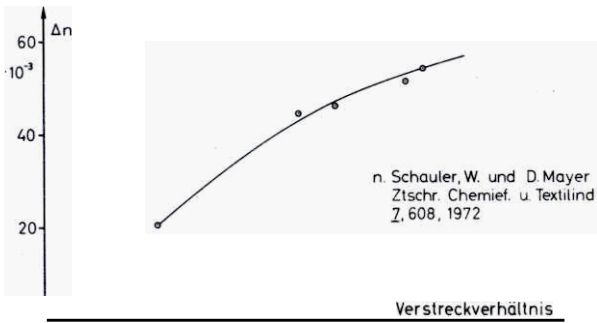


Abb. 3: Doppelbrechung von Polyamid 6 in Abhängigkeit vom Verstreckungsverhältnis

Auch die Molekuloorientierung von Polyacrylnitril läßt sich durch Verstreckung und Wärmebehandlung beeinflussen (Abbildung 4). Die Problematik der Messung von Doppelbrechungen an trockengesponnenen Fasern — die normal verstreckte Faser ist trocken-, die beiden anderen sind naßgesponnen — ließ es ratsam erscheinen, zur Demonstration die Orientierung der Röntgenweitwinkel-Äquatorinterferenzen zu wählen. Bei Wärmebehandlungen, die, wie von Wallner und Riggert<sup>6</sup> beschrieben, bei hohen

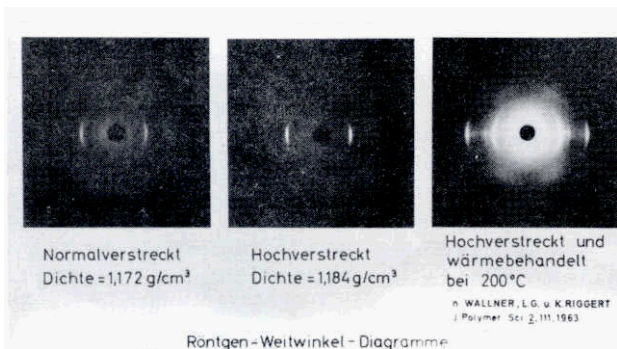


Abb. 4: Verschieden verstreckte und wärmebehandelte PACN-Fasern

Temperaturen (200°C) und über sehr lange Zeiten (> 2 Stunden) oder in Anwesenheit eines Lösungsmittels verstärkt durch periodische Verstreckung und Schrumpfung erfolgen, ergeben sich dann zusätzlich noch Verbesserungen der lateralen Ordnung, wie sie auf dem rechten Diagramm zu erkennen sind. Auch hierauf wird im Zusammenhang mit der Veränderung der Kristallinität später noch eingegangen.

Die Kristallinität der Fasern ist in dem vorhergehenden Abschnitt bereits häufig angesprochen worden. Das kann auch nicht anders sein, weil sie nur schwer von der Orientierung zu trennen ist. Uns steht eine ganze Reihe von Methoden zur Messung der Kristallinität zur Verfügung, von denen wohl die Bestimmung der Dichte und die Vermessung der Röntgeninterferenzen die gebräuchlichsten sind.

Die Wiedergabe der Dichten normal verstreckter und verschieden wärmebehandelter Polyäthylenterephthalaffaden (Abbildung 5) zeigt den Bereich, in dem

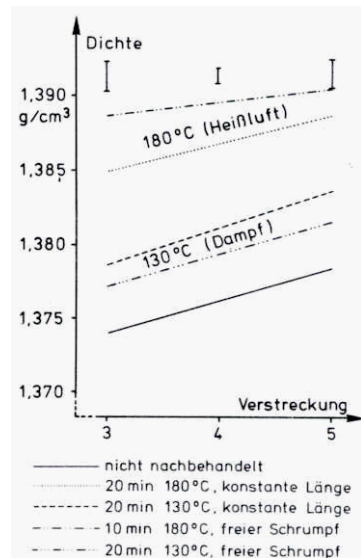


Abb. 5: Dichte von PAT-Faden

man sich üblicherweise aufhält. Es wird deutlich, daß die durch die Dichte beschriebene Kristallinität sowohl durch Verstreckung als auch durch Wärmebehandlung vergrößert wird. Die Grenzen des gesamten für verstreckte PAT-Fasern zur Verfügung stehenden Variationsbereiches der Kristallinität werden durch die Röntgenweitwinkeldiagramme einer Hochschrumpffaser einerseits und eines Reifenkords andererseits dargestellt (Abbildung 6).

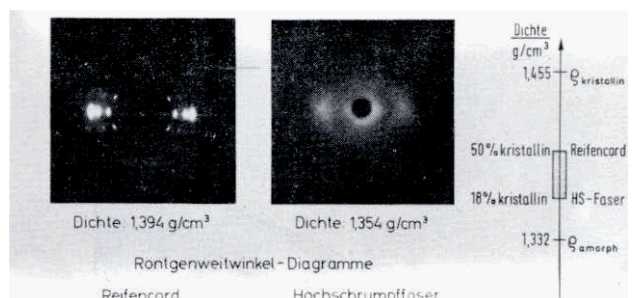


Abb. 6: Variationsbereich der Kristallinität verstreckter Polyäthylenterephthalatfasern

Bei Polyamid 6-Fäden sind die Veränderungen der Kristallinität wesentlicher komplexer. Es ist bekannt, daß Polyamid 6 in der  $\gamma$ - und in der  $\alpha$ -Kristallmodifikation kristallisieren kann (Abbildung 7).

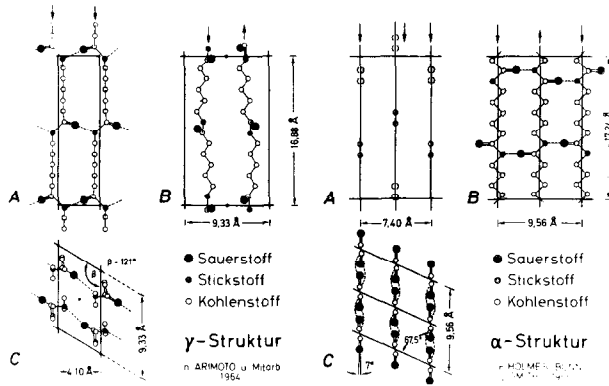


Abb. 7: Nylon 6-Strukturen

Die  $\gamma$ -Modifikation ist im Röntgenweitwinkeldiagramm anhand der Intensitäten der hexagonalen Äquatorinterferenz mit einem Netzebenenabstand von etwa 4,1 Å und der 002-Meridianinterferenz erkennbar. Die monokline Modifikation führt zu der bei Polyamid 6 gewohnten Doppelpeak-Äquatorinterferenz. Beim Spinnen entsteht im allgemeinen zunächst die  $\gamma$ -Struktur. Sie kann im verestreckten Faden in weitem Maße aufrechterhalten bleiben, dort jedoch durch eine einfache Dampfbehandlung sehr schnell in die  $\alpha$ -Struktur übergeführt werden (Abbildung 8).

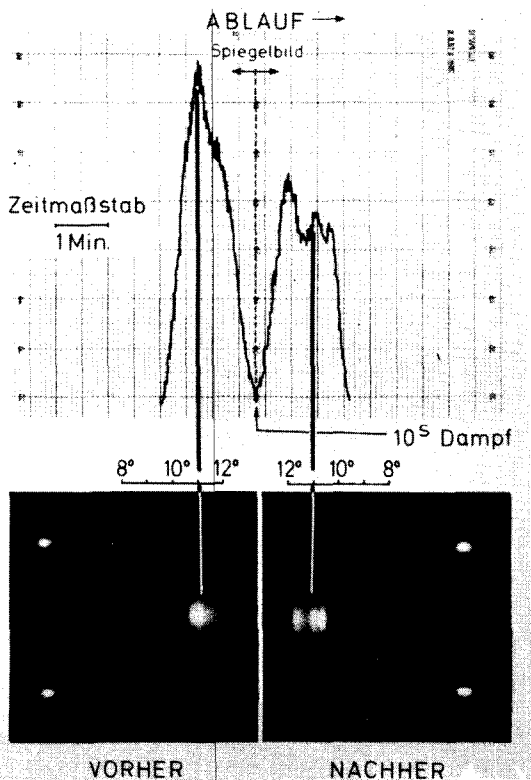


Abb. 8: Verestreckter Nylon 6-Faden (Dampfbehandlung)

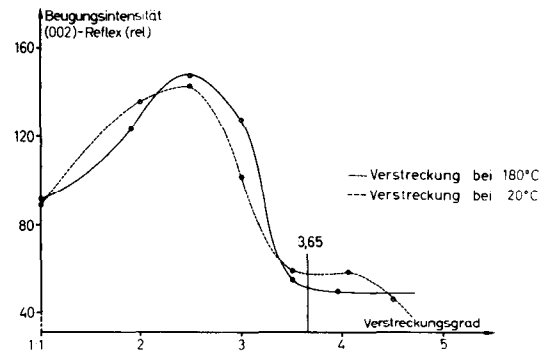


Abb. 9: Abhängigkeit der Intensität des (002)-Reflexes vom Verestreckungsgrad (nach Gojchmann)

Bei der Verestreckung von Polyamid 6-Fäden ändert sich die Intensität der 002-Interferenz im allgemeinen in charakteristischer Weise (Abbildung 9)<sup>9</sup>. Da diese Änderung mit der Änderung der Intensität der  $\gamma$ -Äquator-Interferenz annähernd parallel verläuft, liegt der Versuch nahe, durch Ermittlung eines Intensitätsverhältnisses

$$Q = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{020+200}}$$

der 002-Interferenz und der stärksten Äquatorinterferenz eine Maßzahl für den Anteil an  $\gamma$ -strukturierten Kristalliten zu gewinnen. Wir haben versucht, uns mit Hilfe der Ermittlung dieses „Q-Wertes“ Klarheit über Kristallinität und Verhalten verschieden strukturierter verestreckter Fäden bei Wärmebehandlung in Heißluft bzw. in Sattedampf zu verschaffen (Abbildung 10).

Ausgang	5 Min. Trockenhitze 185°C geschrumpt			5 Min. Sattedampf 135°C geschrumpt		
Q=0,05   0,84   0,41	0,04	0,89	0,65	0,0	0,14	0,0
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,137	1,132	1,133	1,143	1,134	1,140
Doppelbrechung 10 <sup>3</sup>	52	47	52	56	48	52

Abb. 10: Wärmebehandlung verestreckter Nylon 6-Fäden

Man erkennt an den Röntgendiagrammen und am „Q-Wert“ leicht, daß unabhängig vom Ausgangszustand die Sattedampfbehandlung nahezu quantitativ in die  $\alpha$ -Modifikation führt. Gleichzeitig fällt eine Änderung der Röntgenkleinwinkeldiagramme in Richtung auf ein typisches intensives 2-Punktendiagramm auf. Wir interpretieren diese Änderung als Anzeichen für die Schaffung einer Schichtstruktur mit annähernd senkrecht zur Faserachse liegenden „Platten“ — die Molekülachsen stehen annähernd senkrecht zur größeren Plattenebene und annähernd parallel zur Faserachse — und sehr großen Elektronendichtedifferenzen zwischen kristallinen und zwischenkristallinen Berei-

chen. Der starke Anstieg der Dichte geht offensichtlich ebenfalls parallel zur Umwandlung von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -strukturierte Anteile. Die sehr viel höhere Doppelbrechung der nun  $\alpha$ -strukturierten Fäden zeigt an, daß die  $\alpha$ -Kristallite anscheinend höher orientiert sind als die  $\gamma$ -Kristallite.

Eine Abschätzung des Kristallinitätsgrades dürfte in erster Näherung aus Dichte und Q-Wert möglich sein (Abbildung 11). Sie ergibt, angewandt auf verstreckte und wärmebehandelte Polyamid 6-Fäden, daß auch drastische Dichteerhöhungen mit nur geringfügigen Kristallinitätsgrad-Erhöhungen verbunden sein können, worauf auch vor kurzem von **Hirrichsen** hingewiesen wurde<sup>10</sup>.

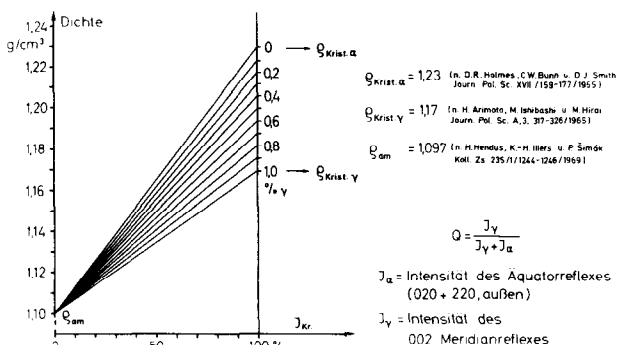


Abb. 11: Diagramm zur Abschätzung des Kristallinitätsindex von Nylon 6 aus der Dichte und dem Q-Wert

Wir erwarten nach praxisüblichen Erfahrungen nun, daß bei einem solchen Kristallinitätszuwachs entsprechende Abnahmen der Färbbarkeit eintreten. Gefunden wird im allgemeinen jedoch eine entsprechend der zunehmenden „Leere“ der zwischenkristallinen Bereiche zunehmende Farbstoffaufnahme. Es ist sicher ratsam, solche Struktur- und Eigenschaftsveränderungen in der Praxis zu beachten. Das gleiche gilt für die Änderungen der Kraft-Dehnungslinien, die in allen Fällen in charakteristischer Weise erfolgen (Abbildung 12).

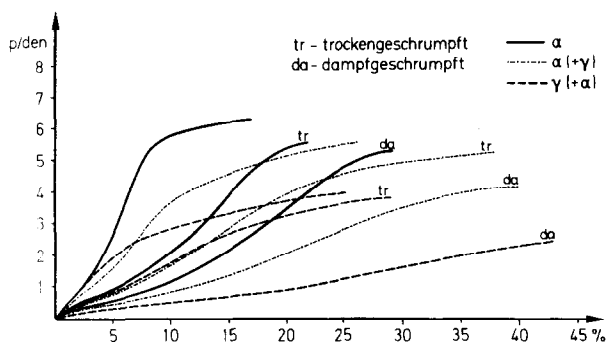


Abb. 12: KD-Linien nach Wärmebehandlung (Nylon 6-Fäden)

Man erkennt gut, daß rein  $\alpha$ -strukturierte und wie beschrieben in den zwischenkristallinen Bereichen „leere“ Fäden sehr kleine Anfangsmoduli der Kraft-Dehnungslinie aufweisen. Um den Komplex „Kristallinität von Polyamid 6-Fäden“ nicht unvollständig zu

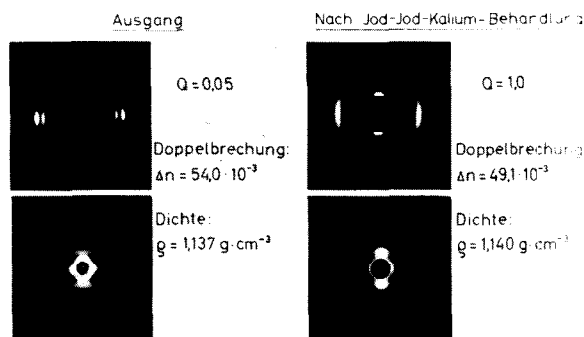


Abb. 13: Rückführung von  $\alpha$ - in  $\gamma$ -strukturierte kristalline Anteile (Nylon 6-Fäden)

lassen, sei — wie von **Arimoto**<sup>11</sup> gezeigt — angefügt, daß es durch Behandlung mit Jod-Jod-Kalium möglich ist,  $\alpha$ -strukturierte Fäden praktisch quantitativ in  $\gamma$ -strukturierte zurückzuwandeln (Abbildung 13). Bei einer erneuten Rückwandlung  $\gamma \rightarrow \alpha$  erwiesen sich verstreckte  $\gamma$ -Formen gegen Verstrecken und Heißfixieren stabil<sup>12</sup>.

Im Falle des Polyacrylnitrils ergeben sich deutlich Änderungen des parakristallinen Aufbaus erst bei Wärmebehandlungen sehr hoch verstreckter Fäden<sup>6</sup>, vor allem, wenn sie dabei — wie von den Autoren angegeben — periodisch gedehnt und geschrumpft werden (Abbildung 4). Man erkennt auch auf der Reproduktion des Röntgendiagramms noch an den Äquatorinterferenzen die deutliche Verbesserung der lateralen Ordnung. Eine Wärmebehandlung dieser Art hat im allgemeinen erhebliche Auswirkungen auf die Vergrößerung der Gleichmäßigkeit des strukturellen Aufbaus der Fasern und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften. Ein Beispiel für die Wirkung einer periodischen Verdehnung und Entlastung an einem Polyamid 6-Faden — Vergleichmäßigung der Längenverteilung der Kettensegmente in den zwischenkristallinen Bereichen und damit Erniedrigung des Anfangsmoduls und Erhöhung der größten Steigung der Kraft-Dehnungslinie durch Verbesserung des Aufbaus der kristallinen Bereiche — haben vor kurzem **Bonart** und **Schultze-Gebhardt**<sup>13</sup> gegeben.

Wir sind damit bereits zum überkristallinen Gefüge der Fasern gelangt. Es bleibt nachzutragen, in welcher Weise sich dieses Gefüge bei der einfachen Verstreckung und Wärmebehandlung von Polyäthylenterephthalatfäden verändert (Abbildung 14).

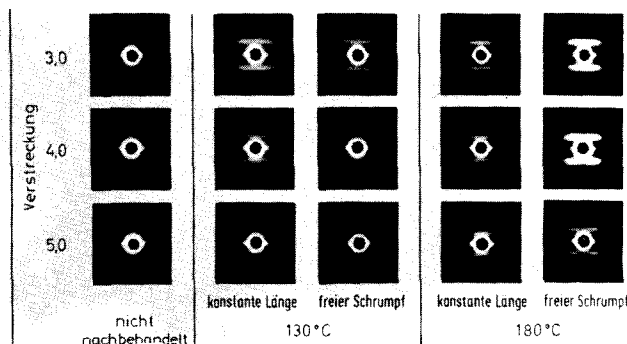


Abb. 14: Kleinwinkelreflexe von verstreckten und mit Wärme nachbehandelten PÄT-Fäden



Wir sehen, daß auch hier ein Schichtgitter vorhanden ist. Die Schichten werden durch Verstreckung orientiert<sup>3</sup>, wobei gleichzeitig die Elektronendichten der kristallinen und der zwischenkristallinen Bereiche sich immer mehr angleichen. Wärmebehandlungen verringern die Orientierung und vergrößern die Elektronendichtedifferenzen wieder. Ein um das 3- bis 4fache seiner Ausgangslänge verstrecker und danach bei Temperaturen bis 130°C mit geringem zugelassenen Schrumpf gedämpfter Faden — im Mittelteil von Abbildung 14 etwa zwischen den Zuständen Verstreckung 1:3, sowie Dämpfen mit konstanter Länge und Verstreckung 1:4 sowie Dämpfen mit freiem Schrumpf einzuordnen — kann nun beispielsweise einer Färbung unterworfen werden (Abbildung 15).

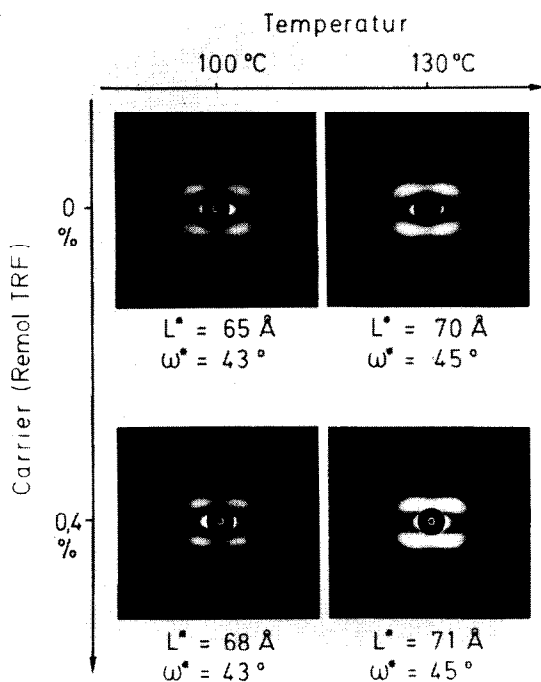
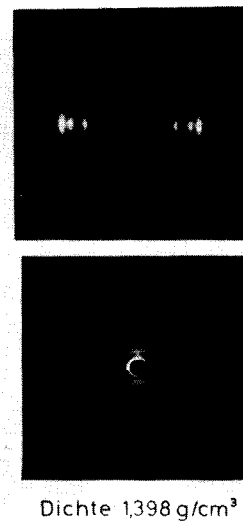


Abb. 15: Änderung der Kleinwinkelstruktur von PAT-Fäden durch Färbung

Wir sehen, daß bereits bei einer offenen carrierlosen Färbung deutlich eine weitere Veränderung der Schichtstruktur eintritt, die nur als Ergebnis einer Wärmebehandlung interpretiert werden kann. Die Veränderungen werden stärker bei der Erhöhung der Färbetemperatur und/oder bei Zusatz eines die Beweglichkeit der zwischenkristallinen Molekülsegmente bei einer gegebenen Temperatur erhöhenden Carriers. Auch das ist nicht anders als bei jeder Wärmebehandlung. Offenbar ist die weitere Ausbildung solcher Schichtstrukturen, wie sie hier während des Färbeprozesses erfolgt, auch beim teilkristallinen Polyester die Voraussetzung für dementsprechend steigende Diffusionskoeffizienten und Sättigungskonzentrationen, mit anderen Worten schnellere und tiefere Färbungen.

Hier erhebt sich nun gleich die Frage, ob es möglich ist, solche für die Färbung notwendige oder wünschenswerte Zustände schon vor der Färbung zu schaffen und damit die Aufnahme des Farbstoffes vom Beginn der Färbung an drastisch zu beschleunigen.

Das ist in der Tat der Fall, und zwar z.B. durch Wärmebehandlungen mit freiem Schrumpf, die über den üblichen Temperaturbereich der Ausrüstungsprozesse — etwa 80°C Dampf bis etwa 185°C Heißluft — hinausgehen und z.B. bei etwa 230°C stattfinden (Abbildung 16). Das Ergebnis ist dann eine hochkristalline und für Dispersionsfarbstoffe tief anfärbbare Faser, die ihre für den textilen Einsatz zu fordernden mechanisch-technologischen Eigenschaften durch ein anschließendes Wiederausziehen der durch den Schrumpf-Kristallisationsschritt des Herstellverfahrens geschaffenen Strukturzustände bei einer bezogen auf die Schrumpftemperatur niedrigeren Temperatur erhält<sup>14</sup>. Die Färbbarkeit bleibt dabei erhalten.



Röntgen-Weitwinkel- und -Kleinwinkel-Diagramm einer verstreckten hochkristallinen Polyäthylenterephthalat-Faser mit hoher Färbbarkeit für Dispersions-Farbstoffe

Abb. 16: Röntgendiagramme: PAT-Faser mit hoher Färbbarkeit

Nicht nur Variationen der Orientierungen und Elektronendichte-Differenzen im überkristallinen Gitter sondern auch Änderungen der Orientierung kleinerer kristalliner Einheiten können die Eigenschaften von Chemiefasern stark beeinflussen. So ist z. B. bei Polypropylen die Erholungsfähigkeit von Fasern und Fäden in erheblichem Maß durch Senkrechtstellung eines Teiles — bis etwa 25% — der kristallinen Bereiche (Abbildung 17) beeinflussbar. Solche gekreuzt

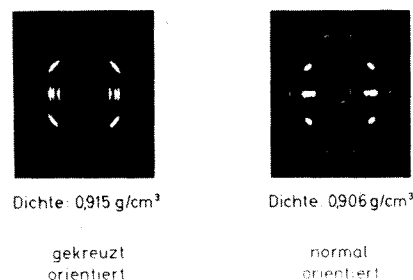


Abb. 17: Polypropylenfäden mit und ohne gekreuzte Orientierung

orientierte Fasern können in weiten Bereichen ihrer Kraft-Dehnungslinie fast voll elastisch sein. In diesem Fall ist die gekreuzte Orientierung — das sei hier eingefügt — zum Gegenstand eines Stoffanspruchs geworden<sup>15</sup>.

Wir meinen, daß der Terminus „Physikalische Modifizierung“ im Sinne der Fragestellung am Anfang dieses Referates durchaus zu Recht gebraucht wird, wenn er auf Strukturen oder Fasern angewandt wird, die, wie hier in wenigen Beispielen zu zeigen versucht wurde, durch systematisches Überschreiten der praxisüblichen thermischen und/oder mechanischen Parameter von Verstreck- oder Fixierprozessen erzeugt werden. Dabei ist es nicht immer einfach, Grenzen festzulegen und zu definieren, bis wohin nun ganz genau noch ein „praxisüblicher“ Prozeß oder eine „normale“ physikalische Struktur der Faser reicht. Diese Problematik besteht sowohl für das Herstellungs- als auch für das Weiterverarbeitungsverfahren und für die daraus resultierenden Faserzustände.

**Zur Kombination von chemischer und physikalischer Modifizierung:**

Bisher erstreckte sich die Thematik dieses Referates im wesentlichen auf die Prinzipien der Modifizierung und auf die aus der Modifizierung resultierenden Veränderungen der Fasereigenschaften. Es erscheint nun reizvoll, die Fragestellung erneut, jedoch von einer ganz anderen Seite — nämlich von den Eigenschaften der Garne oder schließlich der textilen Flächengebilde her — aufzuwerfen. Greift man aus der Vielzahl der textilen Aufgabenstellungen die Probleme

1. optische Reinheit — Pillen
2. Volumen der Garne, Gewebe oder Gewirke — Hochbausch, Kräuselung
3. Griff — Seidenähnlichkeit

heraus, dann trifft man bei einer Analyse der Probleme und ihrer schon realisierten oder zumindest möglichen Lösungen auf Chemiefasern der 2. oder der 3. Generation, die sowohl chemisch als auch physikalisch modifiziert sind.

Das allgemein bekannte Problem des Pillens ist so alt wie die Verarbeitung von Fasern zu Geweben oder Gewirken. Das gilt in besonderem Maße für die Polyesterfasern, die im „Normalzustand“ zu tüchtig waren. Als im Garn verankerte und den Pill auf dem Gewebe festhaltende Fasern überstanden sie einen Knick-Scheuerprozeß so gut, daß der bei anderen Faserarten nach geraumer Zeit eintretende Abriß der Pills ausblieb oder doch zumindest sehr verzögert wurde. Es kam also darauf an, die Knick-Scheuer-Beständigkeit zu senken (Abbildung 18). Über die Lösung dieses Problems ist von einer Reihe von Autoren<sup>16,17</sup> bereits berichtet worden.

Im Zusammenhang mit der hier zu behandelnden Problematik soll lediglich darauf hingewiesen werden, daß der erste Ansatz — die Senkung des Molekulargewichtes — auf den ersten Blick eine einfache chemische Modifizierung ist. Dieser Eingriff in die chemische Struktur hat aber wegen der damit verbundenen Erhöhung der Endgruppenkonzentration — die im Faserzustand im wesentlichen in den zwischenkristallinen Bereichen wirksam wird — erhebliche Konsequenzen für die physikalische Struktur der Fasern, besonders hinsichtlich der Färbbarkeit nach

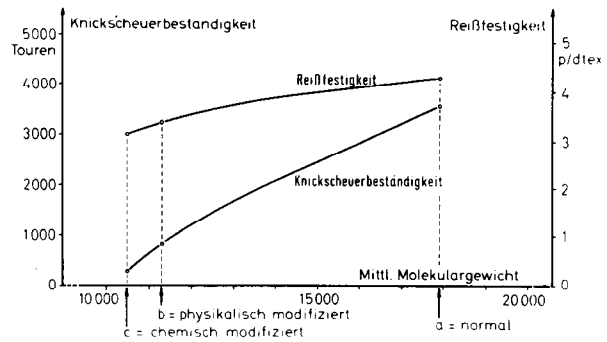


Abb. 18: Knickscheuerbeständigkeit und Reißfestigkeit von PÄT-Fasern verschiedener Molekulargewichte

Wärmebehandlungen. Daß auch das Knickscheuerverhalten solcher Fasern in erheblichem Maße durch die Orientierung und die Kristallinität beeinflusst wird, erkennt man leicht aus dem Ergebnis von Verstreckungen und nachfolgenden Wärmebehandlungen<sup>2</sup>.

Wegen dieser und weiterer Probleme ging man bald daran, diese Modifizierung chemisch zu erweitern, um so das physikalische Verhalten der Fasern besser beherrschen zu können. Einer der Wege führte z. B. über eine temporäre Vernetzung zu hoher Schmelzviskosität und besser kontrollierbarer Orientierung und Kristallisation, solange man diese braucht, und dann — nach Beseitigung der Vernetzung — erst zur gewohnten pillarmen oder pillfreien, jedoch sehr gut färbbaren Polyesterfaser. Solche Fasern kann man wohl schon zu den Chemiefasern der 3. Generation rechnen.

Die Gewinnung von Volumen durch die Verarbeitung von Hochbauschgarnen ist ebenfalls eine alte Aufgabenstellung. Voraussetzung dafür sind ausreichende Unterschiede der Schrumpfkkräfte und der aus ihnen resultierenden Schrumpfe mindestens zweier verschiedener im Garn gemischter Fasersorten bei der thermischen Auslösung des Bausches. Bei Polyacrylnitrilfasern ist das Problem der Herstellung einer höher schrumpfenden Faser durch Höherorientierung lösbar. Bei Polyäthylenterephthalat reicht das allein noch nicht aus, wenn auch die Flocke- oder Garnfärbbarkeit gefordert wird.

Es wurden aus diesem Grunde zusätzlich zu den üblichen physikalisch modifizierten Hochschrumpffasern — hohe Orientierung, Parakristallinität (siehe

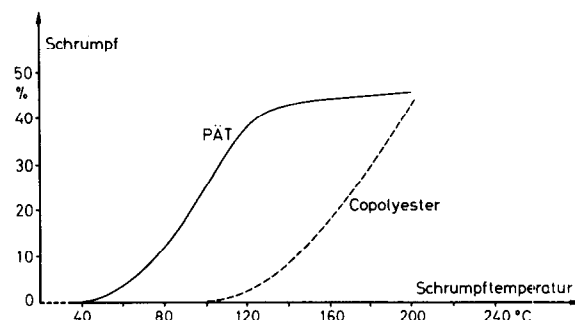


Abb. 19: Schrimpung von PÄT-Hochschrumpffasern bei Wärmebehandlung in Heißluft

Abbildung 6) — chemisch modifizierte Fasern entwickelt, die für den textilen Einsatz leistungsfähiger sind (Abbildung 19).

Tabelle 3: PÄT-Hochschrumpffasern

Type	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Doppelbrechung . 10 <sup>3</sup>	Titer dtex
PAT-Homopolymer	1,354	150	3,80
Copolyester	1,379	178	3,41

Über Einzelheiten zu diesen Entwicklungen wurde ebenfalls bereits mehrfach berichtet<sup>16-20</sup>. Es soll deshalb hier wiederum nur auf die Fragestellung dieses Referates eingegangen werden. Der Vergleich der Strukturdaten (Tabelle 3) solcher Fasern zeigt ähnliche Doppelbrechungen, jedoch unterschiedliche Dichten. Erst die Röntgenweitwinkeldiagramme dieser Fasern erklären aber die Schrumpfkurven. Die chemisch modifizierte Faser startet bei der Wärmebehandlung auf einem höheren Niveau der kristallinen Ordnung, ändert ihren Ordnungszustand dann jedoch erheblich langsamer als die nur physikalisch modifizierte Faser (Abbildung 20).

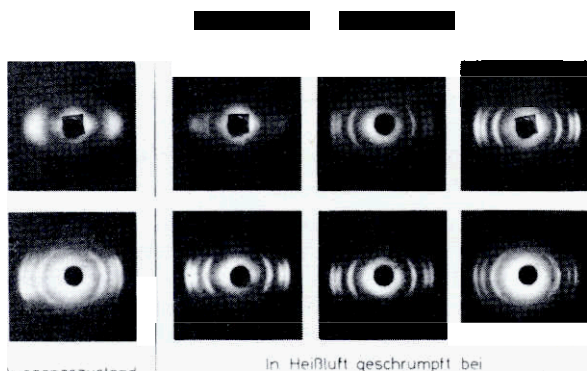
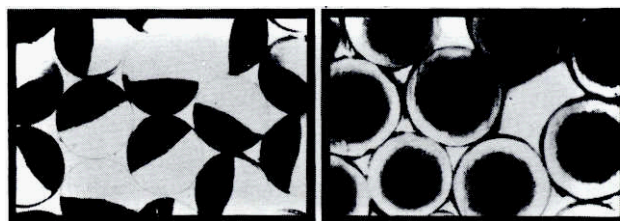


Abb. 20: Röntgenweitwinkeldiagramme von PÄT-Hochschrumpffasern

Auch diese Fasern, bei denen wieder chemische und physikalische Modifizierung kombiniert wurden, müßte man eigentlich als Chemiefasern der 3. Generation bezeichnen.

Das Volumen von Garnen oder textilen Flächengebilden läßt sich bekanntlich zum Teil auch durch die Krauselung der Fasern oder Fäden beeinflussen. Krauselungen verschiedener Art werden durch periodische Knickung in einer Stauchkammer oder mit einem Zahnrad oder mit Hilfe der Falschdrahttexturierung erzielt. Hier ergeben sich nun durch Bikomponentenfasern eine ganze Reihe neuer Möglichkeiten (Abbildung 21).

Das einfache Prinzip, die Krauselung durch unterschiedlichen Schrumpf beider Hälften oder Teile zu erhalten, läßt sich schon durch unterschiedliches Molekulargewicht und damit unterschiedliche Orientierung nach Spinnen und Strecken in die Praxis umsetzen. Höhere Anforderungen an die Beständigkeit der Krauselung gegen mechanische Beanspruchungen — z. B. Dehnung — der Faser veranlassen



Seite an Seite Mantel-Kern

Abb. 21: Bikomponentenfasern

in vielen Fällen, mit chemisch verschiedenen Teilen der Bikomponentenfaser zu arbeiten. Entscheidend für den Erfolg solcher Entwicklungen wird dann neben der selbstverständlich erforderlichen guten Haftung beider Teile aneinander und der Steuerung ihrer Orientierung ganz besonders die Kontrolle des kristallinen Aufbaus und hier gerade des Aufbaus der zwischenkristallinen Schichten. Hier war neben der Bereitstellung der chemischen Grundkörper bisher schon erhebliche Arbeit zur Beibringung der physikalischen Grundlagen erforderlich. Man darf sicher sagen, daß die Möglichkeiten, die Bikomponentenfasern in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften bieten können, heute noch lange nicht ausgeschöpft sind.

Auch zum Komplex „Veränderung des Griffes“, der sich nur schwer vom Komplex „Volumen“ trennen läßt, hat es schon interessante Ansätze gegeben, die sowohl chemische als auch physikalische — ja sogar medizinische — Aspekte enthalten. Ausschlaggebend für Signale, wie z. B. „trocken, kühl oder hart“, die von den Nerven an das Gehirn weitergegeben werden, sind anscheinend besonders die Eigenschaften von Fasern oder Fäden, die an der Oberfläche der Garne liegen. Die Feinheit dieser Kapillaren, ihre Biegesteifigkeit, ihr Dehnungswiderstand bei Längsbeanspruchungen, ihr Profil, ihre Oberflächenbeschaffenheit und damit die Faser-Faser-Reibung, die sich bis zum „Slip- and Stick-Effect“ erstrecken kann, sind nur einige wenige der Variablen mit denen heute gearbeitet wird, um den gewünschten Griff zu erzielen. Basis solcher Entwicklungen ist im allgemeinen wieder der Schrumpfunterschied geeigneter Einzel-faserarten im Garn, der vor allem das Volumen des Garns und die Anordnung der Kapillaren nach der Auslösung des Bausches regelt. Der chemische Aufbau der Kapillaren hat dann für den Griff der Fertig-artikel nicht mehr die große und ganz spezifische Bedeutung, die man ihm hier und dort noch manchmal zubilligt.

Zusammenfassung:

Die chemische Modifizierung einer Faser greift in den meisten Fällen tief in ihre physikalische Struktur ein und erreicht ihre Wirkungen im allgemeinen erst durch die Veränderungen der physikalischen Struktur. Ausnahmen hiervon bilden in erster Näherung wohl vor allem die zur Schaffung von Affinitäten für ionische Farbstoffe vorgenommenen Endgruppenmodifizierungen. Eine über den Rahmen der üblichen Strukturveränderungen hinausgehende physikalische Modifizierung erfordert den Eingriff von außen, z. B. die Variationen der Ver-

fahrensparameter Temperatur, Verstreckung oder Schrumpfung. Bei einem großen Teil der heute in der Praxis anzutreffenden modifizierten Chemiefasern werden beide Prinzipien der Modifizierung angewandt. Es erscheint nicht gewagt, vorherzusagen, daß dieses Vorgehen — und das mehr und mehr dort, wo es schon möglich ist, mit bekannten Bausteinen nach dem Baukastenprinzip — in Zukunft häufiger praktiziert werden wird. Dabei werden sich dann die Modifizierungen möglicherweise auf solche Fragestellungen, wie die im vorhergehenden Abschnitt angesprochenen, erstrecken. Durch Kombination aller geeigneten Prinzipien werden erst die immer anspruchsvolleren Eigenschaftsprofile erreicht werden können, die Spinner, Weber, Wirker und Veredler heute und besonders in Zukunft benötigen werden.

Das „oder“ in der Fragestellung des Themas ist also in diesem Sinne sicher besser durch ein „und“ zu ersetzen und das Fragezeichen ist dementsprechend zu streichen.

Meinen Hoehster Kollegen, Dipl.-Chem. Behrenbruch und Dr. Heuse, die einen großen Teil der in diesem Bericht erwähnten Untersuchungen durchgeführt haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

#### Literatur:

- 1) J. H. Dumbleton, T. Murayama, J. P. Bell; *Kolloid-Z.* 228, 54—58 (1968)
- 2) H. Berg; *Chemiefasern* 3, 215—222 (1972)
- 3) E. Liska; Vortrag auf dem 9. Kongreß der IFTCCV Juni 1972 in München; *Chemiefasern*, im Druck
- 4) W. Pechhold, E. Liska und A. Baumgärtner; *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250, 1017 (1972)  
A. Baumgärtner, S. Blasenbrey, W. Dollhopf, E. Liska und W. Pechhold; *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250, 1026 (1972)  
W. Pechhold, M. E. T. Hauber und E. Liska; *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, selbes Heft
- 5) E. Liska; Vortrag auf der Tagung des DPG-Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“, März 1973 in Münster
- 6) L. G. Wallner und K. Riggert; *J. Pol. Sci., B, I*, 111—114 (1963)
- 7) D. R. Holmes, C. W. Bunn und D. J. Smith; *J. Pol. Sci. XVII*, 159—177 (1955)
- 8) H. Arimoto, M. Ishibashi und M. Hirai; *J. Pol. Sci. A, 3*, 317—326 (1965)
- 9) A. S. Gojchmann, M. P. Nosov und Ju. P. Tretjakov; *Sowj. Beitr. z. Faserforsch. Textiltechn.* 4, 171—177 (1966)
- 10) G. Hinrichsen; *Kolloid-Z.* 250, 1162—1173 (1972)
- 11) H. Arimoto; *J. Pol. Sci., A, 2*, 2283—2295 (1964)
- 12) H. Arimoto; *Chem. High Polymers*, Tokyo 19, 212—218 (1962)
- 13) R. Bonart und F. Schultze-Gebhardt; *Angew. Makromol. Chem.* 22, 41—86 (1972)
- 14) H. Kurzke und H. Sattler; *Wandel in der chemischen Technik (Farbwerke Hoechst AG)*, 352—355 (1963)  
DBP 1,248.855
- 15) USP 3,256.258, DOS 1,435.621
- 16) J. Thimm; *Melliand Textilber.* 51, 177—182 (1970)
- 17) F. Jakob; *Chemiefasern* 5, 388—396 (1972)
- 18) W. Albrecht; *Chemiefasern* 10, 746—751 (1968)
- 19) H. Hähne; *Text. Ind.* 72, 57—59 (1970)
- 20) S. Gernhardt, S. Hoffrichter und W. Schmidt; *D. Textiltechn.* 20, 515—519, 559—562, 585—589 (1970)

#### Diskussion

**Albrecht:** Herr Dr. Berg, ich möchte Ihnen dafür danken, daß Sie uns den physikalischen Aspekt der Modifizierung nahegebracht haben. Dies ist doch für die Arbeit, die vor uns liegt, ein ganz wichtiger Ansatzpunkt, weil sich auf diesem Gebiet die Entwicklungen von der zweiten zur dritten Generation abspielen werden.

Sie hatten über die Hydrophilie gesprochen und dabei bemerkt, daß es darauf ankäme, daß die Diffusion die aktiven Substanzen an die Oberfläche bringen muß, weil sie dort gebraucht werden. Meinen Sie nun — und damit möchte ich an einen Problemkreis, der heute vormittag schon diskutiert wurde, anschließen —, daß man Hydrophilie allein, unabhängig von der Quellung, behandeln kann?

**Berg:** Das glaube ich nicht. Sie haben sicher solche aktiven hydrophilen Bestandteile, die in der Lage sind, Wasser zu binden, nicht nur an der Oberfläche, sondern es liegt ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen vor. Wenn Sie nun dafür sorgen, daß das Wasser wandern kann, so bewirken Sie damit auch eine Wechselwirkung mit dem Faserpolymeren, was eine Quellung oder auch Entquellung im Inneren mit sich bringt. Möglicherweise in sehr begrenztem Maße, aber es werden Quellungsvorgänge eintreten. Ich glaube nicht, daß man Hydrophilie und Quellung ganz voneinander trennen kann.

**Wilsing:** Bei der Sattdampfbehandlung von Polyamid 6 sprachen Sie davon, daß eine starke Disproportionierung der amorphen wie der kristallinen Bereiche, verbunden mit einer starken Dichteerhöhung, stattfindet. Sie vertraten dann die Meinung, daß diese Zunahme allerdings nur scheinbar ist, da keine tatsächliche Zunahme des kristallinen Anteils erfolgt. Sie nehmen dann doch an, daß bei der Dichtebestimmung ein Eindiffundieren des Dichtebestimmungsmittels in die Faser erfolgt. Sind nun die Löcher, die in den amorphen Teilen entstehen und die auch die Anfärbbarkeit erhöhen, optisch in einer Größenordnung, daß sie auch mittels Lichtstreuung sichtbar gemacht werden können? Oder welche Dimensionen hat man hier anzunehmen?

**Berg:** Das sind Dimensionen in der Größe von 5 bis 10 Å. Lichtoptisch haben wir damit kaum eine Chance, sie zu sehen. Erst wenn man mit der Temperatur der Wärmebehandlung höher hinaufgeht, also zu einem Zweipunkt-Röntgenkleinwinkeldiagramm übergeht, erhält man eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung, die uns anzeigt, daß Hohlräume in der Größe von mehr als 30 Å bis 100 Å, vorhanden sind. Selbstverständlich kann man so große Hohlräume auch im Dunkelfeld im Licht- und im Elektronenmikroskop sehen.

**Harms:** Sie haben auf die Wichtigkeit des Umwandlungspunktes zweiter Ordnung hingewiesen. Die Wichtigkeit dieses Faktors ist wohl kaum zu überschätzen, da er nicht nur für die Wascheigenschaften, sondern auch für die färberischen, sowie für eine Reihe anderer Eigenschaften von Bedeutung ist. Können Sie noch etwas ausführlicher auf die Möglichkeiten eingehen, diese Temperatur zu beeinflussen? Alle im Handel befindlichen synthetischen Fasern haben eine relativ niedrige Glasatemperatur mit den daraus resultierenden negativen Eigenschaften. Der Glasatemwandlungspunkt der zellulosischen Fasern liegt höher. Welche allgemeinen oder — Ihrem Thema entsprechend — physikalischen Möglichkeiten gibt es?

**Berg:** Die einfachste Möglichkeit, die Glasatemperatur physikalisch zu erhöhen, ist die, die Faser hoch zu verstrecken, das heißt hoch zu orientieren, und dafür zu sorgen, daß die Faser nicht schrumpfen kann. Dies ist natürlich hinsichtlich nachfolgender Wärmebehandlungen, zum Beispiel des Färbens, denn jedes Färbens ist ja eine Wärmebehandlung, ein Paradoxon. In dem Moment, wo man ein System so hoch orientiert hat und die Beweglichkeit im nichtkristallinen Teil so stark herabgesetzt hat, wie man es braucht, um eine hohe Glasatemperatur zu erhalten — das geht weit über 100° C beim Polyäthylenterephthalat hinaus —, in dem Augenblick erhält man, wenn man jetzt das System festhält und damit dafür sorgt, daß es nicht wieder desorientiert werden kann, keine Färbbarkeit mehr.

Man kann über diesen Weg entweder eine hohe Formbeständigkeit — z. B. durch Einwirkung von hohen Spannungen — erzielen oder z. B. durch Zulassen von Schrumpf — eine gute Färbbarkeit. Das gilt aber ganz analog auch für den chemischen Ansatz. Dieser Ansatz ist ja im Hause DuPont mit dem PACM-12-Polyamid gemacht worden, wobei eine wunderschöne Glastemperatur über 100° C erzielt wurde, das heißt Formstabilität im kochenden Medium, aber Schwierigkeiten bei der Färbung. Hier besteht, wenn man beides haben will, ein Widerspruch in sich.

**Harms:** Das heißt also, die zellulosischen Fasern sind von keiner der derzeit im Handel befindlichen oder neuentwickelten synthetischen Fasern in dieser Beziehung erreicht worden.

**Berg:** So ist es. Einen Nachteil allerdings haben die zellulosischen Fasern, nämlich, daß sie nicht aus der Schmelze versponnen werden können. Dies hängt aber auch mit dem Problemkreis, den wir hier diskutieren, zusammen. Ansonsten stimme ich Ihnen aber ganz zu.

Selbstverständlich können Sie Verstärkungen einführen, Biegsamkeiten herabsetzen und starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen herstellen. Sie können ein Molekül so konstruieren, daß der Molekülverband hohe Glastemperaturen besitzt, Sie müssen aber schließlich doch die Summe aller Eigenschaften betrachten.

**Harms:** Was ist die Ursache für diesen Unterschied zwischen der Zellulose einerseits und allen übrigen Fasern?

**Berg:** Das ist eine für mich nicht leicht zu beantwortende Frage, und ich wage nicht, sie hier eindeutig zu beantworten, weil ich dazu zu wenig von der Zellulose verstehe. In normalen Zellulosefasern liegen doch wohl einerseits sehr stark desorientierte Systeme vor und damit jede Chance, molekulare Beweglichkeiten zu erhalten. Andererseits muß man sich aber fragen, was eine Desorientierung bei einem so steifen Molekül noch helfen kann. Die Rolle, die in diesem Zusammenhang das Wasser spielt — und es sind ja Wasserstoffbrücken, die den Molekülzusammenhalt herstellen —, müßte man sich genau ansehen.

**Reichstädter:** Welcher Anteil von physikalischen Modifikationen sollte Ihrer Meinung nach in den Händen der Synthesefasererzeuger und welcher Anteil in den Händen der Faserhersteller liegen?

**Berg:** Diese Frage kann ich Ihnen mit bestem Willen nicht beantworten. Das hängt davon ab, welche Eigenschaften der Fasererzeuger herstellen und zu welchem Preis er sie anbieten will. Ist man z. B. nur am Schrumpf in bestimmten Temperaturbereichen interessiert, dann kommt man mit relativ einfacher Physik durch, die allerdings beim Erzeuger angewandt werden muß. Ist man dagegen an einer verbesserten Färbbarkeit interessiert, dann kann man je nach den Kosten, die man aufwenden will, entweder ebenfalls mit der Physik allein — und das sowohl beim Faserhersteller als auch beim Verarbeiter — oder mit Kombinationen von Physik und Chemie arbeiten. Man kann Ihre Frage wohl nicht allgemein beantworten. Wenn auch der physikalische Zustand der Fasern sich im allgemeinen bei der Verarbeitung und der Veredlung noch ändert, so dürfte doch der größere Anteil der reinen physikalischen Modifikationen beim Faserhersteller liegen. Eigenschaftsbild, spezielle Forderungen und Preis werden letzten Endes dieses Verhältnis regeln.

**Knopp:** Darf ich auf die Umwandlung der Nylon 6-Faser von der  $\gamma$ -Struktur in die  $\alpha$ -Struktur und wieder zurück, noch einmal zurückkommen? Arimoto hat ja gezeigt, daß in  $KJ_3$  eine Umwandlung in die  $\gamma$ -Struktur erfolgt, er gibt allerdings, so weit ich mich erinnere, nicht an, nach welchem Mechanismus dies vor sich gehen soll. Welche Vorgänge laufen Ihrer Meinung nach dabei ab? Meiner Meinung nach ist es so, daß in der  $\gamma$ -Struktur die Ketten gleichsinnig laufen, während in der  $\alpha$ -Struktur die Ketten gegensinnig verlaufen. Es tritt nun nicht nur ein Umklappen der Wasserstoffbrücken ein, sondern auch eine Richtungsänderung der Kette in der Elementarzelle.

**Berg:** Eine zwanglose Interpretation der Richtungsänderung der Kette in der Elementarzelle läßt sich an Bild 9 dieses Vortrages durchführen. In der  $\gamma$ -Struktur verlaufen in der Tat die Ketten, die in den b-c-Ebenen der Elementarzellen durch H-Brücken aneinander gebunden sind, jeweils gleichsinnig. Die in Richtung der a-Achse

nächstfolgende zur b-Achse parallele Schicht verläuft in sich wiederum gleichsinnig, bezogen auf die erste Schicht insgesamt jedoch gegensinnig, usw. Wir interpretieren dies anhand eines Faltmodells mit einer schichtweisen Faltung zahlreicher Ketten um die b-Achse der Elementarzelle bei der Kristallisation. Wenn nun in diesem Faltmodell durch Einwirkung von Temperatur und Wasser die H-Brücken in die Richtung der a-Achse umklappen, dann entstehen die aus jeweils einer gefalteten Kette bestehenden Rostebenen der  $\alpha$ -Modifikation, in denen in a-Richtung benachbarte Ketten gegensinnig verlaufen.

Wenn dieses Modell richtig ist, dann wird das Verhalten bei der Verstärkung — ich verweise z. B. auf Bild 11 dieses Vortrages — sicher davon abhängen, ob man etwa diese gefaltete  $\gamma$ -Struktur dabei entfaltet, oder ob man — das andere Extrem — vorher die Umwandlung in  $\alpha$  vorgenommen hat und bei der Verstärkung in sich gefaltete  $\alpha$ -Rostebenen transportiert. Auch der Rückwandlungsprozeß nach Arimoto wird aber sicher davon abhängen, in welchem Zustand — noch gefaltet oder nicht mehr gefaltet — man vorher die  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung vorgenommen hat.

**Knopp:** Und welche Funktion übt hier das  $KJ_3$  aus? Auf welche Weise wird diese Rückformierung durch das Mittel, mit dem man arbeitet, ausgelöst?

**Berg:** Wir haben diese Rückwandlung durchgeführt, die Fäden, die ich Ihnen gezeigt habe, sind nach den Angaben von Arimoto aus normal verstreckten, praktisch reinen  $\alpha$ -Fäden erzeugt worden. Wir haben uns überzeugt, daß das Prinzip funktioniert, aber welche Wechselwirkung dazu führt, daß die Wasserstoffbrücke wieder zurückklappt, kann ich Ihnen leider nicht sagen.

**Albrecht:** Sie hatten ausgeführt, daß die Verstärkungs-Schrumpfrelation eigentlich auch eine Basisrelation ist und daß man davon immer ausgehen könnte. Wenn ich nun den Glasumwandlungspunkt durch organische Lösungsmittel beeinflusse, muß ich da unter Umständen davon ausgehen, daß die Verstärkungs-Schrumpfrelation nicht mehr stimmt?

**Berg:** Das ist völlig richtig, die Verstärkungs-Schrumpfrelation gilt nur, wenn Sie unter üblichen Bedingungen verstrecken. Wenn Sie aber den Glasumwandlungspunkt zu weit überschreiten und die Beweglichkeit zu stark erhöhen, oder wenn Sie durch ein Quellmittel oder einen Weichmacher dafür sorgen, daß die Orientierung zurückbleibt, dann beschreibt die Größe des Verstärkungsverhältnisses nicht mehr als das reine Maschinenverstärkungsverhältnis. Sie können schließlich plastifizieren und den Faserdurchmesser stark verkleinern, ohne daß dabei orientiert wird. Sie müssen eigentlich von der Orientierungs-Schrumpfrelation ausgehen.

**Albrecht:** Darf ich dann einen Schritt weitergehen und sagen, daß alle Lösungsmittel, vom Wasser angefangen bis zum Perchloräthylen, praktisch Energieträger sind und als Energieträger den Glasumwandlungspunkt beeinflussen?

**Berg:** Das ist richtig. Das ist die Wechselwirkung zwischen allen Polymeren, Carriern, Quellmitteln bzw. Lösungsmitteln usw. Herr Lindner (W. L. Lindner: „Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalat-Fasern“; Dissertation TH. Aachen 1972) hat sich ja mit diesem Thema sehr eingehend beschäftigt.

**Baron:** Sie haben Bikomponentenfasern in Zusammenhang mit Reifenkord und dem Flat-spotting-Problem erwähnt. Dabei erwähnten Sie eine Faser, die aus 70% Polyester und 30% Polyamid bestünde. Habe ich das richtig verstanden?

**Berg:** Das ist eine Entwicklung von Allied Chemical Corp., die als Reifenkord unter der Bezeichnung EF 121 und als Textilfaser unter dem Namen Source bekannt ist.

**Baron:** Welche Vorteile bringt dieser, sozusagen mit 30% Polyamid modifizierte Polyesterkord gegenüber einem reinen Polyesterkord?

**Berg:** Dieser Reifenkord bringt keine Vorteile.

**Albrecht:** Sie haben dabei von einer reinen Eigenschaftsmischung gesprochen. Zeigt nun diese Eigenschaftsmischung ein lineares Verhalten, das heißt, wenn ich sozusagen von 0% Polyamid und 100% Polyäthylenterephthalat ausgehe und mische, erhalte ich dann eine Gerade im Zweistoffdiagramm oder nicht?

**Berg:** Nach den Veröffentlichungen von Kollegen von Allied Chemical Corp. werden die Eigenschaften linear superponiert.

**Heidemann:** Sie sagten, daß beim freien Schrumpfen des Materials bei 230°C die Anfärbbarkeit wesentlich erhöht wird. Das ist doch allgemein bekannt. Daß die Reißdehnung um so vieles ansteigt, erscheint mir nicht so kritisch wie die Tatsache, daß doch vor allem die mechanische Empfindlichkeit des Materials zunimmt, das heißt, daß es sehr leicht möglich ist, kalt zu überdehnen. Stimmen Sie nun auch zu, daß dieses Phänomen das kritischste ist?

**Berg:** Das Kritischste, das uns von seiten unserer Kunden, der Spinner und Weber, vorgehalten wird, ist in solchen Fällen, daß der Anfangsmodul der KD-Linie abnimmt und der lange Schrumpfsattel und damit die große Reißdehnung auch stört. Schon bei den kleinen Kräften von 0,8 bis 0,9 p/dtex überschreitet man den ersten „Fließpunkt“ und kommt dann in ein Gebiet, wo bleibende Verformungen nach Verdehnungen auftreten, und das möchte man vermeiden; deshalb war für uns das Wiederausziehen notwendig.

**Heidemann:** Wenn man mit der Temperatur nur noch 10°C höher geht, bekommt man eine vollständige Umkristallisation des Materials, und es ist mechanisch so empfindlich, daß man es direkt zerkrümeln kann, hier dürfte auch ein kritischer Punkt liegen.

**Berg:** Ja, wenn Sie so hoch mit der Temperatur gehen, dann ist das richtig. Ich glaube ich hatte unterstrichen, daß man sehr aufpassen muß, daß man die dynamischen Tüchtigkeiten und die mechanischen Eigenschaften, die man beibehalten will, nicht einbüßt. Aus diesem Grund sind bei uns ja die Temperaturbereiche von den Herrn Dr. Kurzke und Dr. Sattler auf sehr exakte Weise begrenzt worden.

**Lückert:** Wenn ich richtig verstanden habe, erreicht man durch die Behandlung mit Heißluft die  $\gamma$ -Struktur bei Nylon 6 und bei der Behandlung mit Sattedampf die  $\alpha$ -Struktur. Ist das richtig?

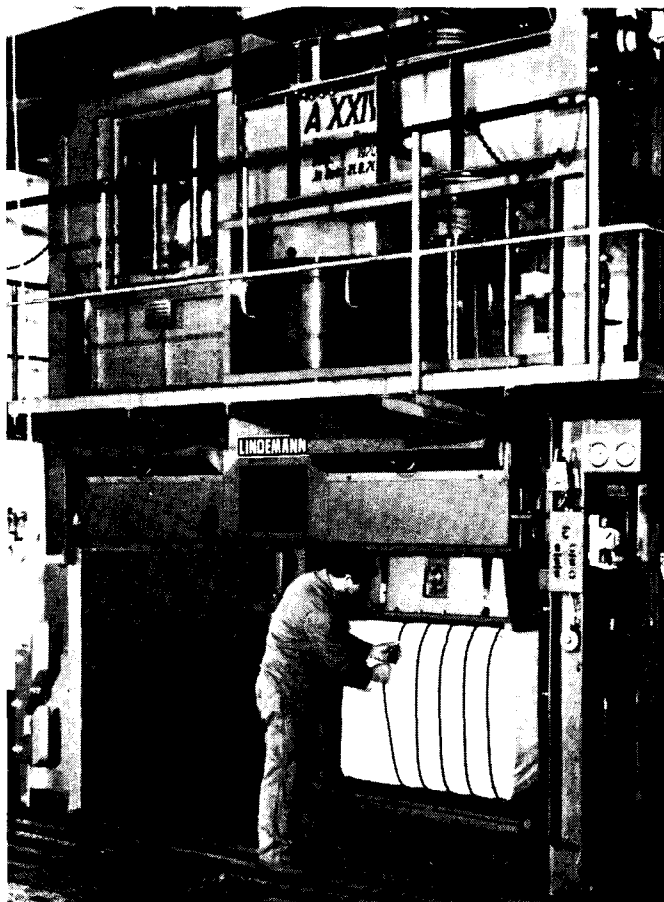
**Berg:** Man behält bei der Heißluftbehandlung im wesentlichen die Struktur, die man bereits im Faden erzeugt hat. Wenn man also beim Spinnen und Strecken im Faden eine  $\alpha$ -Struktur erzeugt hat, dann wird man diese beibehalten, nur beim Sattedampfbehandeln geht alles, was vorher noch in  $\gamma$  vorlag, in  $\alpha$  über.

**Lückert:** Es gibt ja zahlreiche Publikationen, die sich mit der Bestimmung des Fixiergrades, beispielsweise über die Bestimmung der Löslichkeit in Schwefelsäure, beschäftigen. Dabei weist die mit Sattedampf fixierte Faser die längste Lösezeit auf. Wovon ist das abhängig, wenn die Kristallinität nicht zunimmt? Ist das allein davon abhängig, daß nun die  $\alpha$ -Struktur vorliegt?

**Berg:** Dieser Effekt ist sicher nicht allein vom  $\gamma$   $\alpha$ -Verhältnis abhängig. Die  $\alpha$ -Struktur ist schwerer löslich, wenn man aber  $\alpha$  durch eine Sattedampf-Schrumpfbehandlung erzeugt hat, kommt man mit dem Lösungsmittel leichter zwischen die  $\alpha$ -Anteile hinein; das allein wird es also nicht sein. Die Polyamidfaser neigt, wenn man nicht sehr sorgfältige Vorkehrungen trifft, um das zu verhindern, zu einem ausgeprägten Strukturgefälle von außen nach innen, und ich glaube, daß dieses Strukturgefälle zusätzlich zur kristallinen Modifikation für die schwerere Löslichkeit verantwortlich ist.

**Albrecht:** Ich möchte abschließend Herrn Dr. Berg dafür danken, daß er uns für die Zusammenschau von chemischer und physikalischer Modifizierung von Fasern aufgeschlossener Vorträge hat, sodaß wir nun das Oder im Titel seines Vortrages in ein Und verwandeln und das Fragezeichen weglassen können.

## Mit dieser Oberdruckpresse erzielen Sie erstklassige Preßergebnisse



Ballenpresse BUNIC 10

LINDEMANN Ballenpressen stellen im 24-Stunden-Betrieb Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit unter Beweis. Die Materialzufuhr in die Presse erfolgt durch einen mechanischen Gabelspeiser. Der Antrieb durch selbstregelnde Axialkolben-Hochdruckpumpen hat sich in der Praxis bewährt. Das LINDEMANN Ballenpressen-Programm ist nach Größe und Leistung gestaffelt. Unser Prospekt informiert Sie ausführlich.



# LINDEMANN

LINDEMANN KG – HYDR. PRESSEN – DÜSSELDORF  
Erkrather Str. 401, Postf. 5229, Tel.: (02 11) 2 10 51, Telex: 08 581 318

## Herstellung und Eigenschaften aromatisch-heterocyclischer Polyamidfasern

Dr. B. von Falkai,  
 unter Mitarbeit von Dr. G. Blankenstein,  
 Dr. G. Hentze, Dr. H. E. Künzel, Dr. P. Kleinschmidt,  
 Dr. G. Nischk und Dr. G. D. Wolf  
 Bayer AG Leverkusen und Dormagen

Auf der Basis von Heterocyclen enthaltenden Diaminen und aromatischen Dicarbonsäuren konnte in verschiedenen Forschungsstätten eine interessante Klasse von aromatischen Polyamiden entwickelt werden. Eigene Arbeiten auf diesem Gebiet führten zu einer Vielzahl von neuen, Heterocyclen enthaltenden Polyamiden, von denen sich das aus 3-Aminophenyl-7-amino-chinazolin-2,4-dion und Isophthalsäuredichlorid durch einige hervorragende Gebrauchseigenschaften besonders ausgezeichnet hat. Die Synthese des Diamins, die Polykondensation sowie die Herstellung der Fäden werden beschrieben, physikalische und fasertechnologische Eigenschaften erörtert. Das färbische Verhalten mit seiner Problematik sowie Wege zur Erzielung befriedigender Anfärbungen kommen zur Sprache. Besonders wird auf die hohe Hydrophilie, gute Temperaturbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit eingegangen. Bedingt durch das interessante Eigenschaftsbild werden Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

A number of research centres were successful in developing an interesting class of aromatic polyamides on the basis of diamines and aromatic dicarboxylic acids containing heterocyclic compounds. Our own work in this field produced a variety of new polyamides containing heterocyclic compounds, of which the one consisting of 3-amino-phenyl-7-amino-quinazoline-2,4-dione and isophthalic acid dichloride is distinguished by some particularly good performance characteristics. The synthesis of the diamine, the polycondensation, and filament production are described, and physical and fibre technological properties discussed. Dyeing behaviour and the problems involved in this respect, and procedures for obtaining satisfactory dyeings are described. Special emphasis is placed on the outstanding hydrophilic properties, good temperature resistance and flame retardance. On the basis of this interesting property pattern, possibilities of application are discussed.

### Einleitung

In den fünfziger Jahren, als die Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- und Zelluloseregeneratfäden ihre marktbeherrschenden Positionen aufgebaut hatten, wurden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten verstärkt, um einmal die Gebrauchstüchtigkeit dieser „Großen Vier“ zu verbessern, aber auch um Fäden auf chemisch neuer oder modifizierter Polymerbasis mit gewünschten speziellen Eigenschaften, wie erhöhte thermische Beständigkeit, größere Steifigkeit, bessere Dimensionsstabilität, Schwerbrennbarkeit u. a. m., herzustellen. Diese Arbeiten, die in der chemischen Industrie und auch an Hochschulen und Forschungsinstituten durchgeführt wurden, schufen einmal die Basis für die Fäden der zweiten Generation, zum anderen gingen daraus neue Produkte hervor, die auf dem heutigen Chemiefasermarkt bereits weite Beachtung finden<sup>1, 2, 3</sup>.

Eigene Arbeiten auf diesem Gebiet hatten das Ziel, für den Einsatz auf dem technischen Sektor eine

thermisch beständige, flammfeste Faser zu schaffen, die sich darüber hinaus für den textilen Einsatz durch einen guten Tragekomfort auszeichnet.

Der Schritt zur Steigerung der thermischen Stabilität aliphatischer Polyamide durch den Einbau von aromatischen Systemen war bereits lange bekannt<sup>4</sup>. Es konnte sehr bald gefunden werden, daß die besten Eigenschaften bezüglich thermischer Beständigkeit, Steifigkeit u. a. m. bei vollaromatischen Systemen erreicht werden können. Durch systematische Arbeiten konnten auf dem Gebiet der aromatischen Polyamide im Laufe der Entwicklung die wesentlichen Zusammenhänge zwischen dem chemischen Molekülaufbau und dem daraus resultierenden physikalischen Eigenschaftsbild ermittelt werden. Viele Veröffentlichungen behandeln dieses interessante Gebiet der makromolekularen Chemie. Ich darf an dieser Stelle auf den von Professor Herlinger hier in Dornbirn vor zwei Jahren gehaltenen Vortrag über „Hochtemperaturbeständige Fasermaterialien aus organischen Grundstoffen“ erinnern.

### 1. Struktur und Eigenschaften heterocyclischer Polyamide

Preston<sup>5</sup> hat in verschiedenen Arbeiten gezeigt, daß auch Heterocyclen enthaltende Diamine zu Polyamiden mit guter Temperaturbeständigkeit umgesetzt werden können. Er beschränkte sich durchweg auf symmetrische Diamine, die zu schwerlöslichen Polyamiden führten. Unser Ziel war es nun, aus Gründen einer wesentlich besseren Verarbeitbarkeit ein bereits im Kondensationsmedium ohne Lösungsvermittler lösliches Polymeres herzustellen. Wie in der folgenden Abbildung (Abbildung 1) gezeigt wird, kann eine verbesserte Löslichkeit dadurch erzielt werden, daß

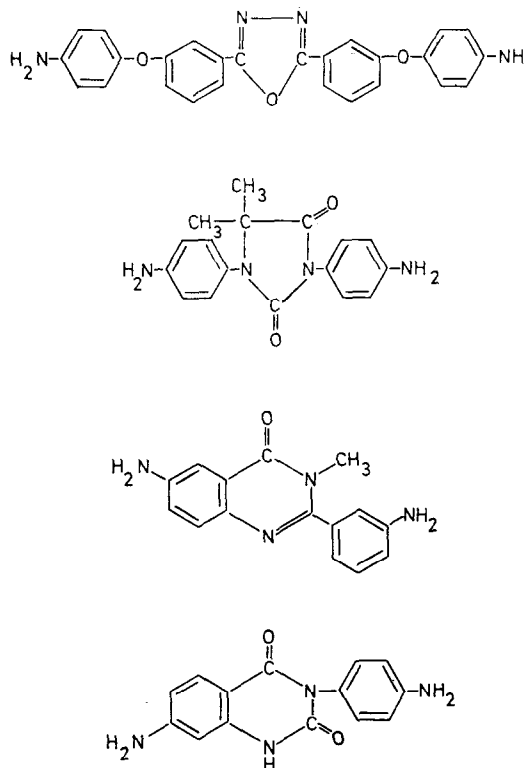


Abb. 1: Strukturen Heterocyclen enthaltender Diamine für lösliche Polyamide

man z. B. Äthergruppierungen<sup>6</sup> in das Diamin und dadurch in die Polymerkette einführt, wie im Beispiel des abgebildeten Oxadiazolderivates, das dadurch zu löslichen Polyamiden umgesetzt werden kann. Als weitere Möglichkeit ergibt sich, daß man ein solches heterocyclisches System verwendet, das bekanntermaßen löslichmachende Eigenschaften aufweist, wie das abgebildete Hydantoindiamin. Es hat sich ferner gezeigt, daß auch asymmetrische Diamine zu diesem Ziele führen, wie das an sich sehr starre Chinazolindiamin. Das vierte Beispiel ist ein Chinazolindion, das einerseits die Asymmetrie aufweist und zudem in seiner Struktur dem Hydantoinssystem sehr ähnlich ist.

Das Polyamid aus diesem Diamin und Isophthalsäuredichlorid hat von den von uns untersuchten Polyamiden insgesamt die interessantesten Eigenschaften. Aus diesem Grunde stand es im Mittelpunkt unseres Interesses und wurde eingehender untersucht.

Vergleicht man die Struktur unseres Polyamides mit den Strukturen der von Preston beschriebenen vollaromatischen Polyamide<sup>7</sup>, so können Gemeinsamkeiten festgestellt werden. Wie aus der nächsten Abbildung (Abbildung 2) hervorgeht, ist im Vergleich zu dem von Preston beschriebenen Polyamid aus 4,4'-Diaminobenzanilid und Isophthalsäuredichlorid, das ähnliche Eigenschaften wie das Polymetaphenylisophthalamid hat, bei unserem Produkt lediglich pro Struktureinheit eine zusätzliche Carbonamidgruppierung eingefügt. Diese zusätzliche Carbonamidgruppe verleiht dem Polymeren bei gleichen technologischen Eigenschaften eine wesentlich verbesserte Löslichkeit sowie eine stark erhöhte Hydrophilie.

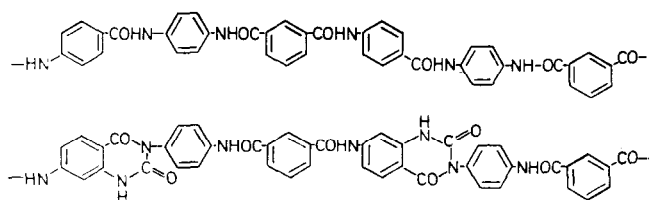


Abb. 2: Strukturvergleich rein aromatischer und aromatisch-heterocyclischer Polyamide

## 2. Herstellung einer Chinazolindionstrukturen enthaltenden Polyamidfaser

### 2.1. Synthese des Diamins

Die Synthese des erforderlichen Diamins erscheint auf den ersten Blick sehr aufwendig, wurde von uns jedoch optimiert und gestaltet sich, wie in der nächsten Abbildung (Abbildung 3) angegeben, verhältnismäßig einfach<sup>8</sup>.

### 2.2. Herstellung des Polyamids

Die Polykondensation erfolgt in polarem amidischem Lösungsmittel, beispielsweise in N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid bei Raumtemperatur in der Weise, daß das Diamin in dem Lösungsmittel vorgelegt und Dicarbonsäuredichlorid zugegeben wird. Im Verlauf der Polykondensation entsteht eine hochviskose Lösung, die direkt, also ohne Isolierung des Polymeren, dem Spinnprozeß zugeführt werden kann<sup>9</sup>.

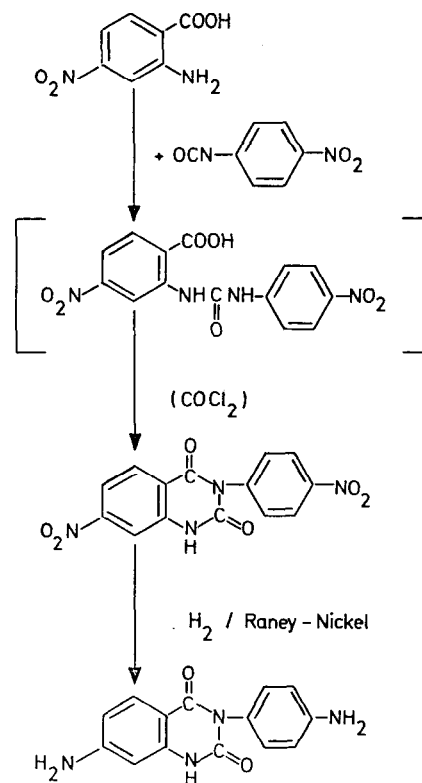


Abb. 3: Synthese des 3-(p-Aminophenyl)-7-Chinazolindion-2,4-

### 2.3. Faserherstellung

Da die Zersetzungstemperatur unseres Polymeren niedriger liegt als der Erweichungspunkt, kommt als Spinnverfahren nur das Spinnen aus Lösung in Frage. Wie zur Charakterisierung von Hochpolymeren üblich, wurden das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren und das rheologische Verhalten der Spinnlösung untersucht. Ähnlich wie bei anderen aromatisch-heterocyclischen Polyamiden wird zur Erzielung guter technologischer Werte ein Molekulargewicht > 15 000 angestrebt. Bedingt durch die Kinetik der Polykondensation ist die Molekulargewichtsverteilung — bestimmt nach einer Fällungsfraktionierung — etwas breiter als bei ähnlichen Polykondensationspolymersystemen.

Das rheologische Verhalten der Polyamide in verschiedenen Lösungsmitteln weist keine Besonderheiten auf. Bei Änderung der Schubspannung im Bereich von 400 bis 10.000 dyn · cm<sup>-2</sup> zeigte sich keine Abnahme der Viskosität, das heißt, die Lösungen weisen unter den Spinnbedingungen keine Strukturviskosität auf, sie verhalten sich wie Newtonsche Flüssigkeiten. Da in der Spinnlösung kein Lösungsvermittler vorhanden sein muß, kann das Trocken- oder das Naßspinnverfahren in gleicher Weise angewandt werden. Die naß- oder trockengesponnenen unverstreckten Fäden weisen bereits eine verhältnismäßig hohe Reißfestigkeit von 2 g/dtex bei einer Dehnung von 120 % auf. Ähnlich wie bei Polybenzimidazol-fäden<sup>10</sup> wird nach einer sich dem Spinnprozeß anschließenden Vororientierung verstreckt. Durch den starren Kettenaufbau bedingt, erfordert die



Verstreckung einen gewissen apparativen Aufwand, der jedoch nach dem heutigen Stand der Verfahrenstechnik gut zu bewältigen ist.

Je nach dem gewählten Spinnverfahren besitzen die Fäden hantelförmige bzw. runde Querschnitte. Ebenso ist die Faseroberfläche der Spinnmethode entsprechend unterschiedlich. Die nächste Abbildung (Abbildung 4) zeigt die Oberflächenstruktur der beiden Fasertypen. ATF 2000 ist die interne Typenbezeichnung dieser Entwidung.

Einmal ist an den Stereoscan-Aufnahmen die elatte, tiefegehlte Oberfläche der trockengesponnenen, zum anderen die grobe Längsfibrillierung der naßgesponnenen Faser zu erkennen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Haft-/ Gleiteigenschaften der Fasern müssen bei der Nachbehandlung berücksichtigt werden. Es sei aber erwähnt, daß sowohl bei der einen als auch bei der anderen Fasertypen die Verarbeitung in der klassischen Spinnerei und Weberei bzw. Strickerei reibungslos verläuft.

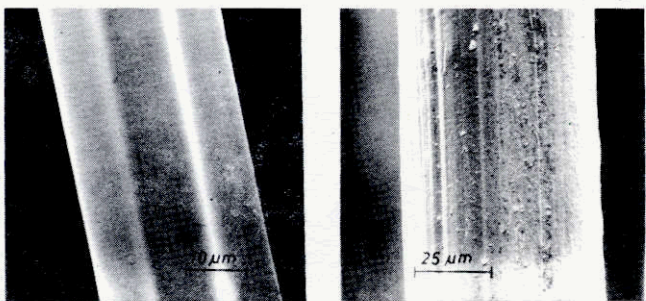


Abb. 4: Stereoscan-Aufnahmen trocken- und naßgesponnener ATF 2000-Faser

### 3. Faserstruktur

Die verstreckten Fäden sind röntgenographisch als amorph zu bezeichnen, da auf den Faserdiagrammen keine hinreichend scharfen Reflexe zu erkennen sind. Nur in Richtung der Faserachse zeigt sich je nach den Spinn- und Streckbedingungen eine Vorzugsorientierung, wie aus der nächsten Abbildung (Abbildung 5) ersichtlich.

Diese amorphe Struktur begünstigt die Zugänglichkeit der Wassermoleküle zu den Carbonamidgruppen

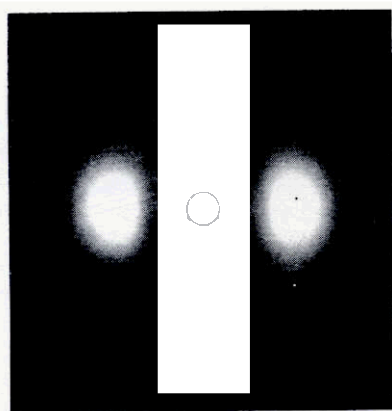


Abb. 5: Röntgenfaserdiagramm eines verstreckten Fadens

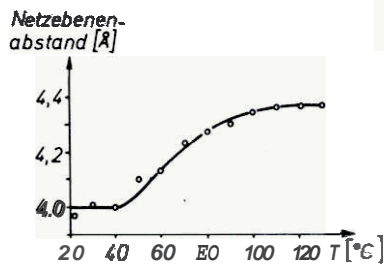


Abb. 6: Netzebenenabstand der ATF 2000-Faser in Abhängigkeit von der Temperatur

der Molekiilketten, wodurch das der Baumwolle gleiche hohe Wasseraufnahmevermögen der Faser von 9,5 bis 11% zum Teil erklärt werden kann.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß, wie aus der nächsten Abbildung ersichtlich (Abbildung 6), bei unserer Faser eine in diesem Maße bei keiner synthetischen Faser auftretende reversible Änderung des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden konnte. Diese etwa 10%ige Zunahme des Kettenabstandes läßt sich allein durch die Zuführung thermischer Energie bei der Temperaturerhöhung nicht erklären. Sie kann eher dadurch entstehen, daß durch den abnehmenden Wassergehalt die steifen Molekiilketten einen energetisch unvorteilhafteren Ordnungszustand annehmen. Bei Anwesenheit des Wassers ist die Anordnung dieses aromatisch-heterocyclischen Systems thermodynamisch begünstigt, weil dadurch auch eine physikalische Vernetzung der Ketten durch Wasserstoffbrücken ermöglicht wird. Sowohl dieser Wasserstoffbrücken wegen als auch infolge der günstigen Molekiilanordnung — wie aus folgender Abbildung (Abbildung 7) ersichtlich — wird ein Abgleiten der Ketten behindert, womit auch die gute Festigkeit dieser Fasern zu erklären ist.

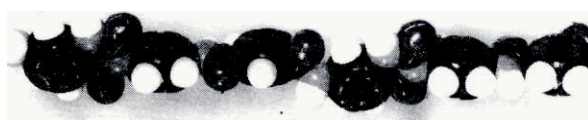


Abb. 7: Kalottenmodell der ATF 2000-Faser

### 4. Faserphysikalische Eigenschaften

Wie bereits einleitend erwähnt, war das Ziel unserer Entwidung die Herstellung einer Faser mit guter Thermo- und Dimensionsstabilität bei gutem Tragekomfort. Außer den normalen fasertechnologischen Kenngrößen, die in den für Synthefasern üblichen Bereichen liegen, wurden von uns besonders diese Eigenschaften untersucht.

#### 4.1. Thermostabilität

Einen ersten Hinweis auf die thermische Beständigkeit eines Polymeren gibt die thermogravimetrische Analyse. Bereits aus dem Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur können Rückschlüsse auf die thermische Stabilität der Faser gezogen werden. Bei dieser Methode wird jedoch die Änderung der textilmechanischen

Eigenschaften nicht erfaßt. Zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit ist es vorteilhafter, die Änderung der Festigkeit als Funktion der Temperatur und der Zeit zu ermitteln. Die Messung kann bei der Behandlungstemperatur selbst oder aber nach Abkühlen bei Raumtemperatur erfolgen. Von uns wurden beide Prüfmethoden angewendet, da diese das unterschiedliche Eigenschaftsbild der geprüften Fasern charakterisieren. Entsprechend der ersten Prüfanordnung wurden für diese Messung die Faserproben in einer Kammer nach 30 Sekunden Anleichenzeit bei den Prüftemperaturen (maximal 220° C) geprüft.

In der nächsten Abbildung (Abbildung 8) ist die Änderung der Reißfestigkeit als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wie daraus ersichtlich, steigt die Reißfestigkeit bis etwa 50° C geringfügig an, ähnlich wie von Polybenzimidazol<sup>10</sup> bekannt, und verliert dann bis 220° C lediglich 11 %. Bei der zum Vergleich gemessenen Faser auf Basis Polymetaphenylisophthalamid ist der Festigkeitsverlust höher.

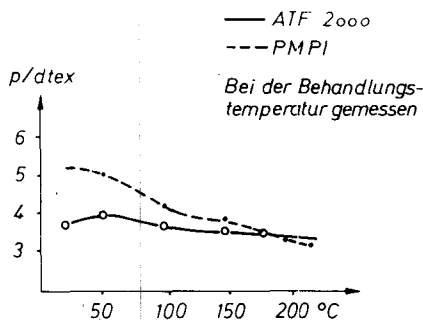


Abb. 8: Änderung der Reißfestigkeit als Funktion der Temperatur

Mißt man die Reißfestigkeit der Fäden als Funktion der thermischen Beanspruchungszeit nach anschließender Abkühlung bei Normalbedingungen (20° C/65 % r. F.), so erhält man die in der nächsten Abbildung (Abbildung 9) dargestellten Kurven. Unsere Faser hat nach allen Temperzeiten die geringste Festigkeitsabnahme.

Da hochtemperaturbeständige Fäden nicht nur Langzeitbeanspruchungen bei höheren Temperaturen, sondern auch kurzzeitig extrem hohen Temperaturen ausgesetzt werden, sind die Fasern in dieser Hinsicht ebenfalls untersucht worden. Für eine Leiterpolymerfaser auf Basis Polybis-

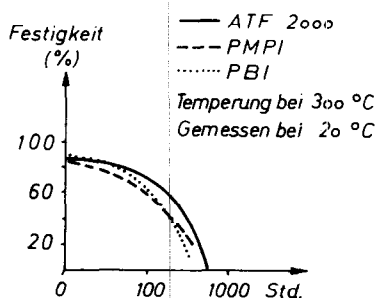


Abb. 9: Thermostabilität bei 300° C

benzimidazobenzophenanthrolin (PBBB)<sup>11</sup> wird zum Beweis ihrer besonderen Thermostabilität folgende Prüfmethode gewählt: Die Faserproben werden eine Minute lang in Luft bei Temperaturen zwischen 300 und 700° C erhitzt, dann wird der eingetretene Festigkeitsabfall bei Raumtemperatur gemessen. Dieses Verfahren wandten wir auch für unsere Faser ATF 2000 an.

In der nächsten Abbildung (Abbildung 10) sind unsere Meßwerte zu den aus der Literatur entnommenen Werten bekannter anderer Fasern in Bezug gesetzt. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß der Festigkeitsverlust der ATF 2000-Faser durch eine kurzzeitige Hitzeeinwirkung, beispielsweise von 500° C, nur 20 % beträgt. Die Festigkeitszunahme ab etwa 400° C deutet — wie bei anderen temperaturbeständigen Polymeren bereits beschrieben<sup>12</sup> — auch in unserem Falle auf eine thermooxidative Vernetzung des Polymeren hin. Viskositätsmessungen erhärteten diese Vermutung. Diese Strukturänderung begünstigt auch die Schwerentflammbarkeit unserer Faser, worauf anschließend noch eingegangen wird.

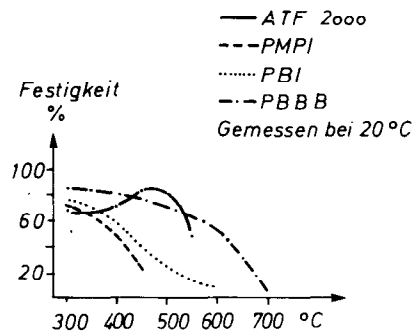


Abb. 10: Änderung der Reißfestigkeit als Funktion der Temperatur

4.2. Brennbarkeit

Es wird zwar des öfteren angenommen, daß die thermostabilen Polymeren flammfest sind. Eine solche These kann jedoch ohne experimentelle Beweise nicht aufrechterhalten werden. Die Ursachen der Brennbarkeit sind noch nicht völlig geklärt, trotz intensiver Arbeit bestehen hier noch viele Widersprüche. Es wurde jedoch festgestellt, daß die aromatischen Polyamide im allgemeinen nicht schmelzen, fließen oder tropfen und deshalb für feuergefährdete Textilien besser geeignet sind.

Am Beispiel der PBI-Faser<sup>13</sup> konnte weiterhin gezeigt werden, daß bestimmte heterocyclische Ringe die Schwerentflammbarkeit der aromatischen Polymeren beträchtlich verbessern. Für die von uns gewählte Diaminkomponente war also keine Vorhersage über das Brennverhalten möglich. Um diese Eigenschaft festzustellen, wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gewebes aus unserer Faser nach einer von Fenimore und Martin<sup>14</sup> entwickelten Methode gemessen. Es ist der sogenannte "Limiting Oxygen Index" (LOI), definiert als Mindestkonzentration von Sauerstoff in einer Sauerstoff/Stickstoff-Mischung, die gerade noch ausreicht, um das

Brennen eines Materials zu unterhalten. Da der prozentuale Anteil von Sauerstoff in Luft unter Normalbedingungen etwa 21 % beträgt, ist davon auszugehen, daß Materialien dann in Luft weiterbrennen, wenn sie einen LOI-Wert unter 21 besitzen.

Die Tabelle 1 zeigt LOI-Werte verschiedener Stoffe nach Tesoro und Meiser<sup>15</sup> im Vergleich mit unserer ATF 2000-Faser. Man sieht, daß unsere Faser in ihrer Schwerentflammbarkeit der PBI-Faser gleichgesetzt werden kann.

Tabelle 1: LOI-Werte verschiedener Gewebe<sup>15</sup>

Material	LOI-Wert (% O <sub>2</sub> )
Unbehandelte Baumwolle	16—17
Feuerfest ausgerüstete Baumwolle	31—32
PMPI	27—28
PBI	38—43
ATF 2000	36—40

4.3. Thermoschrumpf

Bei der Beurteilung einer Faser darf auch ihre Dimensionsstabilität nicht übersehen werden. Eine besonders klare Auskunft über die Längenänderung der Faser in Abhängigkeit von der Temperatur gibt die thermomechanische Analyse (TMA). Die nächste Abbildung (Abbildung 11) zeigt die TMA-Kurven von Fasern auf Basis ATF 2000 und PMPI: Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die ATF 2000-Faser bei etwa 330° C langsam zu schrumpfen beginnt. Die bei 430° C

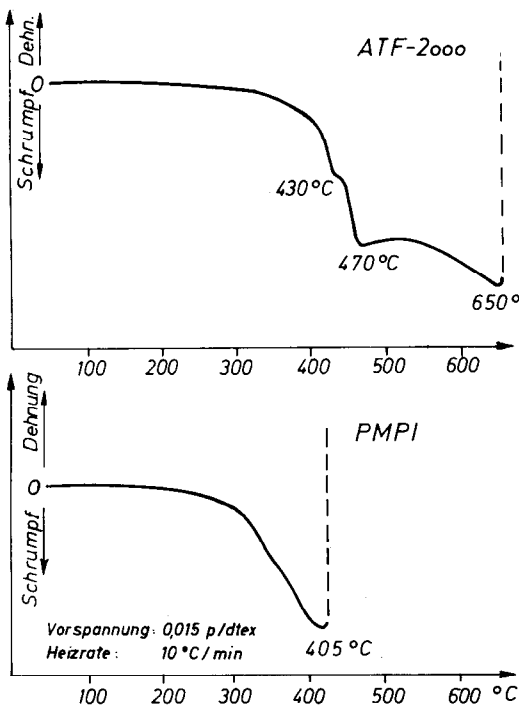


Abb. 11: Thermomechanische Analysen

und 470° C sichtbaren Schultern deuten auf molekulare Mechanismen hin, die bei diesen Temperaturen ablaufen. Die abnehmende Schrumpftendenz ab 470° C zeigt wiederum den Beginn der thermooxidativen Vernetzung der Faser. Der Schrumpf nimmt bis etwa 650° C stetig zu, und bei dieser Temperatur reißt die spröde gewordene Faser. Die als Vergleich gemessene PMPI-Faser schrumpft bereits ab 270° C bis 405° C, anschließend reißt sie. Nach dieser Analyse ist erklärlich, daß der in der Praxis wichtige Gewebeschrumpf bei 360° C im Mittelwert Kette und Schuß bei der ATF 2000-Faser 8 % und bei der PMPI-Faser 20 % beträgt.

5. Färberisches Verhalten

Bekanntlich ist die Kolloidstruktur des Fasergefüges für die Gebrauchseigenschaften im weitesten Sinne ausschlaggebend, besonders aber für das färberische Verhalten. Eine hochgradige Kristallinität und starke Orientierung verbessern zwar einige textiltechnologische Eigenschaften der Faser, wie Reißfestigkeit, E-Modul, Dimensionsstabilität u. a. m., erschweren aber auch die Anfärbbarkeit.

Bei der Anfärbbarkeit von Systemen, die Aromaten enthalten, treten zusätzliche Schwierigkeiten auf. Um echte Färbungen erreichen zu können und die Diffusion der Farbstoffmoleküle in das starre Molekulargefüge zu erleichtern, müssen Carrier verwendet werden. Außerdem sind die Lichtechtheiten der Färbungen mäßig.

Während viele der bekannten aromatischen Polyamide kristallin sind, bereitet unsere ATF 2000-Faser wegen der bereits erwähnten röntgenamorphen Struktur und der hohen Hydrophilie wenig Schwierigkeiten. Es wurden orientierende Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen, mit Säure- und Metallkomplexfarbstoffen und mit ausgesuchten Naphthol-AS-Kombinationen ausgeführt (z. B. Naphthol AS mit Echtröt-B-Base).

Die ersten drei Farbstoffklassen sind für Polyester oder für Polyamide optimierte Systeme und brachten nur mäßige bis schlechte Lichtechtheiten, ebenso die Naphthol-AS-Kombinationen.

Bei Einsatz basischer Farbstoffe — geprüft wurden insbesondere Farbstoffe aus unserem Astrazon®-Sortiment — konnten jedoch gutes färberisches Verhalten und für diese Fasersubstanzen überraschend gute Lichtechtheiten gefunden werden. Die nächste Abbildung (Abbildung 12) zeigt dazu die kinetischen

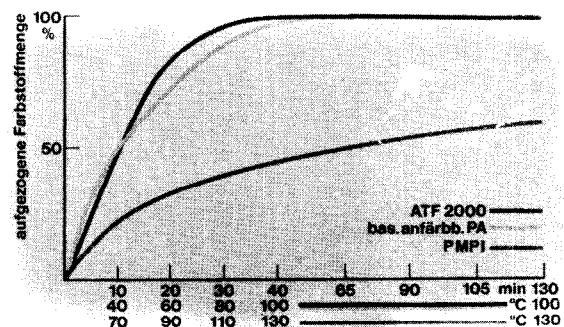


Abb. 12: Vergleichende Aufziehkurven von 2% Astrazonorange 3R

Kurven. Zum Vergleich ist die Kurve einer basisch anfärbbaren Perlon®-Faser eingetragen. Das Gleichgewicht ist bei einer Färbetemperatur von 80° C bereits nach etwa 30 Minuten erreicht. Durch die hohe Wasseraufnahme bedingt, ist das Ziehvermögen, das heißt der Farbstofftransport auf und in die Faser, wesentlich schneller als bei einer Faser aus Polymetaphenylenisophthalamid. Vergleicht man weiterhin das Aufziehverhalten der vorher diskutierten drei Fasertypen, so ergibt sich das folgende Bild (Abbildung 13).

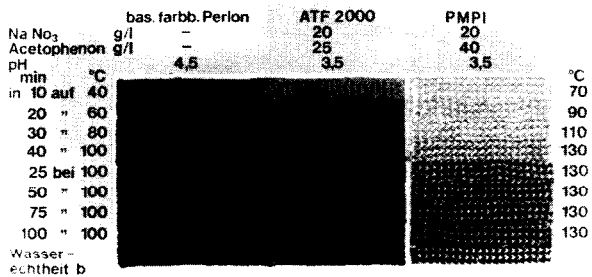


Abb. 13: Aufziehverhalten von 2% Astrazonorange 3R

Unter diesen Färbebedingungen (in 30 Minuten auf 80° C) wird bei einem pH-Wert von 3,5 in Anwesenheit von 25 g/l Acetophenon als Carrier ein gutes Aufziehverhalten erreicht, das dem von sauer-modifiziertem Perlon® ähnlich ist. Die Prüfung der Wasserechtheit zeigt weiterhin, daß der Farbstoff auch in ausreichender Stärke an die Faser fixiert wird.

Die nächste Abbildung (Abbildung 14) zeigt das gute Aufbauvermögen einiger ausgewählter Astrazon®-Farbstoffe auf unserer Faser.

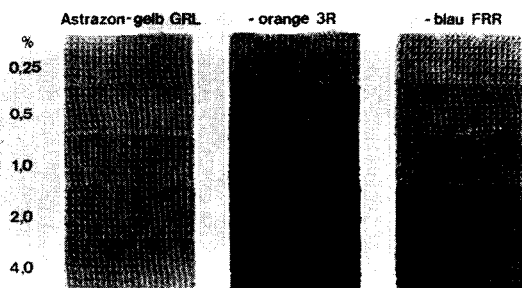


Abb. 14: Aufbauvermögen von Astrazonfarbstoffen auf ATF 2000

Den Ausfall einiger Kombinationsfärbungen bringt die nächste Abbildung (Abbildung 15).

Die Lichtechtheiten mit dieser Farbstoffklasse liegen in den meisten Fällen um 5, dagegen werden an der Polymetaphenylenisophthalamid-Faser unter gleichen Bedingungen nur Xenotestwerte um 3 erreicht.

Es ist uns bewußt, daß die bisher erzielten Lichtechtheiten im textilen Gebrauch nicht völlig befriedigen. So wie nach der Markteinführung anderer Fasertypen werden sich die Farbstoffhersteller auch in diesem Falle der Entwicklung eines besseren Farbsortiments annehmen. Auf Grund theoretischer Überlegungen läßt sich aus der Größe der Wechselwirkungsenergien errechnen, daß Lichtechtheiten von 5 bis 6 nur mit

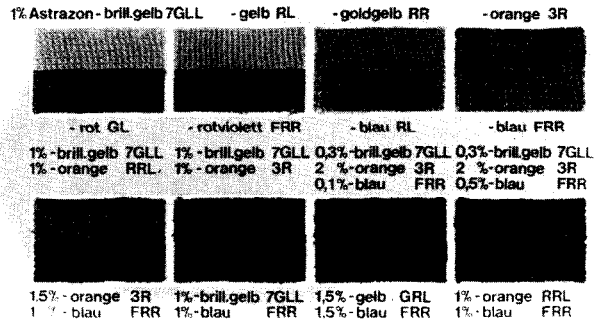


Abb. 15: Typ-Färbungen und Kombinationen von Astrazonfarbstoffen auf ATF 2000

speziell synthetisierten Dispersionsfarbstoffen zu erwarten sind. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß eine Spinnfärbung für Spezialzwecke mit sehr guten Lichtechtheiten möglich ist.

### 6. Einsatzmöglichkeiten

Aus dem Eigenschaftsprofil dieser Spezialfaser ragen heraus: hohe Hygroskopizität, gute Temperaturbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit. Die Prüfung für den praktischen Einsatz erfolgte auf Gebieten, in denen diese spezifischen Eigenschaften der Faser gewünscht und honoriert werden.

Im technischen Sektor bot sich beispielsweise eine Prüfung als Filterfilze und Filtertücher bei der Heißgasfiltration an. In einem 1 1/2 Jahre dauernden Praxisversuch bei 225° C Dauerbelastung hat sich das Gewebe sehr gut bewährt.

Im textilen Anwendungsgebiet wurde die Faser sowohl als Oberbekleidung (Schutzanzug) als auch in Kombination mit Unterwäsche als Hitzeschutzrüstung getestet. Bei der Prüfung der ATF 2000-Faser als Unterwäsche wurde festgestellt, daß sich auch unter körperlicher Belastung und damit verbundener starker Schweißbildung das hohe Wasseraufnahmevermögen der Faser positiv auf den Tragekomfort auswirkt. Dieses Wasseraufnahmevermögen erleichtert in Hitzeschutzanzügen außerdem bei der Verdampfung des Wassers die Ableitung der eingestrahelten Wärme, wodurch der Schutzeffekt erhöht wird.

Um die gute Hitzeschutzwirkung des ATF 2000-Gewebes im Vergleich zu einem flammfest ausgerüsteten Baumwollgewebe experimentell nachzuweisen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: In einer von uns entwickelten Apparatur<sup>16</sup> wurden beide Gewebe mit einer Wärmestromdichte von ca. 2 cal · cm<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup>, also etwa dem Dreißigfachen der Schmerzschwelle, belastet und die Zeit des Wärmedurchgangs bis zum Erreichen dieser Schwelle gemessen. Das Verhalten beider Gewebe während dieser Behandlung wird aus der nächsten Abbildung (Abbildung 16) ersichtlich.

Um den Versuch möglichst praxisnah zu gestalten, wählten wir der Kleidung entsprechend drei Schichten. Auf der Abbildung oben sind die drei ATF 2000-Gewebesichten, unten die drei flammfest ausgerüsteten Baumwollgewebesichten abgebildet. Trotz starker Einstrahlung sind auf der obersten Lage der drei ATF 2000-Gewebe keinerlei Veränderungen zu bemerken, während die obersten zwei Lagen der flammfest ausgerüsteten Baumwollgewebe bei glei-

cher Behandlung verbrannt. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Gewebearten konnte mit Hilfe der Differentialthermoanalyse aufgeklärt werden.

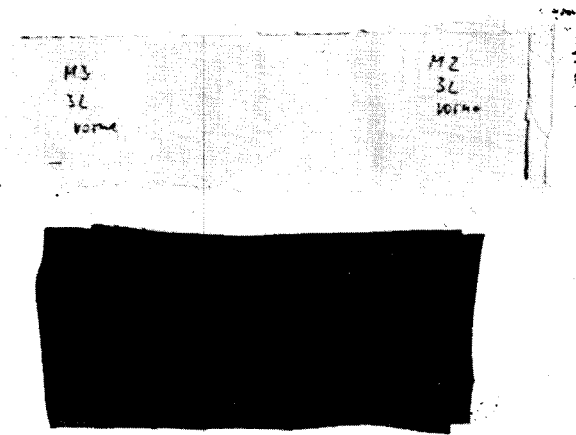


Abb. 16: Verhalten des ATF 2000-Gewebes im Vergleich zu einem flammfest ausgerüsteten Baumwollgewebe (Hitzeinwirkung =  $2 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )

Wie aus der nächsten Abbildung (Abbildung 17) ersichtlich, findet beim ATF 2000-Gewebe neben der endothermen Verdampfung einer großen Wassermenge bei  $100^\circ \text{C}$  eine ebenfalls endotherme Zersetzung nur oberhalb von  $420^\circ \text{C}$  statt. Das flammfest ausgerüstete Baumwollgewebe zeigt — bedingt durch die Ausrüstung — nur die Verdampfung einer kleineren Wassermenge, jedoch oberhalb von  $250^\circ \text{C}$  eine sehr starke exotherme Umwandlungswärme. Nichtausgerüstete Baumwolle verhält sich in diesem Temperaturbereich im Prinzip wie unser ATF 2000-Gewebe. Auf Grund des sehr guten Tragekomforts und der eben geschilderten Schutzwirkung gegen Hitze und Feuer ist die ATF 2000-Faser für Schutzanzüge jeder Art vorteilhaft. Naturgemäß sind auch andere praxisnahe Prüfungen vorgenommen worden, über die zu berichten jedoch zu weit führen würde.

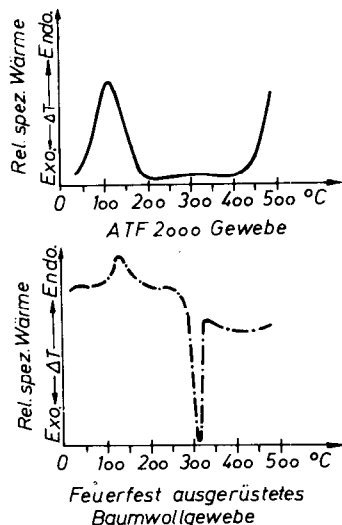


Abb. 17: Thermogramme

**Zusammenfassung**

Wenn ich nun kurz zusammenfasse, darf ich sagen:

Der Zielsetzung entsprechend konnte eine neuartige Spezialfaser mit einem interessanten Eigenschaftsbild entwickelt werden. Von den an den Anfang jeder Forschungstätigkeit zu stellenden drei philosophischen Fragen nach der Quiditas, der Qualitas und nach der Quantitas sind die beiden ersten: „Was kann ich herstellen?“, und „Wie soll es beschaffen sein?“, von unseren Chemikern und Technikern gelöst. Die dritte Frage nach den Absatzchancen und -mengen, die schließlich die Zukunft eines Produktes auf dem Markt bestimmen, muß von den Marktanalytikern beantwortet werden. Prognosen über die Markteinführung neuer Fasern werden jetzt nach den letzten mageren Jahren der Chemiefaserindustrie besonders kritisch betrachtet. Trotzdem sind wir der Ansicht, daß Spezialfasern in den nächsten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewinnen werden. Damit meinen wir jedoch nicht, daß durch diese Spezialfasertypen die Zukunft der bereits auf dem Markt befindlichen gängigen Fasern gefährdet wird, besonders dann, wenn es auch weiterhin gelingt, sich in mancher Hinsicht auf neue Forderungen des Marktes einzustellen. Ich möchte meinen Vortrag nicht schließen, ohne meinen Kollegen, die an der Entwicklungsarbeit beteiligt waren, auch bei dieser Gelegenheit herzlich gedankt zu haben.

**Literatur:**

- 1) US. Pat. 3,006.899 (1957); E. I. Du Pont de Nemours and Comp.;  
Erfinder: H. W. Hill, S. L. Kwolek, P. W. Morgan  
US. Pat. 3,063.966 (1958); E. I. Du Pont de Nemours and Comp.;  
Erfinder: S. L. Kwolek, P. W. Morgan, W. R. Sorenson
- 2) H. A. Vogel u. C. S. Marwel; J. Polymer Sci. **50**, 511 (1961)
- 3) DOS 1,938.282 (1969); Monsanto Co.;  
Erfinder: K. B. Daniels, J. Preston, D. P. Caukelis
- 4) R. Hill und E. E. Walker; J. Polymer Sci. **3**, 609 (1948)
- 5) Franz. Pat. 1,430.480 (1965); Monsanto Comp.;  
Erfinder: H. C. Bach und J. Preston  
J. Preston und W. B. Black; J. Polymer Sci. Part C **19**, 17—27 (1967)
- 6) H. E. Künzel, G. D. Wolf, F. Bentz, G. Blankenstein und G. Nischk; Makromol. Chem. **130**, 103—144 (1969) und **138**, 223—250 (1970)
- 7) J. Preston und R. W. Smith; Polymer Letters, Vol. **4**, 1033—1038 (1966)
- 8) DOS 1,802.079 (1969); BAYER AG;  
Erfinder: H. E. Künzel, G. D. Wolf  
DOS 2,103.877 (1971); BAYER AG;  
Erfinder: H. E. Künzel, G. D. Wolf und G. Nischk
- 9) Belg. P. 718.033 (1968)  
Erfinder: G. D. Wolf, W. Gießler und F. Bentz
- 10) A. B. Conciatori, E. C. Chenevey, T. C. Bohrer u. A. E. Prince; J. Polymer Sci. Part C **19**, 49—64 (1967)
- 11) W. de Winter; Textil-Industrie **72**, 833—839 (1970)
- 12) Dirk W. van Krevelen; Lenzinger Berichte **32**, 10—20 (1971)
- 13) W. H. Gloor; A. Appl. Polymer Sci., Symposia **9**, 159—166 (1969)
- 14) C. P. Fenimore und F. J. Martin; Modern Plastics **43**, 141 (1966)
- 15) E. R. Kaswell; Lenzinger Berichte **33**, 12—22 (1972)
- 16) G. Hentze; BAYER AG Leverkusen; unveröffentlicht

## Diskussion Dr. Falkai

**Valk:** Ich möchte das Referat von Herrn Dr. Falkai ohne Umschweife zur Diskussion stellen, möchte Sie aber bitten zu beachten, was Herr Dr. Falkai in seiner Zusammenfassung gesagt hat, nämlich, daß wir uns bemühen sollten, sehr wohl zu unterscheiden zwischen den grundlegenden Erkenntnissen, zwischen der Struktur und den Eigenschaften, für die er uns sehr viele interessante Beispiele gegeben hat, und zwischen dem Einsatz dieser Materialien auf dem technischen oder auf dem textilen Sektor.

**Falthansl:** Sie haben in einem Diagramm eine Gegenüberstellung des Thermoschrumpfes der PMPI-Faser und Ihrer ATF-2000 gebracht. Mich hätte interessiert, wo in diesem Diagramm die Kurve für die Polybenzimidazol-Faser liegen würde. Wie sieht der Thermoschrumpf des Polybenzimidazols im Vergleich dazu aus?

**Falkai:** Das haben wir nicht untersucht.

**Riggert:** Wie weit ist bei der von Ihnen vorgestellten Faser eine Thermofixierung der Form möglich? Ich denke dabei an Texturierungsprozesse, wie Falschdraht- oder Stauchkammerkräuselung.

**Falkai:** Wenn Sie die Ergebnisse der thermomechanischen Analysen betrachten, dann werden Sie sehen, daß diese Faser keine Einfriertemperatur besitzt. Nur die beiden Schultern deuten auf Mechanismen von Ordnungsprozessen im Molekülbereich hin. Wir nehmen an, daß oberhalb dieser Temperatur eine Verformung möglich wäre. Dies wurde aber von uns nicht genauer untersucht.

**Valk:** Wenn Sie sich an die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse erinnern, dann können Sie zusätzlich Rückschlüsse ziehen, wie weit überhaupt eine thermische Verformung nachher stabilisierbar ist. Verformen kann man natürlich, wie weit aber diese Verformung durch Kristallisation stabilisiert werden kann, das ist eine andere Frage, und offensichtlich kann man im klassischen Sinne wahrscheinlich überhaupt nicht fixieren. Ist das richtig?

**Falkai:** Ja.

**Anonym:** Besteht Ihrer Meinung nach ein Unterschied im Wasseraufnahmevermögen bei einer trocken- und einer naßgesponnenen Faser? Besteht außerdem eine Strukturempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf?

**Falkai:** Der Wasserhaushalt einer Faser ist unabhängig davon, ob die Faser trocken- oder naßgesponnen wurde. Nur durch die Orientierung können kleine Unterschiede hervorgerufen werden; auf jeden Fall liegen die Werte aber im Bereich zwischen 9 und 11%. Die Wasserdampfbeständigkeit der Faser ist ausgezeichnet.

**Ratzenböck:** Unserer Erfahrung nach ist eine flammbeständige bzw. flammfeste Faser erst bei einem LOI-Wert von 25 erreicht. Im Bereich von 21 bis 25 spricht man im allgemeinen noch nicht von echter Schwerentflammbarkeit.

Sind — ähnlich wie bei Modacrylfasern — bei aromatischen Polyamiden auch chlorierte Monomere als Ausgangsmaterialien zur Verbesserung der Entflammbarkeit untersucht worden? Oder werden diese aus technischen Gründen, wie Tragbarkeit, Toxizität usw., ausgeschlossen?

Bezüglich der Wirtschaftlichkeit hätte mich interessiert, ob Sie glauben, daß bei flammfesten Fasern ein Preis zu erreichen wäre, der maximal um 50% höher läge als der Preis, der heute bei den Polyamidfasern erzielt wird, sodaß diese Fasern, großtechnisch erzeugt, auch für technische Zwecke, für Teppiche oder für Kinderbekleidung Verwendung finden können.

**Falkai:** Ich wollte nur klar herausstellen, daß unter einem LOI-Wert von 21 alle Fasern brennen, daß zwischen 21 und 25 selbstverständlich nicht gleich der schwerentflammbare Bereich beginnt und erst ab 25 schwerentflammbare Fasern erhalten werden können.

Von der Einlagerung von Halogenen wollten wir ganz allgemein absehen, weil wir bemüht waren, eine halogenfreie schwerentflammbare Faser zu schaffen. Durch Substitution von Chlor an den Benzolring besteht die Möglichkeit, Chloratome einzuführen, sie bringen aber hinsichtlich Schwerentflammbarkeit keine wesentliche Verbesserung.

Vor zwei Jahren hat Herr Gen.-Dir. Seidl hier erklärt, daß die wirtschaftlichen Größenordnungen der Synthesefaserproduktionen im Vergleich zu 1955, damals lagen sie bei

12.000 t, auf rund 36.000 t, das heißt auf das Dreifache, gestiegen sind. Es ist also nur eine Frage der Größenordnung der Produktionsstätten, ob man diese Fasern mit einem Verkaufspreis herstellen kann, der akzeptabel ist.

**Daimler:** Ich habe zwei Fragen zu den technologischen Eigenschaften Ihrer neuen Faser: Welche Dehnung — Anfangsmodul oder Bruchdehnung — hat diese Faser, und wie verhält sie sich bei Langzeitbelastung? Wie ist die Lichtbeständigkeit?

**Falkai:** Die Dehnung kann in den üblichen Bereichen eingestellt werden, das ist von der Verstreckung abhängig und liegt im allgemeinen zwischen 25 und 35%; der Anfangs-E-Modul liegt bei etwa 1000, nimmt aber in Abhängigkeit vom Wassergehalt bis 600 ab. Die Lichtfestigkeiten sind gut.

**Knopp:** Wurden die hohen Wasserhaushaltswerte durch Wasserdampfsorption erreicht, oder handelt es sich dabei um Quellwasser, das im flüssigen Wasser bei Raumtemperatur oder im kochenden Wasser aufgenommen wurde?

**Falkai:** Der Wassergehalt stellte sich bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit bei Lagerung ein. Es handelt sich hier um den normalen Wasserhaushalt der Faser, also weder um eine Dampf- noch um eine andere hydrothermische Behandlung.

**Knopp:** Es handelt sich also um die Wasseraufnahme einer Faser bei Raumtemperatur in normaler Atmosphäre. Ist der Quellwert unterschiedlich, wenn Sie die Faser kochen oder ins Wasser legen?

**Falkai:** Nein.

**Knopp:** Also nicht wie bei Polyamid, wo der Quellwert deutlich höher steigt als der Sorptionswert im Normal Klima. Danke schön.

**Merkle:** Sie haben in den TMA- und TDA-Diagrammen gezeigt, daß bei ungefähr 400°C Veränderungen vor sich gehen; es tritt ein Schrumpf zugleich mit einer endothermen Reaktion auf. Diese beiden Gegebenheiten weisen auf eine Veränderung in der Feinstruktur hin. Im Röntgenweitwinkeldiagramm zeigte sich dagegen keine Veränderung der etwas diffusen Aquatorreflexe. Wie sieht es hier mit der Überstruktur aus? Gibt es Veränderungen in der kontinuierlichen Kleinwinkelstreuung? Gibt es Schwierigkeiten bei der meßtechnischen Erfassung? Sehen die Kleinwinkeldiagramme vielleicht so wie beim Polyacrylnitril aus?

**Falkai:** Sie sind leider nicht einmal so aussagekräftig wie die von Polyacrylnitrilfasern. Darüber hat ja Herr Dr. Hinrichsen aus unserem Hause entsprechende Untersuchungen kürzlich veröffentlicht. Eine Änderung der lateralen Ordnung kann anhand der Kleinwinkeldiagramme nicht festgestellt werden.

**Berg:** Sie sagen, eine Änderung der lateralen Struktur ist nicht festzustellen. Ist eine Fibrillenstruktur vorhanden? Sind Hohlräume da? Ist eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung da?

**Falkai:** Es ist keine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung zu beobachten, es konnten auch keine Langperioden festgestellt werden, auch nicht nach langzeitiger Temperung.

**Berg:** Das ist klar, das würde ich auch nicht erwarten, wohl aber eine Fibrillenstruktur. Das Material ist vollkommen kompakt?

**Falkai:** Ja, das vermuten wir.

**Berg:** Danke schön.

## Neue Hochleistungsfasern

Dr. G. Pamm und Dr. R. A. Hentschel  
Du Pont de Nemours Int. S.A., Meyrin bei Genf

In diesem Vortrag werden die Eigenschaften dreier Hochleistungsfasern von Du Pont, und zwar der Faser B, der Faser PRD-49 und der Faser HT-4, diskutiert. Die Eigenschaften von Faser B und PRD-49, die zu Hochleistungen in Reifen und verstärkten Strukturen führen, werden nur kurz beschrieben. Da das Dornbirner Auditorium vor allem textil orientiert ist, gilt den Eigenschaften der HT-4-Faser, die für bestimmte Einsatzgebiete bessere Gebrauchswerteigenschaften als Nomex<sup>®</sup> ergeben, eine mehr ins Detail gehende Betrachtung.

The properties of three Du Pont High Performance Fibers: Fiber B, Fiber PRD-49, Fiber HT-4, will be discussed in this paper. The properties of Fiber B and PRD-49, leading to the high performance in tires and reinforced structures, will be described briefly. A more detailed discussion of the properties of HT-4, responsible for its better value in use than Nomex<sup>®</sup> in specific applications, will be given, because the Dornbirn audience is generally textile oriented.

### Einleitung

Wie Sie wahrscheinlich wissen, hat die Du Pont Company drei Fasern mit einer bisher unbekanntem Leistungscharakteristik entwickelt, und zwar die Faser B, die Faser PRD-49 und die Faser HT-4.

Die Faser B sollte mit überlegenen Eigenschaften die Funktion des Stahls in Reifen übernehmen, und wie

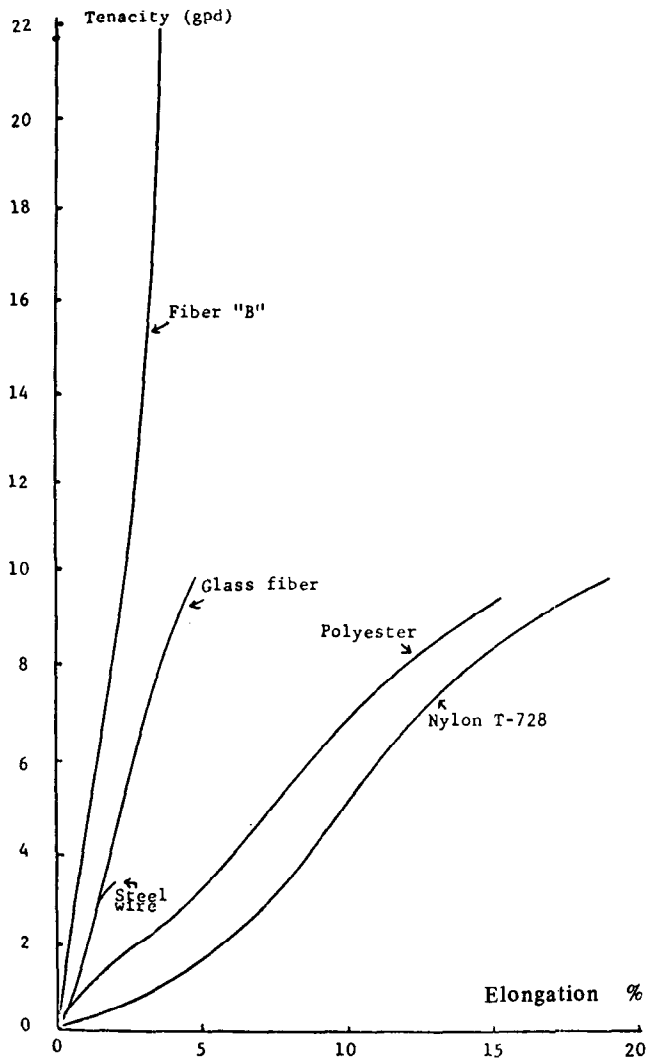
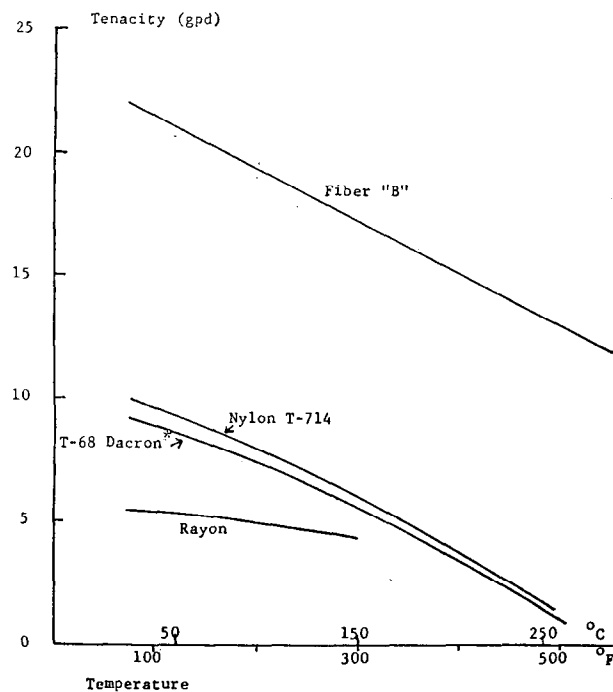


Abb. 1: Spannungs-Dehnungskurven



\* DuPont's registered trademark for its polyester fiber.

Abb. 2: Der Einfluß der Temperatur auf die Reißkraft

Abbildung 1 zeigt, sind die Eigenschaften der Faser B unter Belastung besser als die von Stahldraht bzw. Glasfasern, wie sie heute in Gürtelreifen Verwendung finden. Die Beständigkeit gegen hohe Temperaturen ist wesentlich größer als bei allen anderen Synthetikfasern. Die Festigkeit bleibt bei 250° C zu nahezu 50 % erhalten (Abbildung 2), und auch die Modulbeständigkeit ist ausgezeichnet (Abbildung 3). Abbildung 4 läßt die einzigartige Zugfestigkeits-/Modulcharakteristik erkennen.

PRD-49 ist die zweite Hochleistungsfaser. Sie ist besonders wertvoll als Kunstharzverstärkung. Die Abbildung 5 bescheinigt ihr eine mittlere Belastungscharakteristik zwischen Glasfasern und den ausgesprochen teuren Graphit- bzw. Borfasern. Auch sie ist außerordentlich temperaturbeständig (Abbildung 6).

Wie Sie sehen, bleiben E-Modul und Dehnungscharakteristik bis zu 300° C praktisch erhalten, und zwischen Raumtemperaturen und 300° C gehen nur 30 % Festigkeit verloren. Hohe Werte für Zugfestigkeit und E-Modul im Verein mit einem spezifischen Gewicht von 0,053 lbs./Kubikzoll verleihen der Faser PRD-49 die höchste spezifische Festigkeit aller bisher bekannten Materialien sowie eine beachtliche Modulcharakteristik, selbst im Vergleich zu Bor- und Graphitfasern (Abbildung 7).

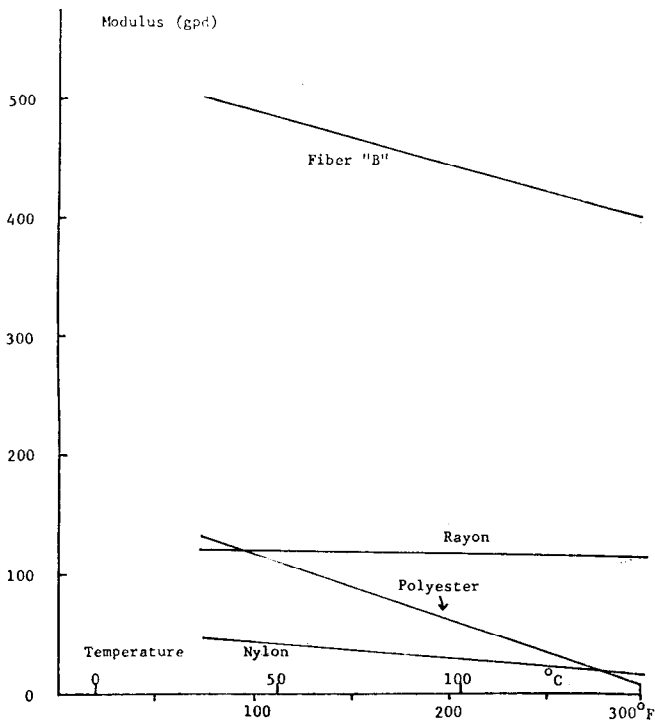


Abb. 3: Der Einfluß der Temperatur auf den Modul

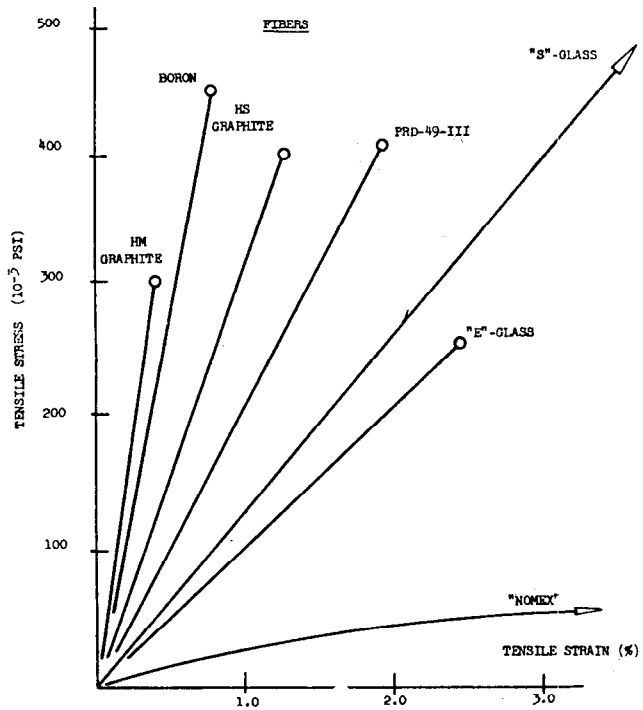


Abb. 5: Spannungs-Dehnungskurven

HT-4, die dritte Hochleistungsfaser, sollte Nomex® mit verbesserten Eigenschaften in bestimmten Textilwendungen ersetzen, und da die meisten unserer heutigen Zuhörer in der Textilbranche tätig sind, möchte ich auf die Eigenschaften von Artikeln aus HT-4 besonders ausführlich eingehen und die Vorteile aufzeigen, die diese Faser unter bestimmten Gesichtspunkten gegenüber Nomex® zu bieten hat. Die Eigenschaften dieser neuen hitzebeständigen Faser, die gegenwärtig bei Du Pont entwickelt wird, werden mit denen von

Nomex® aus aromatischem Polyamid verglichen, das seit 1967 im Handel ist.

**Grundlegende Begriffe**

Vor der Besprechung der HT-4-Faser möchte ich jedoch einige grundlegende Begriffe, wie Hitzebeständig-

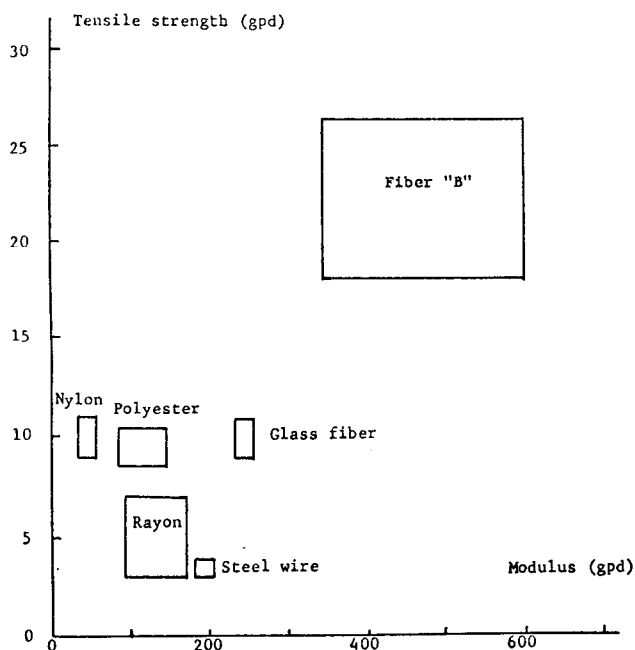


Abb. 4: Beziehungen zwischen Zugfestigkeit und Modul von Reifenfasern

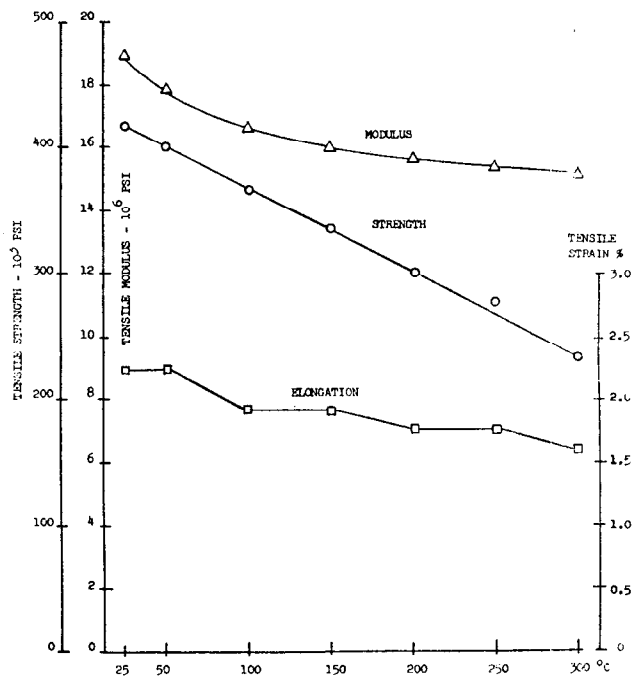


Abb. 6: Die Eigenschaften von PRD-49-III-Garn unter Temperatureinfluß. Die Meßdaten zeigen die Durchschnittsergebnisse von sechs Prüfungen an 10 Zoll langen Proben (gemessen nach 1/2 Stunde in Luft)



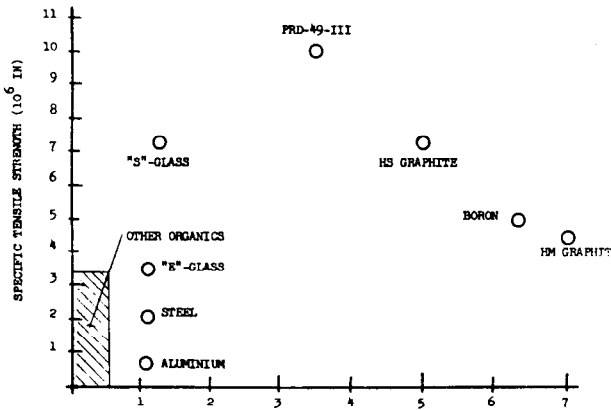


Abb. 7: Spezifische Zugfestigkeit gegen spezifischen Zugmodul; PRD-49-III im Vergleich mit anderen Fasern

keit, Entflammbarkeit und Flammenschutz, behandeln. Auf dieser Tagung wurde oder wird noch viel über die Entflammbarkeit von Stoffen berichtet. In den meisten Diskussionsbeiträgen liegt die Betonung auf der **Unbrennbarkeit**. Stoffe, die nicht weiterbrennen, wenn sie sich aus Versehen entzündet haben, das ist offensichtlich heute ein äußerst wichtiger Punkt.

Bei der Besprechung von Fasern wie Nomex® und HT-4 müssen wir uns jedoch mit zusätzlichen Aspekten der Entflammbarkeit befassen. Bei der Unbrennbarkeit handelt es sich um eine Erscheinung, die die Verbrennung des Stoffes selbst betrifft. In vielen anderen Situationen geht es jedoch um den Schutz des Menschen vor anderen, von außen einwirkenden Hitzequellen. In Schutzbekleidungen etwa muß der Stoff den Menschen vor der Einwirkung von Flammen schützen. Hier ist natürlich ein unbrennbares Material erforderlich, das jedoch gleichzeitig seine Form beibehalten muß, um den Träger wirklich zu schützen. Flammenschutz stellt höhere Anforderungen an ein Tuch als bloße Unbrennbarkeit.

In wieder anderen Fällen, wie beim Filtrieren von heißen Gasen, ist eine langfristig wirksame **Hitzebeständigkeit** erforderlich. Das Polymere darf sich unter dem andauernden Einfluß von Wärme nicht zersetzen, und das Tuch muß hierbei die gewünschten Eigenschaften beibehalten. Bei vollständig aromatischen Polymeren handelt es sich im allgemeinen um sehr stabile organische Verbindungen, die — in Faserform — zu kombiniert unbrennbaren, flammensicheren und hitzebeständigen Tuchen verarbeitet werden. Aus diesen aromatischen Polymeren lassen sich jedoch nicht ohne weiteres verwendbare Textilfasern herstellen, und Nomex® — wahrscheinlich das wirtschaftlich wichtigste Beispiel — ist somit teuer. Aus diesem Grunde ist Nomex® zunächst auf Gebiete vorgedrungen, auf denen sehr hohe Anforderungen gestellt werden, und wird wahrscheinlich dort keine größere Bedeutung erlangen, wo ausschließlich Unbrennbarkeit gefordert wird.

**Flammenschutz** ist andererseits in vielen Situationen, in denen starke Feuergefährdung gegeben ist, von größter Bedeutung. Schutzanzüge aus Nomex® werden in Industriebetrieben, in denen mit entflammbaren Flüssigkeiten und Gasen umgegangen wird, und auch von Feuerwehrleuten und Rennfahrern getragen. Auf dem militärischen Sektor ist Nomex® für die Herstel-

lung von Fliegerkombinationen und Uniformen für das Tankpersonal gewählt worden. Auf diesen Gebieten ist die Gefahr von Brandkatastrophen besonders groß. Bei Flugzeugunglücken kann das Entzünden des Treibstoffes bedeuten, daß das ganze Flugzeug in Flammen steht, und die Uniform muß die Besatzung während der gesamten Dauer der Rettungsaktion schützen, bei der auch schon wenige Sekunden Wärmeisolierung lebenswichtig sein können. Nomex® hat bereits in vielen solchen Fällen Menschenleben gerettet, doch verspricht man sich mit neuentwickelten hitzebeständigen Fasern, wie der HT-4, noch größere Schutzwirkung.

Wir wollen nun die **Anforderungen** untersuchen, die an flammenfeste Textilien gestellt werden müssen. Wärmeisolation ist hier offensichtlich von erstrangiger Bedeutung. Unter dem Einfluß von Flammen schrumpft Nomex® und bildet eine dicke, schaumähnliche verkohlte Schicht, die einen ausgezeichneten Wärmeisoliator darstellt. In Situationen, in denen relativ weite Anzüge schrumpfen können, um die Bildung einer derartigen Schicht zu fördern, besonders wenn nur bestimmte Teile der Bekleidung den Flammen ausgesetzt sind, bietet Nomex® einen ausgezeichneten Schutz. Bei kurzem Eintauchen der gesamten Bekleidung in die Flamme kann Nomex® infolge seines hohen Gewichts, insbesondere bei Ausführungen in doppelter Tuchlage, guten Schutz bieten. In Sommeruniformen, die aus einer einzigen Tuchlage verhältnismäßig leichtes Gewebes hergestellt werden, schützt Nomex® weniger, da die Bekleidung infolge des starken Schrumpfens aufreißen kann.

Diese Eigenschaften von Tuchen aus Nomex® haben dazu geführt, daß man für militärische Zwecke eine neue Reihe von Tuchen entwickelt hat. Unter extremen Bedingungen ist die kurzzeitige Isolierung gegen sehr große Wärmeeinflüsse von besonderer Bedeutung. Diese Isolierung hängt von der Aufrechterhaltung einer isolierenden Luftschicht zwischen dem Körper und der Innenseite des Schutzanzuges ab, wobei das Tuch sozusagen den Behälter für diese Luftschicht bildet. Langfristige Wärmebeständigkeit ist von untergeordneter Bedeutung.

**Analyse der Anforderungen an die Stoffe**

Unter extremen Beanspruchungen muß das Tuch einer Anzahl von Kriterien genügen (Tabelle 1). Es muß gegen das Durchschmelzen (unter Bildung von Löchern) oder gegen das Aufbrechen sicher sein, da sonst die Luftbarriere zerstört und die Haut direkt der Kon-

**Tabelle 1: Erforderliche Tucheigenschaften für den Schutz gegen Hitze einwirkung bei Brandunfällen**

- Keine Lochbildung:** Lange Aufbrechzeiten bei gespanntem Tuch, um direktes Einwirken der Flammen zu verhindern.
- Geringe Schrumpfung** bei direkter Einwirkung von Hitze, um eine isolierende Luftschicht aufrechtzuerhalten.
- Geringe Luftdurchlässigkeit und hohe Opazität,** um die Übertragung von Konvektions- und Strahlungsenergie durch das Tuch auf den Menschen auf ein Minimum zu beschränken.
- Erhaltung der Festigkeit im Feuer,** um das Abreißen von Teilen des Schutzanzuges zu vermeiden.
- Minimales Nachflammen,** um die thermische Belastung niedrig zu halten.

vektions- bzw. Strahlungsenergie der Flammen ausgesetzt würde. Das Tuch muß darüberhinaus einen genügend geringen Schrumpffaktor aufweisen, um zu vermeiden, daß es bei hohen Temperaturen gegen den Körper des Trägers gepreßt wird. Bei zu starkem Schrumpfen würde die schützende Luftschicht zerstört und die dem Körper übertragene Wärmeenergie zu hoch werden. Die Luftdurchlässigkeit des Stoffes soll relativ niedrig, die Opazität möglichst hoch liegen, um die Wärmeübertragung durch das Tuch infolge von Konvektion und Strahlung möglichst niedrig zu halten. Das Tuch muß bei den auftretenden Temperaturen genügend viel von seiner ursprünglichen Festigkeit behalten, um dem Abreißen einzelner Teile während des Herauskletterns aus der Flugzeugkanzel und des Durchquerens der Flammen so gut wie möglich zu widerstehen. Schließlich sollte das Tuch nach dem Verlassen der Flammen, während es weiterhin einer hohen Strahlungsenergie ausgesetzt ist, nicht weiterflammen.

Die oben beschriebenen Eigenschaften derartiger Tuche sind sicherlich die wichtigsten Charakteristika für den gewünschten Schutz von Militärbekleidungen. Es ist jedoch nicht zu vergessen, daß der Träger im Notfall normalerweise nicht genügend Zeit hat, die Schutzkleidung anzulegen. Schutzanzüge sollten somit routinemäßig getragen werden, sodaß ihr Schutzeffekt bei Unfällen wirklich ausgenützt werden kann. Ferner sind Schutzanzüge für eine Vielzahl unterschiedlicher Situationen und Bedingungen, zum Beispiel von tropischen bis zu arktischen Temperaturen, erforderlich, wobei sie gleichzeitig auch angenehm zu tragen sein sollen, da die betreffenden Personen sonst rebellieren und die Bekleidung gar nicht erst anlegen würden. Der Tragekomfort hat sich beim Entwurf von Schutzanzügen als ein sehr wichtiger Faktor erwiesen! Andererseits müssen die für die Herstellung derartiger Bekleidung gewählten Fasern auch gefärbt werden können, um den verschiedenen militärischen Farbtönen zu entsprechen. Sie müssen außerdem licht- und waschecht und für die Herstellung von Tuchen geeignet sein, die auch nach längerem Tragen ihre Fassung behalten. Die wahrscheinlich am meisten gefragten Uniformen sind Tropenanzüge, die im Normalfall aus einer einzigen Tuchlage mit einem Gewicht von 135,6 g/m<sup>2</sup> hergestellt werden. Derartige Anzüge müssen den Träger vor Verbrennungen bei Unfällen mit brennendem Benzin, wie etwa beim Verlassen eines brennenden Flugzeuges, schützen können.

Unter Berücksichtigung all dieser Anforderungen hat Du Pont in Ergänzung zu Nomex® eine neue Faser für militärische Zwecke entwickelt, die den Namen HT-4 trägt und aus einem neuen Polymeren hergestellt wird.

**Eigenschaften von HT-4**

Wir vergleichen nun die thermischen Eigenschaften von HT-4 und die Eigenschaften der hieraus hergestellten Fasern und Tuche mit den Eigenschaften von Nomex®. Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften entsprechend den oben beschriebenen Anforderungen hat die Entwicklung einer Reihe neuer Testverfahren erforderlich gemacht, von denen einige zur Zeit noch verbessert werden. Das Verteidigungsministerium hat einen Test für Schutzbekleidungen entwickelt, bei dem eine lebensgroße Testpuppe aus glasfaserverstärktem Polyester (GFK) einen 9 m langen

und mit brennendem Flugzeugtreibstoff gefüllten Graben durchläuft. Bei diesen Versuchen werden 113,5 l Benzin verbrannt, wobei die Testpuppe völlig in Flammen eingeschlossen wird. Die Geschwindigkeit beim Durchqueren der Flammen wird so festgelegt, daß die Schutzuniform der Hitzeeinwirkung einmal mehr, einmal weniger lang ausgesetzt ist, um das Verhalten des Materials in verschiedenen Situationen prüfen zu können. Temperaturfühler an der Oberfläche der Testpuppe dienen der Bestimmung der erzielten Schutzwirkung; mit Kupferkalorimetern wird die thermische Belastung des Tuches durch die Flammen gemessen.

Obwohl dieser Test eine gute Vergleichsmöglichkeit zu einer Unfallsituation bietet, kann er nicht als geeignetes Mittel für Forschungs- und Entwicklungszwecke angesehen werden. Das Verfahren ist nämlich äußerst kostspielig und zeitraubend, davon abgesehen, daß man die Flammen nicht ohne weiteres so regeln kann, daß reproduzierbare Prüfbedingungen gegeben sind. Um aussagekräftige Daten zu gewinnen, sind mindestens dreißig Durchgänge pro Test erforderlich. Auf der Basis der Erkenntnisse, die man mit diesen Versuchen gewinnen konnte, hat Du Pont eine Reihe von Labortests für die Bestimmung der thermischen Eigenschaften derartiger Tuche entwickelt, die zusammengenommen sehr gut mit dem Flammengraben test übereinstimmen.

Erste Laborversuche betrafen das Durchschmelzen des Tuches unter gleichzeitiger Lochbildung (Abbildung 8). Das Tuch wird hierbei in einen Metallrahmen gespannt und einer Wärmequelle ausgesetzt. Anschließend mißt man die für die Bildung eines Loches erforderliche Zeitspanne (Aufbrechzeit). Die Wärmequelle gibt eine kombinierte Strahlungs- und Konvektionswärme im Verhältnis von etwa 1 : 1 ab. Sie arbeitet mit einer Reihe von Quarzinfrarotstrahlern für die Erzeugung der Strahlungswärme und mit Mekerbrennern für die Erzeugung der Konvektionswärme. Diese Einrichtung erzeugt 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec. Der Wärmepegel entspricht annähernd der im Flammengraben oder in brennenden Flugzeugen freigesetzten Energie. Die freie Tuchschrumpfung unter Wärmeeinfluß wird gemessen, indem man einen 10 Zoll langen und 2 Zoll breiten Tuchstreifen an der Oberkante einer unter 45°

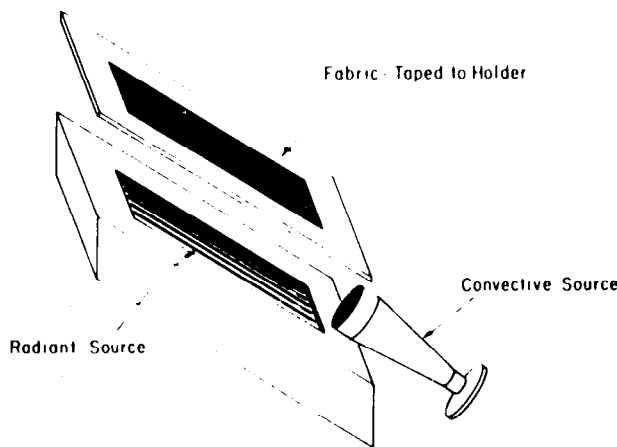


Abb. 8: Das Durchschmelzen eines Tuches unter Lochbildung; gesamte zugeführte Konvektions- und Strahlungswärme im Verhältnis 50 : 50 (einwirkende Wärmemenge = 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec

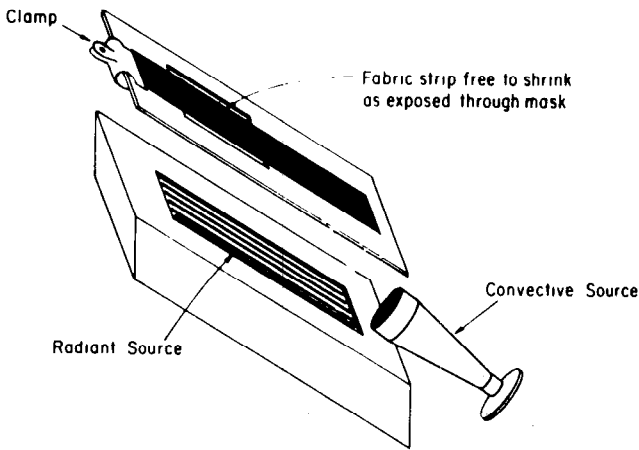


Abb. 9: Tuschrumpfung; gesamte zugeführte Konvektions- und Strahlungswärme im Verhältnis 50 : 50 (einwirkende Wärmemenge = 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec)

geneigten Metallmaske mit einem 2 Zoll × 2 Zoll großen Fenster befestigt und das Tuch durch dieses Fenster 2, 4 oder 6 Sekunden lang einer Hitzequelle mit einem Wärmefluß von 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec aussetzt (Abbildung 9). Die Schrumpfung wird durch Messen des Tuchstreifens vor und nach der Hitzeinwirkung berechnet.

Das Nachflammen wird dadurch bestimmt, daß man das Tuch 5 Sekunden lang der kombinierten Wärmequelle mit 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec aussetzt, dann die Meßkerbrenner abschaltet und die Zeit mißt, die erforderlich ist, bis jegliche Flamme trotz des Einflusses der Strahlungsenergie erloschen ist.

Schließlich wird die Wärmeübertragung unter Bedingungen gemessen, die einer normalen Situation entsprechen (Abbildung 10). Zu diesem Zweck wird eine Tuchprobe in eine Metallmaske mit einem 4 Zoll × 4 Zoll großen Fenster gespannt, die anschließend auf einem Marinitblock befestigt wird, in dem das Kupferkalorimeter eingelassen ist. Die Abmessungen des Kalorimeters werden so gewählt, daß seine thermische Reaktion dem Verhalten der menschlichen Haut entspricht. Über Zwischenstücke wird ein Abstand von 1/4 Zoll zwischen dem Tuch und dem Kalorimeter gesichert. Diese Apparatur wird der Standard-Hitzequelle ausgesetzt, wobei über eine wassergekühlte Blende die Dauer der Wärmeeinwirkung gesteuert werden kann. Man zeichnet die Temperaturerhöhung des Kalorimeters auf; die Temperatur, die 10 Sekun-

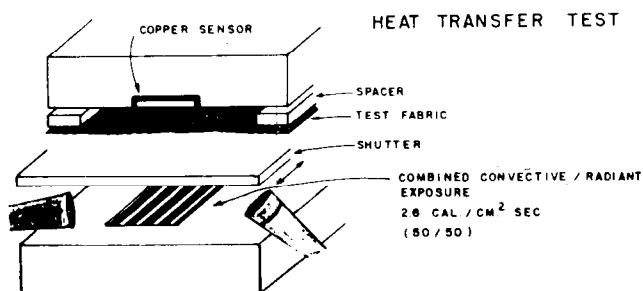


Abb. 10: Prüfung der Wärmeleitfähigkeit (Wärmeübertragungstest); gesamte zugeführte Konvektions- und Strahlungswärme im Verhältnis 50 : 50 (einwirkende Wärmemenge = 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec)

den nach dem Einschieben der Blende gemessen wird, gilt als **Wärmeübertragungsindex**. Je geringer die Temperaturerhöhung, desto größer natürlich der Wärmeschutz des Tuches. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieses Tests und den Resultaten der Versuche mit verschiedenartigen Tuchen und Uniformen im Flammengraben ist sehr gut.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse, die bei thermischen Tests mit ähnlichen Nomex<sup>®</sup>- und HT-4-Proben erzielt worden sind. Hieraus geht hervor, daß HT-4 unter diesen extrem hohen Belastungen überlegen ist. Die Tabelle zeigt, daß die Aufbrechzeit, gemessen an einem gespannten Tuch, für die HT-4-Probe weitaus größer ist. Schrumpfen bei hohen Temperaturen und Nachflammen tritt bei HT-4 praktisch nicht auf. Im Wärmeübertragungstest heizt sich HT-4 wesentlich weniger stark auf als Nomex<sup>®</sup>. Es verdient jedoch festgehalten zu werden, daß Nomex<sup>®</sup>, wenn im Wärmeübertragungstest genügend Schrumpfung zugelassen wird, um das Aufreißen des Materials zu vermeiden, Eigenschaften zeigt, die denen von HT-4 nicht viel nachstehen, weil in diesem Falle infolge des Schrumpfens und der Bildung einer verkohlten Schicht die Isoliereigenschaften des Nomex<sup>®</sup>-Tuches erhalten bleiben. Dies ist für die meisten zivilen Anwendungen von Nomex<sup>®</sup> wichtig, da hier fast niemals ein völliges Eintauchen in Flammen gegeben ist.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Militärstoffen, die auch in Tabelle 1 berücksichtigt wird, ist die Erhaltung der Festigkeit, wenn das Tuch der Einwirkung von Feuer ausgesetzt ist. Die beobachteten Temperaturen liegen hoch genug, um jedes organische Material zu zerstören; die Einwirkungsdauer ist jedoch zumeist sehr kurz. Die kennzeichnende Festigkeit muß deshalb in einer dynamischen Situation gemessen werden. Die für diese Messungen entwickelten Tests bestehen darin, das eine Ende des Tuchstreifens in der oben beschriebenen Schrumpfmessrichtung (Abbildung 9) mit einem Gewicht zu belasten. Der Tuchstreifen wird dann durch das Fenster der Metallmaske einer Wärmequelle von 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec ausgesetzt, wobei man gleichzeitig die Zeit mißt, die verstreicht, bis das Material sich zersetzt und unter der aufgegebenen Belastung zerreißt. Diese Tests werden mit unterschiedlichen Belastungen durchgeführt, sodaß sich schließlich eine Kurve für die Bruchspannung in Abhängigkeit von der einwirkenden Wärme für dynamische Versuchsbedingungen bestimmen läßt.

Tabelle 2: Thermische Eigenschaften von Nomex<sup>®</sup> und HT-4

Eigenschaften	Nomex <sup>®</sup>	HT-4
Gewicht der Probe (oz/yd <sup>2</sup> )	4,5	4,4
Aufbrechzeit (sec)*	1,2	< 60
Schrumpf bei hohen Temperaturen (%)*		
nach 2 sec	55	0
nach 4 sec	60	0
nach 6 sec	60	5
Nachflammzeit (sec)*	11	0
LOI	0,29	0,40
Wärmeübertragungsindex (° F)*		
nach 4 sec	80 (60)**	40
nach 6 sec	148 (78)**	60

\* Einwirkende Wärmemenge: 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec.

\*\* Ausreichende Schrumpfmöglichkeit, sodaß Lochbildung verhindert wird.

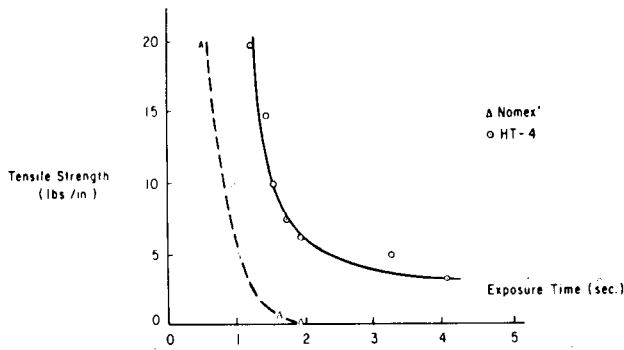


Abb. 11: Reißfestigkeit von Militärstoffen (4,5 oz/yd<sup>2</sup>) bei hohen Temperaturen (einwirkende kombinierte Wärmemenge = 2,6 cal/cm<sup>2</sup>/sec)

Abbildung 11 zeigt die Festigkeitseigenschaften von HT-4 während intensiver Hitzeeinwirkung. Sie ergeben für dieses Material unter denselben Bedingungen eine bessere Erhaltung der Festigkeit als für Nomex<sup>®</sup>. Auch diese Eigenschaft ist bei völligem Eintauchen in die Flammen, wenn die gesamte Schutzkleidung der Gefahr thermischer Zersetzung ausgesetzt ist, von ganz besonderer Bedeutung.

Wie wir bereits bemerkt haben, stimmen die Resultate der Labortests gut mit den Ergebnissen überein, die für die Eigenschaften von Schutzanzügen beobachtet werden konnten, wenn diese brennendem Flugzeugtreibstoff ausgesetzt sind. Abbildung 12 zeigt, daß HT-4-Fasern in Schutzanzügen aus nur einer Tuchlage solchen aus Nomex<sup>®</sup>-Fasern überlegen sind, da sie im Flammengrabetest wesentlich besseren Schutz ergeben. Uniformen aus zwei Lagen Nomex<sup>®</sup>, die dementsprechend das doppelte Tuchgewicht aufweisen, bieten in derartigen Fällen den besten Schutz. Von doppelten HT-4-Tuchen erwartet man noch bessere Eigenschaften. Alle Ergebnisse mit der Testpuppe stimmen gut mit den Wärmeübertragungswerten überein, die in den Labortests ermittelt worden sind.

Die hier beschriebenen Versuche lassen darauf schließen, daß HT-4 für die Herstellung militärischer Schutzanzüge wahrscheinlich besser geeignet ist als Nomex<sup>®</sup>. Nomex<sup>®</sup> ist jedoch für zahlreiche nichtmilitärische Anwendungen, wie beispielsweise für Filter, Trockenfilze, elektrische Isolierungen und Bügelpres-

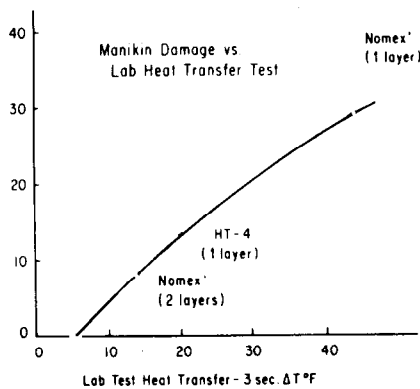


Abb. 12: Korrelation von Flammentestergebnissen mit den Laboruntersuchungen; Zerstörung einer Testpuppe beim Flammentest (nom. 3 sec) in 2 pc. Militäruniform (%)

senbespannungen, geeignet, bei denen Hitzebeständigkeit verlangt wird. Ich möchte hier kurz noch einige andere Eigenschaften von Nomex<sup>®</sup> und HT-4 besprechen, die sich auf derartige Anwendungsfälle beziehen:

In vielen industriellen Anwendungen ist eine langfristige Beständigkeit gegen Temperaturen unterhalb der schnellen pyrolytischen Zersetzung von großer Bedeutung. Was diese Eigenschaften anbelangt, ist, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, Nomex<sup>®</sup> der HT-4-Faser überlegen. In Form eines typischen 152,6 g/m<sup>2</sup>-Stapelfasertuches behält Nomex<sup>®</sup> nach 16 Tagen bei 300<sup>o</sup> C noch 57% seiner Festigkeit, während die Festigkeit von Tuchen aus HT-4 unter denselben Bedingungen auf 11% absinkt.

Tabelle 3: Langfristige thermische Beständigkeit

Behandlungsdauer	Verbleibende Bruchfestigkeit in %*	
	Nomex <sup>®</sup>	HT-4
bei 280 <sup>o</sup> C:	4 Tage	90
	8 Tage	79
	16 Tage	71
bei 300 <sup>o</sup> C:	4 Tage	86
	8 Tage	70
	16 Tage	57

\* 4,5 oz/yd<sup>2</sup> von Tuchen aus Stapelfasern

Vom thermischen Verhalten kommen wir zur *hydrolytischen Beständigkeit*, einer weiteren wichtigen Eigenschaft bei industriellen Anwendungen. Beim industriellen Einsatz hitzebeständiger Fasern oder Tuchen, wie gerade bei der Verwendung in Filtern, ist oft auch die Einwirkung von Säuren oder Basen gegeben. In diesen Fällen ist Nomex<sup>®</sup> im allgemeinen den HT-4-Produkten überlegen (Tabelle 4). Während HT-4 in einigen sauren Medien etwas beständiger ist als Nomex<sup>®</sup>, zeigt dieses Material bei der Einwirkung von stark alkalischen Medien geringere Beständigkeit. So zersetzt sich HT-4 in kochender 4%iger Natronlauge (NaOH) nach 4 Stunden vollständig, während Nomex<sup>®</sup> unter denselben Bedingungen immerhin noch 77% seiner Festigkeit behält.

Tabelle 4: Hydrolytische Beständigkeit

Einwirkung von:	Kochdauer	Verbleibende Bruchfestigkeit in %	
		Nomex <sup>®</sup>	HT-4
Schwefelsäure, 10 %ig	7 Std.	89	100
Natronlauge, 0,4 %ig	2 Std.	92	97
	4 Std.	88	91
Natronlauge, 4,0 %ig	2 Std.	81	40
	4 Std.	77	—

Die Farbgebung ist ein weiterer wichtiger Punkt. Die meisten hitzebeständigen Fasern können nur unter Schwierigkeiten gefärbt werden, und HT-4 und Nomex<sup>®</sup> bilden hier keine Ausnahme. Nomex<sup>®</sup> läßt sich jedoch mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand färben und erreicht eine vernünftige Lichtechtheit. Auch werden bereits modifizierte Nomex<sup>®</sup>-Fasern entwickelt, die eine Erhöhung der Lichtechtheit bis zu einem Grad bieten, der anspruchsvolleren Zwecken, wie beispielsweise ihrer Verwendung in Flugzeugsesseln, genügt.

HT-4 läßt sich gegenwärtig noch nicht färben. Es ist zu bemerken, daß die Ansprüche des Militärs hinsichtlich der Farbgebung sehr hoch sind, wobei glücklicherweise einige wenige Farbtöne ausreichen. So sind bei der Herstellung von Nomex®-Tuchen für militärische Zwecke durchgefärbte Fasern verwendet worden, und dasselbe Verfahren wird auch für HT-4 angewendet.

**Schlußbetrachtungen**

Wir haben die Hauptparameter von Tuchen definiert, die für den Schutz gegen kurzzeitige Einwirkung sehr großer Wärmemengen, wie etwa bei völligem Eintauchen in ein Flammenmeer, erforderlich sind. Tuche aus HT-4-Fasern sind in derartigen Katastrophenfällen wirksamer als Nomex®-Produkte, so wie Nomex®-Stoffe den Werkstoffen Nylon und Baumwolle überlegen waren. Die Schutzeigenschaften von HT-4 gehen nicht auf Kosten anderer wichtiger Merkmale, wie Komfort, Abriebfestigkeit, Färbbarkeit oder Lichtechtheit.

Nomex® bleibt eine wichtige Faser für industrielle Anwendungen, besonders wenn langfristige Hitzebeständigkeit und Resistenz gegen hydrolytisches Zersetzen und nicht nur ein gewisser Schutz gegen unbedeutendere Wärmeeinflüsse erforderlich sind.

**Tabelle 5: Fasereigenschaften**

Eigenschaften	Meßeinheit	Nomex®	HT-4
Titer	(den)	1,5	1,0
Festigkeit	(g/den)	4,0	3,8
Dehnung	(%)	35	6,0
Modul	(g/den)	70	100
Bruchbelastung	(g/den)	1,0	0,2

**Faser- und Tucheinheiten**

Die typischen Eigenschaften von HT-4-Fasern wurden in Tabelle 5 zusammengestellt und mit den Eigenschaften der Nomex®-Fasern verglichen. Die Tucheinheiten hängen natürlich weitgehend von den Herstellungs- und Veredlungsverfahren ab, und die Betonung der einzelnen Eigenschaften kann entsprechend dem Endverwendungszweck variieren. Tabelle 6 zeigt als Beispiel die Eigenschaften von zwei ähnlichen Tuchen aus Nomex® und HT-4. HT-4-Tuche weisen hohe Pilling- und Abriebfestigkeit auf. Die Fasern beider Tuche sind in salbeigrüner Schattierung durchgefärbt und besitzen eine ähnlich hohe Lichtechtheit. HT-4-Tuche können so behandelt werden, daß sie ausgezeichneten Tragekomfort bieten. Konfektion und Veredlung sind für die Herstellung komfortabler Schutzanzüge von größter Bedeutung. In Versuchen unter tropischen Bedingungen haben sich HT-4-Anzüge, die gleichzeitig höchsten Schutz und Komfort bieten, hinsichtlich der Trageigenschaften den Bekleidungen aus Baumwolle als überlegen erwiesen.

**Diskussion**

**Albrecht:** Herzlichen Dank, Herr Dr. Pamm, daß Sie uns diese drei etwas außergewöhnlichen Fasern, die heute bereits im Markt Eingang gefunden haben, mit einer ganz kritischen Beobachtung ihrer Eigenschaften vorgestellt haben.

**Falkai:** Welche Gummihaftung zeigt die Faser B?

**Pamm:** So, wie das für alle neuen Polymeren der Fall ist, mußten wir natürlich eine neue Technologie entwickeln, um eine entsprechende Haftung zu erzielen. Im Moment sind wir mit unseren Erfolgen sehr zufrieden, und wir können bei den verschiedenen Reifenversuchen eine bessere Haftung zwischen der Faser B und Gummi nachweisen als mit Stahl- oder mit Glasfasern. Fast möchte ich sagen, daß die Verhältnisse auch problemloser sind als bei Polyester.

**Falkai:** Wie ist die Wasseraufnahmefähigkeit der HT-Faser, deren interessante Eigenschaften Sie uns gezeigt haben? Ich muß annehmen, daß sie auf Grund der Hydrolysenempfindlichkeit und auf Grund der anderen Eigenschaften — verglichen mit Nomex — doch höher liegt als bei Nomex selbst. Wie hoch liegt sie?

**Pamm:** Ich kann Ihnen hier keine konkreten Zahlen sagen, denn ich habe sie nicht im Kopf.

**Olejnik:** Während der Herstellung der Faser B oder PRD 49 haben Sie einen flüssigen kristallinen Zustand vorliegen. Glauben Sie, daß Beziehungen zwischen dem flüssigen kristallinen Zustand, der Festigkeit und dem Modul der Faser B bestehen?

**Pamm:** Das weiß ich nicht.

**Vollbracht:** Ich möchte fragen, wie die Eigenfarbe des HT 4-Polymeren aussieht. Ist sie weiß oder grün oder gelb? Außerdem haben Sie von durchgefärbten Fasern gesprochen. Verstehen Sie darunter spinngefärbte?

**Pamm:** Es wurde während des Spinnens gefärbt. Die Eigenfarbe ist gelb.

**Albrecht:** Wenn Sie heute gefragt werden, für welchen wirklichen Verwendungszweck man HT-4 einsetzt und für welchen Nomex, könnten Sie das, bitte, noch genauer definieren? Wenn ich Sie richtig verstanden habe, empfehlen Sie dort, wo die Flamme tatsächlich einwirkt, HT-4, während da, wo allgemeine Gebrauchstüchtigkeit und hohe Temperaturbeständigkeit erforderlich sind und vielleicht einmal eine Flamme einwirkt, Nomex.

**Pamm:** Nomex ist für lange Dauer gedacht, während HT-4 für den Katastrophenfall verwendet werden soll.

**Albrecht:** Also beispielsweise für Rennfahreranzüge.

**Pamm:** Wenn man mit schweren Geweben auskommt, dann ist Nomex empfehlenswert, wenn aber Komfort und leichte Bekleidung gewünscht werden, dann empfehlen wir HT-4.

**Tabelle 6: Tucheinheiten**

Eigenschaften	Meßeinheit	Nomex®	HT-4
Gewicht	kg/m <sup>2</sup>	152,6	149,2
Griffestigkeit (Kette/Schuß)	kg	77,5/76,1	57,5/39,4
Streifenreißkraft (Kette/Schuß)	kg/cm	18,9/19,4	19,2/12,6
Einreißprobe (Kette/Schuß)	kg	5,9/5,0	3,6/2,7
Luftdurchlässigkeit	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /min	51,8	13,7
Accelerotor	1 min	1,0	1,1
(Gewichtsverlust in %)	3 min	2,8	3,2
	5 min	4,5	5,1
Stoll-Biegetest (Kette/Schuß)			
Zyklus bis zur Zerstörung	→	1218/1524	1342/1459
Stoll-Scheuertest			
Zyklus bis zur Zerstörung	→	232	265
Pilling-Trommelschleuder	30 min	4,1	5,0
	60 min	3,5	5,0
	90 min	2,8	5,0
Lichtfestigkeit (Salbeigrün)	20 Std.	4,0	4,3

## Abbau und Stabilisierung beim Herstellungs- und Verformungsprozeß faserbildender Polyester und Polyamide

Dr. Heinz Z i m m e r m a n n

Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof, DDR

Anhand von makromolekular-analytischen und thermoanalytischen Untersuchungen an Polyestern und Polyamiden wird über den Verlauf und Umfang verschiedener unter den Bedingungen des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses eintretender Abbaureaktionen und über die Möglichkeiten ihrer Beeinflussung berichtet.

Es wird erläutert, in welchem Ausmaß das thermische und das thermooxidative Verhalten von Polyäthylenterephthalat (PÄT) von den als Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren verwendeten Metallderivaten bestimmt wird. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die thermooxidative Beständigkeit des PÄT durch den Einbau von Cokomponenten in die Polyesterkette vermindert wird.

Die in einer Gelbildung zur Auswirkung kommenden thermisch aktivierten Schädigungsreaktionen von Polyamiden werden in ihrer Abhängigkeit von der Primärstruktur der Polymeren und dem Sauerstoffpartialdruck dargestellt.

The course and extent of various degradation reactions with polyesters and polyamides under preparation and processing conditions as well as possibilities of controlling these reactions are discussed on the basis of analytical and thermoanalytical investigations.

The dependence of the extent of thermal and thermooxidative effects in polyethylene terephthalate (PET) on the metal derivatives used as transesterification and polycondensation catalysts is explained and the decrease in thermooxidative stability of PET by introduction of cocomponents into the polyester chain is demonstrated by examples.

With polyamides the thermooxidative degradation resulting in gel formation is related to the original structure of the polymers and to the partial pressure of oxygen.

Bei dem praktischen Gebrauch von Fasermaterialien bewirken die Umweltbedingungen Veränderungen der chemischen oder auch der physikalischen Struktur der jeweiligen Polymeren, die entsprechend der Intensität dieser schädigenden Einflüsse zu einer mehr oder weniger raschen Minderung der Gebrauchswerteigenschaften, z. B. durch Verringerung der Reißkraft oder Versprödung der Fasern, führen. Aber bereits unter den Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen insbesondere von Schmelzspinnfasern können durch die Einwirkung von Hitze, Sauerstoff und Feuchtigkeit Abbauprozesse eintreten, die sich u. a. im Absinken der Molmasse durch Kettenspaltungen, der Bildung neuer funktioneller Gruppen in der Polymerkette oder vernetzter Strukturen sowie von Verfärbungen auswirken. Obwohl solche Abbauprozesse zumeist nur in geringem Umfange ablaufen, können Störungen des Produktionsprozesses oder eine von vornherein geringere Qualität der Fasern bzw. latent größere Instabilität beim Gebrauch die Folge sein.

Die Beschäftigung mit dem Abbau von Polymeren ist daher sowohl aus wissenschaftlichen als auch aus technischen Gründen von Bedeutung. Nur durch eine

möglichst tiefgehende Kenntnis des oft recht komplexen Reaktionsgeschehens und Zusammenwirkens verschiedener Faktoren können Wege gefunden werden, diese unerwünschten Effekte hintanzuhalten. Die Vielzahl der Publikationen und Patente auf diesem Gebiet zeigt, in welchem Maße dem Rechnung getragen wird.

Am Beispiel von Polyestern und Polyamiden möchte ich hier einen Überblick über einige solche Abbauprozesse und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung geben.

### Hydrolytischer Abbau von PÄT

Zunächst einige Bemerkungen zum hydrolytischen Abbau von Polyäthylenterephthalat (PÄT) unter den hier zur Diskussion stehenden Bedingungen.

Da PÄT an der Luft rasch Feuchtigkeit aufnimmt, besteht beim Aufschmelzen eines Granulats im Schmelzspinnaggregat die Gefahr eines hydrolytischen Abbaus, der die Spinnbarkeit im laufenden Betrieb und die Eigenschaften der ersponnenen Fäden beeinträchtigt. Die Wassersorption ist von der Lagerungsdauer, der Luftfeuchtigkeit und der Korngröße des Granulats abhängig. Sie erreicht normalerweise unter den Bedingungen, die im Produktionsprozeß zu einer Feuchtigkeitserhöhung führen können, nicht den Gleichgewichtswassergehalt von 0,4 bis 0,5 %, der für PÄT bei 65 % rel. Luftfeuchte bekannt ist. Bei Würfeln mit 3,16 Zoll Kantenlänge beträgt die Wasseraufnahme nach 0,5 h etwa 0,025 %, bei Pulver (40 mesh) etwa 0,125 %<sup>1</sup>.

Eine theoretische Betrachtung zeigt jedoch, daß sich bereits der durch sehr kleine Wassermengen verursachte hydrolytische Abbau stark auf den Durchschnittspolymerisationsgrad auswirkt. In Tabelle 1 sind die Auswirkungen eines berechneten hydrolytischen Abbaus in Abhängigkeit vom jeweiligen Wassergehalt des PÄT dargestellt.

Tabelle 1: Berechneter hydrolytischer Abbau in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Polyäthylenterephthalats

Wassergehalt des PÄT		$\bar{P}_n$	$[\eta]$	$\eta_{rel}$	Abbau in %	
%	(Mol H <sub>2</sub> O)				$\bar{P}_n$	$[\eta]$
0,01	0,118	110	0,69	1,388	10,5	7,5
0,02	0,236	98	0,64	1,356	19,0	13,3
0,05	0,589	89	0,60	1,331	37,0	27,7
0,10	1,176	69	0,50	1,273	58,2	45,0
		46	0,38	1,207		

Man kann sicher annehmen, daß ein Teil des gegebenenfalls in einem PÄT-Granulat enthaltenen Wassers beim Aufschmelzen zum Verspinnen durch die Stickstoffspülung aus dem Spinnaggregat entfernt wird, bevor es hydrolytisch wirksam werden kann. Die berechneten Werte lassen jedoch erkennen, daß selbst ein effektiv wirksam werdender Wassergehalt von 0,01 % noch einen merklichen Viskositätsabfall durch hydrolytische Spaltung der Polyesterketten bewirkt.

**Thermischer Abbau von PÄT**

Eine hydrolytische Schädigung kann durch sorgfältige Prozeßführung und -überwachung weitgehend ausgeschlossen werden, die thermische Belastung der Polyester-schmelze hingegen ist untrennbar mit der hohen Herstellungs- und Verarbeitungstemperatur von etwa 280 °C verbunden. Es ist daher verständlich, daß der thermische Abbau des PÄT eingehend untersucht worden ist.

Auswirkungen des thermischen Abbaus sind in erster Linie das durch Kettenspaltung verursachte Absinken der Molmasse und damit auch der Schmelz- bzw. Lösungsviskosität, die Zunahme von Carboxylendgruppen sowie die Verfärbung des Polyesters.

Den Haupteinfluß auf die Abbaugeschwindigkeit übt die Reaktionstemperatur aus, zum anderen jedoch auch Art und Menge der als Umesterungs- bzw. Polykondensationskatalysatoren eingesetzten Metallderivate. Die unter bestimmten Umständen zu beobachtende unzureichende thermische Beständigkeit der Polyester-schmelze wirkt sich besonders nachteilig aus, wenn im Produktionsgang längere Verweilzeiten der Polyester-schmelze erforderlich sind. Die Abbaureaktionen verlaufen so lange, wie sich das Polyäthylen-

terephthalat bei hohen Temperaturen in dem Reaktionsgefäß befindet. Bis vor wenigen Jahren fand man deshalb in Beschreibungen des technologischen Prozesses häufig die Angabe, daß die Polykondensatschmelze schnellstens aus dem Autoklaven abgelassen werden müßte, sobald der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht ist.

Ein Beispiel für das Zusammenwirken von Temperatur und Katalysator auf die Viskositätskonstanz und den Carboxylgruppengehalt einer Polyäthylenterephthalatschmelze beim Aufbewahren unter Stickstoff zeigt Abbildung 1 an einem Vergleich von zwei mit verschiedenen Katalysatoren hergestellten Polyestern.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen kann es als gesichert angesehen werden, daß der thermische Abbau des PÄT durch eine statistisch erfolgende Spaltung von Esterbindungen eingeleitet wird, analog der Pyrolyse einfacher organischer Ester, die zu Olefin und Säure zerlegt werden.

Auch bei PÄT verläuft die Spaltung der Esterbindung wahrscheinlich nicht homolytisch über freie Radikale, sondern heterolytisch, da der thermische Abbau durch Zusatz von Radikalfängern nicht beeinflusst wird<sup>2</sup>.

Die verschiedenen möglichen Folgereaktionen der Spaltprodukte der Polyesterkette sind von Ritchie<sup>3</sup>, Goodings<sup>2</sup> und Kardash<sup>4</sup> außer direkt am PÄT vor allem mit Hilfe von Modellverbindungen untersucht worden, die charakteristische Segmente der Polyesterkette oder von Folgeprodukten des thermischen Abbaus darstellen.

Wir hatten in den vergangenen Jahren, ebenfalls in Modellreaktionen, zusätzlich den Einfluß von als Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren verwendeten Metallverbindungen auf die Abbau- und Folgereaktionen untersucht<sup>5</sup>. Wenn man die Versuchsergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen zusammenfaßt, kann man für die Hauptschritte des komplexen Abbaugeschehens folgendes Reaktionsschema diskutieren:

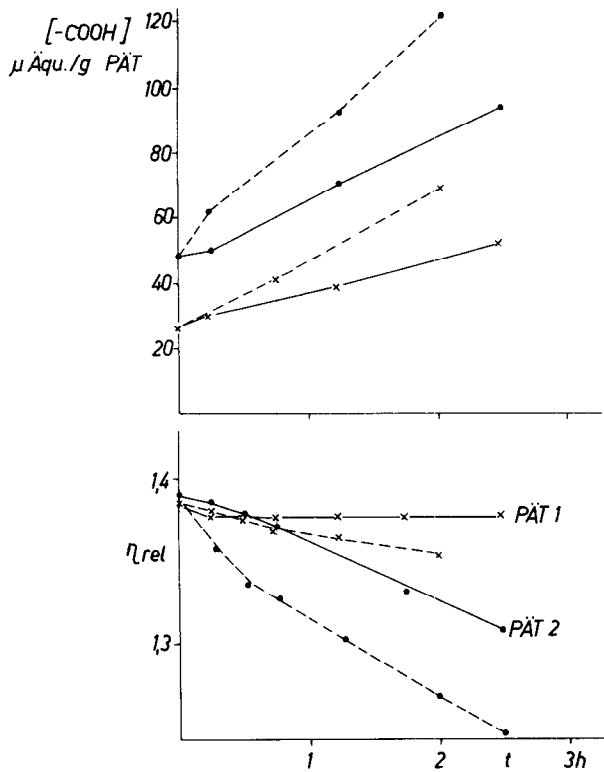
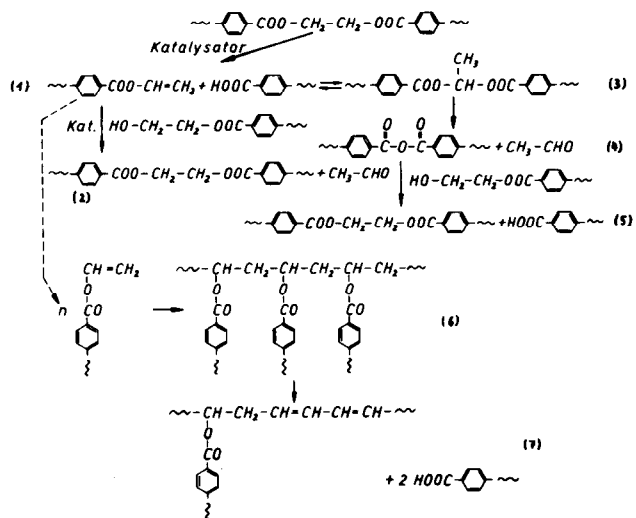


Abb. 1: Änderung der relativen Lösungsviskosität und des Carboxylgruppengehaltes beim Erhitzen von PÄT auf 280 °C (—) und 290 °C (---) unter Stickstoff

Katalysator:

- (x) PÄT 1: Mn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>  
Sb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>  
Triphenylphosphat
- (●) PÄT 2: Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>  
Co (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>  
Mn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Formelschema 1: Chemismus des thermischen Abbaus von Polyäthylenterephthalat

Der Initialschritt besteht in einer statistisch erfolgenden Kettenspaltung unter Bildung einer Vinylester-

und einer Carboxylendgruppe (1). Diese Reaktion wird von den verschiedenen Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren unterschiedlich stark beschleunigt. Solange die Endgruppen des Polyesters noch in überwiegender Zahl aus Hydroxylgruppen bestehen, werden die Vinylesterendgruppen durch diese umgeestert, der Vinylalkohol lagert sich sofort in Acetaldehyd um, der entweicht (2). Dabei wird wieder eine Polyesterbindung gebildet, sodaß summarisch gesehen, statt einer Hydroxyl- nun eine Carboxylendgruppe vorhanden ist, die Zahl der Polyesterketten und der Durchschnittspolymerisationsgrad jedoch gleich geblieben sind. Da die Kettenspaltung und diese Wiederaufbaureaktion die Polykondensation von Anfang an begleiten, ist es verständlich, daß der Carboxylgruppengehalt der polykondensierenden Schmelze stetig zunimmt, ohne daß der Kondensationsverlauf zunächst merklich davon beeinträchtigt wird.

Die Umesterungsreaktion der Vinylestergruppen wird im Gegensatz zu den anderen möglichen Folgereaktionen ebenfalls von den Katalysatoren beschleunigt, sodaß sie auch aus diesem Grund den Reaktionsablauf bevorzugt bestimmen wird. Erst wenn die Zahl der Hydroxylgruppen weit abgesunken ist, wobei in gleichem Maße die Zahl der Carboxylgruppen angestiegen ist, treten andere Folgereaktionen in den Vordergrund.

In diesem Stadium des thermischen Abbaus ist eine Anhäufung von Vinylesterendgruppen im Polyester möglich, die polymerisieren können (6). Dabei bilden sich verzweigte Polyesterketten, die Segmente vom Polyvinylterephthalat-Typ enthalten. Diesen Polyvinylterephthalateinheiten unterliegen wiederum der Esterspaltung, die in diesem Teil der Polymerenmoleküle besonders rasch verläuft, da die in der Kette entstehende Doppelbindung, in dem Bestreben, ein konjugiertes System auszubilden, die weitere Abspaltung von Polyesterketten mit Carboxylendgruppen begünstigt (7). Damit entstehen in der Polyesterkette konjugierte Polyensequenzen, die die farbgebende Komponente in thermisch geschädigtem PÄT sein können<sup>6</sup>.

Yoda<sup>7</sup> isolierte aus thermooxidativ abgebautem PÄT ein braunes, gelartiges Produkt, das wahrscheinlich eine solche im Polyester fixierte Polyenstruktur besitzt.

Außer den hier genannten, das Gesamtgeschehen bestimmenden Abbaureaktionen verlaufen ganz sicher noch eine Vielzahl anderer Reaktionen in einer thermisch belasteten Polyesterschmelze. In kleineren Mengen konnten zahlreiche weitere Spaltprodukte nachgewiesen werden<sup>2</sup>. Unter den gasförmigen Abbauprodukten nimmt jedoch Acetaldehyd mit 80% den Hauptanteil ein. Als weitere flüchtige Abbauprodukte treten Terephthalsäure und Terephthalsäuremonoglykolester, als Folge der statistischen Spaltung von Esterbindungen nahe den Enden der Polymerketten, sowie Oligomere auf.

Diese Abbauprodukte bilden den Hauptbestandteil des sogenannten Spinnrauches, der aus dem zum Faden erstarrenden Schmelzstrahl unterhalb der Spinndüse austritt und sich auf den Spinnaggregaten niederschlägt. Der Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen im Polyester, die unter bestimmten Bedingungen der Verarbeitung mobilisiert werden und zu Störungen Anlaß geben, steht daher zumindest indirekt auch mit dem Grad der thermischen Schädigung einer Polyesterschmelze in Beziehung. Die Oligomerenpro-

blematik ist im vergangenen Jahr an dieser Stelle auf der 11. Internationalen Chemiefasertagung ausführlich behandelt worden; ich möchte daher nicht weiter darauf eingehen.

Es ist nach diesen Versuchsergebnissen unwahrscheinlich, daß der von einzelnen Autoren<sup>8</sup> diskutierte Abbau vom Kettenende her eine wesentliche Rolle in dem thermischen Abbau von PÄT-Schmelzen spielt. Es ist demzufolge auch nicht möglich, die thermische Stabilität durch Blockierung der Hydroxylendgruppen zu erhöhen, wie es von diesen Autoren vorgeschlagen worden ist. Im Gegenteil, wie hier dargelegt, wird gerade durch das Vorhandensein freier Hydroxylendgruppen die Polyesterkette nach einer Spaltung wieder regeneriert, sodaß die Polyesterschmelze auch längere Verweilzeiten unter thermischer Belastung ohne Viskositätsabfall übersteht. Erst wenn die Hydroxylgruppen als Folge der laufend eintretenden Kettenspaltungen verbraucht sind, gewinnen die destruktiven Reaktionen das Übergewicht, und Molmasse und Viskosität sinken ab.

Um eine thermisch stabile Polyesterschmelze zu erhalten oder um sehr hohe Molmassen zu erreichen, muß daher die Carboxylgruppenbildung schon während der Polykondensation möglichst weitgehend unterdrückt werden. Das kann erreicht werden, indem man zu hohe Reaktionstemperaturen vermeidet und zum anderen Katalysatoren verwendet, die die Kettenspaltung nur wenig fördern, wie z. B. Antimon- oder Germaniumverbindungen.

Das Problem besteht dabei jedoch darin, daß diese Verbindungen zwar hochwirksam als Polykondensationskatalysatoren sind, jedoch die erste Stufe des Herstellungsprozesses, die Umesterung des Dimethylterephthalats (DMT) mit Glykol, nicht katalysieren. Die dafür geeigneten Metallderivate gehören aber oft zu den besonders abbauaktiven Katalysatoren, wie z. B. Zink- oder Kobaltverbindungen.

Ein Weg, um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurde in der gezielten Beeinflussung der Katalysatorwirksamkeit gefunden. Die Löslichkeit der Metallverbindungen im Reaktionsgemisch ist die Voraussetzung für ihre katalytische Wirksamkeit, für die erwünschte positive bei den Umesterungsreaktionen, wie für die Katalyse der Abbaureaktionen. Durch Überführung in unlösliche, katalytisch nicht mehr wirksame Metallphosphate bzw. -phosphite, können die als Umesterungskatalysatoren eingesetzten Metallderivate nach der Umesterung des DMT vor der in Gegenwart von Antimon-, Titan- oder Germaniumverbindungen durchgeführten Polykondensation blockiert werden.

Zu diesem Zweck wird dem Umesterungsprodukt eine dem Metallsalz äquivalente bis doppelt äquivalente Menge eines Phosphor- bzw. Phosphorigsäureesters zugesetzt. Damit kann sowohl die abbaufördernde Wirkung von Zink- oder Kobaltsalzen als auch die durch Manganverbindungen verursachte Braunfärbung des PÄT völlig unterdrückt werden<sup>9</sup>.

Eine wesentliche Voraussetzung für dieses Verfahren ist die Tatsache, daß Antimonverbindungen, aber auch Titan- und Germaniumverbindungen, von den Phosphor- oder Phosphorigsäurederivaten in ihrer katalytischen Effektivität nicht beeinträchtigt werden<sup>9</sup>.

Eine bewährte Katalysator/Inhibitor-Kombination ist z. B. Mn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Triphenylphosphat bzw.



-phosphit. Phosphorsäure ist für die Blockierung des Katalysators weniger gut geeignet, da durch die Säure die Glykolätherbildung begünstigt wird.

Einen Vergleich des thermischen Verhaltens eines mit einer solchen Katalysator/Inhibitor-Kombination hergestellten PÄT mit dem eines PÄT ohne Zusatz eines Phosphorsäurederivates zeigte bereits Abbildung 1.

Die auf diese Weise erreichbare thermische Stabilität der Polyesterschmelze — wir konnten beim Aufbewahren unter Stickstoff bei 280 °C eine Viskositätskonstanz über 8 h nachweisen — dürfte allen praktischen Erfordernissen genügen.

Die in der Literatur zu findenden Angaben zur Kinetik des thermischen Abbaus von PÄT geben kein einheitliches Bild<sup>1</sup>. Das liegt einmal daran, daß der unterschiedliche Einfluß der Katalysatoren nicht genügend berücksichtigt wurde und zum anderen daran, daß die verschiedenen zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs angewandten Methoden z. T. zu unterschiedlichen Ergebnissen führen müssen. Die Abbaugeschwindigkeit wurde aus der Menge der flüchtigen Abbauprodukte, der Änderung der Lösungs- bzw. Schmelzviskosität und aus der Konzentrationsänderung der Endgruppen bestimmt. Aus dem bisher Gesagten geht aber hervor, daß z. B. die Zunahme der Carboxylendgruppen, die tatsächlich ein Maß für die Zahl der in der Zeiteinheit eingetretenen Kettenspaltungen ist, durchaus nicht von einer parallelgehenden Viskositätserniedrigung begleitet sein muß.

Wir haben daher bei Untersuchungen der Kinetik des metallionenkatalysierten Abbaus die Carboxylgruppenzunahme unseren Berechnungen zugrunde gelegt<sup>10</sup>.

In dem in Abbildung 2 dargestellten Diagramm sind die während der Polykondensation im Vakuum in Gegenwart verschiedener Katalysatoren und anschließendem Aufbewahren der gerührten Polyesterschmelze unter Stickstoff ( $\downarrow N_2$ ) erhaltenen Meßwerte nach dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung aufgetragen.

Die Abbildung demonstriert einmal den unterschiedlichen abbaubeschleunigenden Effekt der Katalysatoren und zum anderen die Tatsache, daß die Kettenspaltungen von Anfang an verlaufen und daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für beide Bereiche gelten.

Als Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden errechnet (Katalysatorkonzentration  $3 \cdot 10^{-4}$  Mol/Mol PÄT):

$$k_{Sb} = 0,42 \cdot 10^{-3} h^{-1}; k_{Ge} = 0,65 \cdot 10^{-3} h^{-1}; k_{Zn} = 1,0 \cdot 10^{-3} h^{-1}.$$

In der Literatur, z. B. bei Goodings<sup>2</sup>, und in Patentschriften sind Angaben zu finden, daß der thermische Abbau von PÄT durch Rühren der Schmelze verringert wird. Die in Tabelle 2 einander gegenübergestellten Zahlenwerte beweisen, daß tatsächlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des thermischen Abbaus in stationärer Phase, unter Bedingungen also, wie sie in technischen Systemen durch Verweilzeiten der Schmelze in Rohrleitungen oder Aufschmelzvorrichtungen gegeben sein können, etwa doppelt so groß sind wie im gerührten System.

Für die Untersuchungen wurden kommerzielle Polyestergranulate eingesetzt, deren in der Tabelle angegebener Katalysatorgehalt analytisch bestimmt wurde.

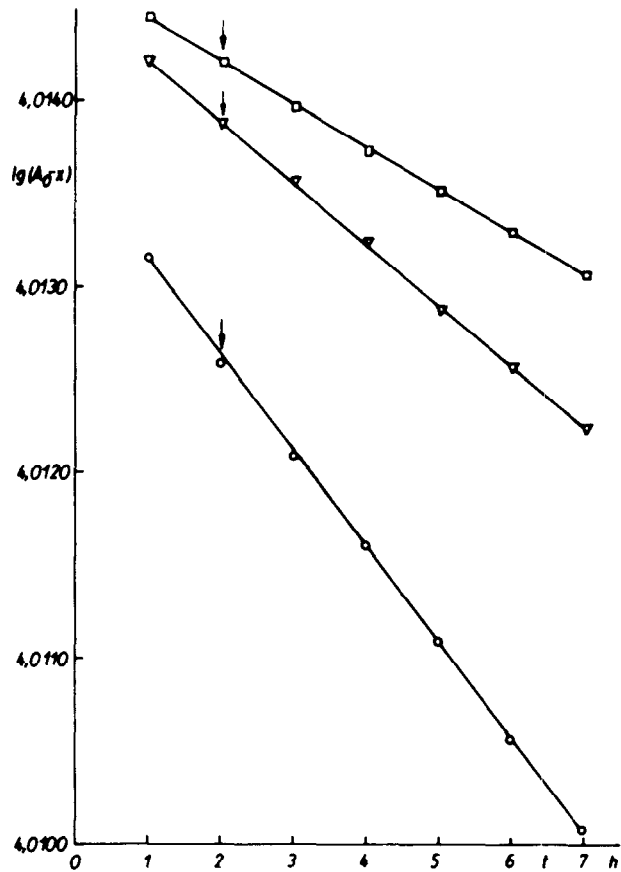


Abb. 2: Carboxylgruppenzunahme von PÄT in Abhängigkeit von Katalysatoren bei 280°C ( $\downarrow N_2$ ), aufgetragen nach dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung  
 □ Sb-Glykolat; ▽ K<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>; ○ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>

Der Katalysatoreinfluß, bedingt sowohl durch die Art als auch durch die Konzentration der jeweiligen Metalle, kommt auch in diesen Versuchsergebnissen deutlich zum Ausdruck.

Im Zusammenhang mit den reaktionskinetischen Betrachtungen sei noch einmal herausgestellt, daß es sich bei dem thermischen Abbau im Temperaturbereich der Herstellung und Verarbeitung nicht im eigentlichen Sinne um die Pyrolyse der chemischen Verbindung Polyäthylenterephthalat handelt, die erst oberhalb 330 bis 340 °C und unbeeinflusst von den Katalysatoren rasch erfolgt, sondern um Abbauprozesse des

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und Aktivierungsenergien E<sub>A</sub> des thermischen Abbaus von PÄT bei 280 °C unter Stickstoff in Abhängigkeit von verschiedenen Katalysatoren und den Aufbewahrungsbedingungen

Katalysator [10 <sup>-4</sup> %]	unter Rühren	in stationärer Phase	
	k [10 <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ]	k [10 <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ]	E <sub>A</sub> [Kcal/Mol]
20 Ca/428 Sb	0,53	1,01	46,0
70 Mn/76 Ge/79 P	0,56	1,05	46,0
20 Zn/160 Sb	0,70	1,45	42,7

Systems Polyester/Katalysator. Man muß bedenken, daß der Umsatz, bezogen auf spaltbare Esterbindungen, lediglich bis zu etwa 1 Prozent beträgt, entsprechend einer Bildung von rund 100<sup>u</sup> Äqu. COOH/g PÄT. Polyester, die eine solche Zahl von Carboxylgruppen enthalten, sind aber in ihren polymerspezifischen Charakteristika bereits so stark in negativer Weise verändert, daß sie für praktische Zwecke unbrauchbar sind.

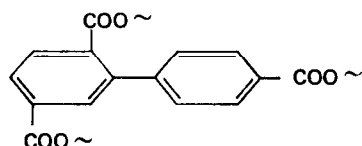
**Thermooxidativer Abbau von Polyestern**

Die Kenntnisse über den Chemismus, die Kinetik und die Auswirkungen des thermooxidativen Abbaus von PÄT sind noch nicht so umfassend wie die über den thermischen Abbau. Zwar wurde bereits von Marshall und Todd<sup>11</sup> die beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs auf den thermischen Abbau von PÄT nachgewiesen, systematische Untersuchungen wurden jedoch erst von Michajlov u. a.<sup>12</sup>, Levantovskaja, Kovarskaja u. a.<sup>13</sup> sowie von Buxbaum<sup>1</sup> durchgeführt.

Buxbaum wandte für seine Untersuchungen zum Chemismus des thermooxidativen Abbaus die für die Aufklärung solch komplexer Reaktionsabläufe bewährte Methode der Modellreaktionen an. Kovarskaja u. a.<sup>13</sup> untersuchten dazu die Bildung von flüchtigen Abbauprodukten bei 280°C. Die Anfangsbildungsgeschwindigkeit dieser Produkte war beim Erhitzen in Sauerstoff etwa um den Faktor 7 größer als beim thermischen Abbau.

Wie allgemein bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird als erster Schritt die Bildung eines Hydroperoxides an einer Methylengruppe angenommen, das homolytisch unter Bildung von C- oder O-Radikalstrukturen zerfällt. Die Folgereaktionen dieser Radikale führen zu Carboxylgruppen, Vinylestern und Carbonylverbindungen. Zusätzlich zu den Produkten des thermischen Abbaus sind z. B. Derivate der Glykolsäure und Formaldehyd nachweisbar.

Sowohl als Folge des thermischen wie des thermooxidativen Abbaus — beide Reaktionskomplexe überlagern und beeinflussen einander fraglos in der Polyestererschmelze — bilden sich Vinylesterendgruppen. Nach Untersuchungen von Yoda<sup>7</sup> sind sie der Ausgangspunkt für Vernetzungsreaktionen, die neben den Kettenspaltungen verlaufen und zu einer Gelbildung in thermooxidativ geschädigtem PÄT führen. Yoda isolierte aus abgebautem, stark verfärbtem PÄT, das mehrere Stunden unter einem Luftstrom auf 300°C erhitzt worden war, ein unlösliches und unschmelzbares Produkt, das eine Polyenstruktur mit Estergruppen aufwies. Nealy und Adams<sup>14</sup> fanden, daß eine thermooxidative Vernetzung auch durch Reaktionen erfolgen kann, die zu einer Arylierung von Terephthalsäureringen führen. Sie konnten in PÄT, das unter ähnlich drastischen Bedingungen geschädigt worden war, als Vernetzungsstellen Biphenyltricarbonsäurederivate folgender Struktur nachweisen:



Eine Gelbildung tritt im PÄT wahrscheinlich aber erst nach sehr starker Schädigung in meßbarem Umfang

ein. Wir haben in Lösungen von PÄT, das bis zu 4 Stunden bei 280°C unter Luft erhitzt worden war, durch konduktometrische Partikelzählung keine Gelteilchen erfassen können<sup>15</sup>.

Die bisher erläuterten Untersuchungen über den thermooxidativen Abbau wurden alle an Polyesterschmelzen durchgeführt, unter Schädigungsbedingungen, die normalerweise im Herstellungsprozeß auszuschließen sein sollten. Im Gegensatz zum thermischen Abbau, der nur in der Schmelze in Erscheinung tritt, können thermooxidativ bedingte Abbaureaktionen aber bereits in fester Phase auftreten, wenn Polyestergranulat oder -fasern unter Luft erhitzt werden. Bei der Untersuchung solcher Abbauvorgänge konnte mit besonderem Erfolg die Differentialthermoanalyse (DTA) eingesetzt werden, die auf relativ einfache Weise eine Charakterisierung des thermooxidativen Verhaltens von PÄT ermöglicht.

Naiki und Kato<sup>16</sup> und später auch andere Autoren erkannten, daß ein exothermer Peak der DTA-Kurve, der im Schmelzbereich oder unmittelbar vorher auftrat, Ausdruck thermooxidativer Abbaureaktionen sein muß, da dieser nur beim Erhitzen feiner zerkleinerter PÄT-Proben in Gegenwart von Sauerstoff gefunden wurde. Es zeigte sich, daß Größe und Lage dieses Peaks und damit die Oxidationsanfälligkeit des PÄT in ähnlich starker Weise von den Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren bestimmt werden wie der thermische Abbau<sup>17</sup>.

In Abbildung 3 sind die DTA-Kurven wiedergegeben, die beim Erhitzen von zwei PÄT-Proben mit unterschiedlichem Katalysatorgehalt erhalten wurden (Mett-

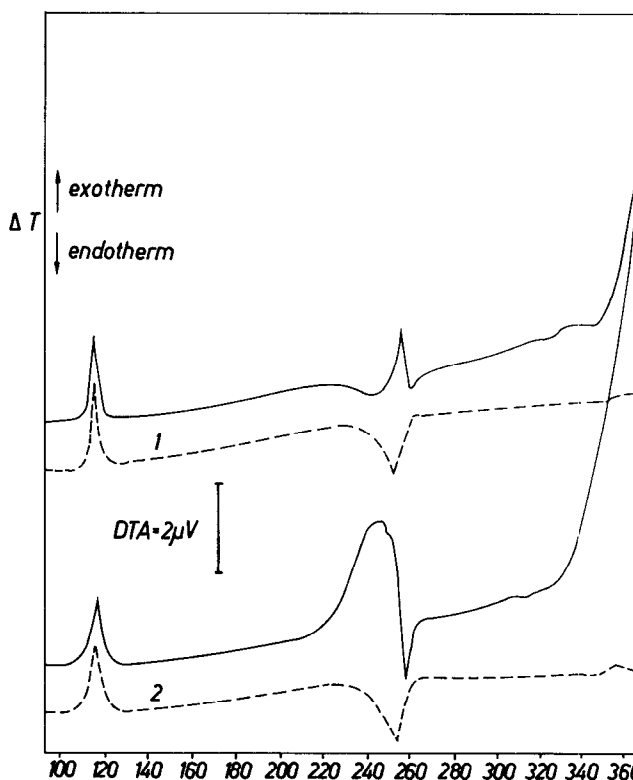


Abb. 3: DTA-Kurven von PÄT beim Erhitzen unter Luft (—) und unter Stickstoff (---)  
 Katalysator:  
 PÄT 1: Mn/Sb/P  
 PÄT 2: Mn/Ge/P



handelt, die ihrerseits unter den Temperaturbedingungen der Polykondensation nur eine begrenzte thermische Beständigkeit oder eine merkliche Flüchtigkeit besitzen, ist der Zeitpunkt der Stabilisatorzugabe während des Herstellungsprozesses von Bedeutung; Abbildung 5 verdeutlicht das an den DTA-Kurven mehrerer PÄT-Granulate, die Antioxidantien enthalten. Wurde der Stabilisator erst nach der Polykondensation in die Schmelze eingerührt, so war bei der DTA-Untersuchung praktisch kein Oxidationseffekt des PÄT nachweisbar. Die Kurve 1 a in Abbildung 5 gleicht völlig den in Abbildung 3 wiedergegebenen DTA-Kurven unter Stickstoff. Bei den PÄT-Proben, denen der Stabilisator bereits zu Beginn der Polykondensation zugesetzt worden war, ist demgegenüber eine zwar verminderte, aber doch noch merkliche Oxidationsempfindlichkeit festzustellen.

Ich glaube, die thermoanalytischen Untersuchungen haben doch recht eindrucksvolle Stabilitätsunterschiede zwischen den verschiedenen PÄT-Mustern erkennen lassen. Die Größenordnung der Oxidationsenthalpie zeigt auch, daß es sich dabei keineswegs um nur analytisch nachweisbare Effekte handelt, sondern um Effekte, mit denen man auch unter Produktionsbedingungen zu rechnen hat.

Ich möchte noch eine Korrelation zu einer anderen Kenngröße des PÄT aufzeigen. In Tabelle 3 ist die Änderung des Weißgrades von drei verschiedenen PÄT-Fasern angegeben, die jeweils 10 min auf die angegebenen Temperaturen erhitzt worden waren. Der Katalysatorgehalt der Fasern 1 und 2 entspricht dem des PÄT 1 (Mn/Sb/P) und des PÄT 2 (Mn/Co/Zn/Sb) der Abbildung 1. Die Faser 2 vergilbte sehr stark. Nach dem Erhitzen auf 250°C war auch die Faserstruktur weitgehend zerstört. Die Faser 1 und die Faser 3, ein Handelsmuster, die Antimon und sehr viel Phosphor enthält, waren dagegen wesentlich beständiger. Der Weißgrad fiel in weit geringerem Maße ab.

Die in der Tabelle zum Vergleich gegenübergestellten Werte der Temperatur des Oxidationsbeginns ( $T_{OxB}$ )

und die Oxidationsenthalpien, ermittelt unter dynamischen Aufheizbedingungen, zeigen die gleiche Abstufung hinsichtlich der Beständigkeit der drei Fasern.

Das thermooxidative Verhalten eines Polyesters wird außer durch Katalysatoren und Stabilisatoren auch noch durch andere Einflußgrößen bestimmt. Dazu gehört die Menge der infolge von Nebenreaktionen während der Polyestersynthese in die Polyäthylenterephthalatkette eingebauten Diäthylenglykolesegmente.

In der Tabelle 4 sind die thermoanalytisch ermittelten Temperaturen des Oxidationsbeginns verschiedener Polyäthylenterephthalate zusammengestellt, die unterschiedliche Mengen Diäthylenglykol enthielten. Schon ein Äthergehalt von wenigen Prozent erhöht die Oxidationsempfindlichkeit erheblich, sodaß die Oxidation bereits bei etwa um 20 bis 30 Grad niedrigeren Temperaturen einsetzt<sup>23</sup>. Es sei hier noch vermerkt, daß die thermische Beständigkeit durch den Diäthylenglykolanteil nicht beeinträchtigt wird. Bei unseren kinetischen Untersuchungen haben wir keinen Einfluß des Äthergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gefunden.

**Tabelle 4: Beginn des Oxidationspeaks bei DTA-Messungen in Abhängigkeit von den Katalysatoren und dem Äthergehalt des PÄT**

Katalysator	Diäthylenglykol [%]	Oxidationsbeginn $T_{OxB}$ [°C]
Sb	0,5	245
Mn/Sb/TPPat	0,8	244
Mn/Sb/TPPat	1,2	236
Mn/Sb/TPPat	4,3	213
Mn/Ge/TPPat	1,0	217
Mn/Ge/TPPat	3,0	200
Mn/Ge/TPPat	5,6	191

(TPPat = Triphenylphosphat)

**Tabelle 3: Änderung des Weißgrades von PÄT-Fasern beim Erhitzen an der Luft (10 min). Thermoanalytisch ermittelter Oxidationsbeginn  $T_{OxB}$  und Oxidationsenthalpie  $\Delta H_{Ox}$**

PÄT-Faser	Temperatur [°C]	Weißgrad [%]	$T_{OxB}$ [°C]	$\Delta H_{Ox}$ [cal. g <sup>-1</sup> ]
2	—	62	221	47,2
	220	45		
	240	16		
	250	6		
1	—	69	245	8,9
	220	59		
	240	59		
	250	34		
3	—	68	250	6,4
	220	56		
	240	56		
	250	46		

Das Problem des Äthergehaltes im PÄT ist vor allem im Zusammenhang mit den in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangenden Verfahren der PÄT-Herstellung von Interesse, die nicht mehr vom Dimethylterephthalat ausgehen, sondern von Terephthalsäure, da hier die Gefahr der Ätherbildung besonders groß ist.

Andererseits hat man bekanntlich auch versucht, verschiedene Eigenschaften des PÄT, z. B. die Anfärbbarkeit, durch die beabsichtigte Einkondensation von einigen Prozent Diäthylenglykol zu verbessern. Man muß dann natürlich die hier gezeigten Nachteile in Kauf nehmen.

Eine andere Art der Herstellung von Copolyestern, um die es sich ja dabei handelt, besteht im Einbau eines Anteils einer aliphatischen Dicarbonsäure an Stelle von Terephthalsäure. Auch solche Polyester besitzen eine bessere Anfärbbarkeit. Sie weisen aber ebenfalls eine geringere thermooxidative Stabilität als reines PÄT auf, wie die in der Tabelle 5 angeführten Temperaturen des Oxidationsbeginns von Polyäthylenterephthalat-co-sebacaten zeigen.

**Tabelle 5: Thermoanalytisch ermittelter Oxidationsbeginn von Terephthalsäurecopolyestern**

Modifizierungskomponente	Katalysator	T <sub>OxB</sub> [°C]
1,25 % Sebacinsäure	Sb	235
2,5 % Sebacinsäure		229
5 % Sebacinsäure		206
0,25 Mol-% PÄO 4000	Mn/Sb/P	157
5 Mol-% PÄO 4000	Mn	103
Sulfoisophthalsäure	Zn/Sb/P	213
		229

In gleicher Weise wirken sich auch andere Modifizierungskomponenten auf das thermooxidative Verhalten des PÄT negativ aus, die für die Beeinflussung bestimmter Eigenschaften des Polyesters durchaus von aktuellem Interesse sind.

Die als entropieelastisch bekannten Copolyätherester<sup>24, 25</sup> mit ca. 5 Mol-% Polyäthylenoxid (PÄO) der Molmasse 4000 als Cokomponente zeigten einen bereits wenig über 100 °C beginnenden extrem starken Oxidationseffekt. Selbst der Einbau von lediglich 0,25 Mol-% (entsprechend etwa 2,5 Masse-%) Polyäthylenoxid bewirkte einen um nahezu 90 Grad tieferen Oxidationsbeginn als bei einem vergleichbaren unmodifizierten PÄT.

Auch sulfonatgruppenhaltige Copolyester, in Tabelle 5 sind als Beispiel zwei kommerzielle Produkte angeführt, zeigten eine größere oxidative Empfindlichkeit.

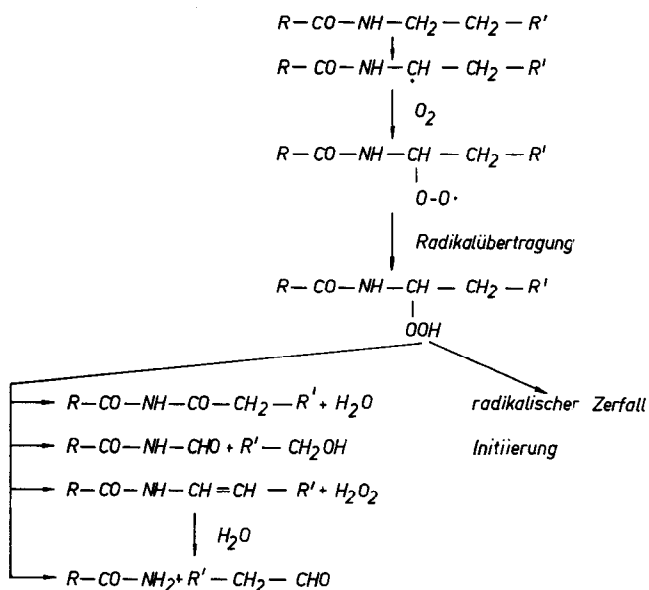
**Thermisch aktivierte Schädigungsreaktionen bei Polyamiden**

Anhand der Ergebnisse von Arbeiten, die von Reinisch, Jaeger und Mitarbeitern in unserem Institut durchgeführt worden sind, möchte ich noch einige Aspekte der thermischen Schädigung von Polyamiden erörtern.

Thermisch aktivierte Abbaureaktionen von Polyamiden können sowohl zu Kettenspaltungen als auch zu Vernetzungen führen. Art und Umfang der chemischen Veränderungen der Markomoleküle werden dabei entscheidend von der Zusammensetzung der sie umgebenden Atmosphäre bestimmt. Die Vielzahl der bislang publizierten phänomenologischen Beobachtungen sowie von chemischen und physikalischen Untersuchungen innerhalb dieser komplexen Forschungsgebiete lieferte insbesondere Hinweise über den Verlauf kettenspaltender Abbaureaktionen sowie spezieller chemischer Umwandlungen.

*Thermooxidativer Abbau von N-Alkylamiden und Polyamiden*

Das Abbauschema beschreibt Reaktionen, die von Sagar<sup>26</sup> bei N-Alkylamiden nachgewiesen werden konnten und von zahlreichen anderen Autoren<sup>27</sup> auch für die Thermooxidation von Polyamiden diskutiert werden.



Formelschema 2: Thermooxidativer Abbau von N-Alkylamiden und Polyamiden

Intercatenare Verknüpfungen der Polyamidmoleküle wurden bislang meist als unlösliche Gelanteile nachgewiesen, deren Abtrennung und gravimetrische Bestimmung die Erfassung vernetzter Partikel erst bei relativ hohen Gelkonzentrationen gestattet<sup>28</sup>. Der Nachweis geringer Gelanteile, die bekanntermaßen bei der Herstellung von Polyamidseide zu „Spinnmasern“ und damit zu Fadenbrüchen und Farbungleichmäßigkeiten führen können, erfordert jedoch wesentlich empfindlichere Analysemethoden.

Reinisch, Jaeger und Jakob wählten als Verfahren zur Bestimmung von Zahl und relativer Größe vernetzter Partikel in Polyamidlösungen<sup>29, 30</sup> das von Coulter<sup>31</sup> entwickelte Prinzip der konduktometrischen Impulsteilchenzählung<sup>32</sup>. Die Anwendung dieses Meßprinzips auf dem Polyestergebiet<sup>15</sup> wurde bereits kurz erwähnt. Als Lösungsmittel dienten Mischungen aus Ameisensäure und Schwefelsäure 85,0%ige HCOOH(100)/95,6%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (8) (V/V) für die Polyamide 6, 6,6 und 6.10; 90%ige HCOOH(100)/95,6%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5) (V/V) für Polyamid 11, die mit 4,8·10<sup>-2</sup> bzw. 3,5·10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen, die Polymersubstanz bei 20 °C in weniger als 2 h ohne viskosimetrisch nachweisbare Abbauerscheinungen lösen und Polyamidlösungen niedriger Viskosität bilden<sup>30, 33</sup>.

Das Impulsbild in thermooxidiertem Polycaprolactam nachgewiesener Gelpartikel entspricht im Durchschnitt dem von Festkörperteilchen mit einem volumenäquivalenten Kugeldurchmesser von ca. 10 µm<sup>30</sup>. Daraus kann die durchschnittliche Masse der untersuchten Gelteilchen zu 6·10<sup>-10</sup> g geschätzt werden. Bei Teilchenzahlen von 10<sup>3</sup>/ml 1%ige Lösungen können also weniger als 100 ppm Gel im Polymeren erkannt werden<sup>33</sup>.

Bereits beim einfachen Erhitzen der Polymeren im Einschlußrohr unter Reinststickstoff auf 280 bis 300 °C konnten deutliche Unterschiede in der Gelbildungstendenz erkannt werden (Abbildung 6). Danach bildet bei thermischer Belastung in Abwesenheit von

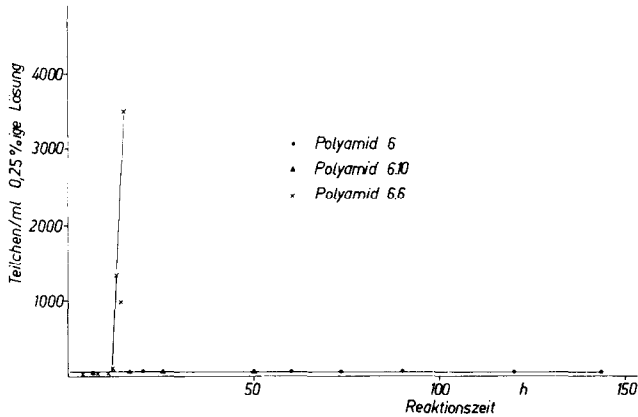


Abb. 6: Gelteilchengehalt von Polyamiden unterschiedlicher Primärstruktur nach Erhitzen auf 300°C unter N<sub>2</sub> im Einschlußrohr (Granulometer: TuR ZG2, IS = 10, DS = 3, IS = 2<sup>-3</sup>, Kapillare: 140 µm)

Sauerstoff und weitgehendem Ausschluß anomaler Kondensationsreaktionen durch Verhinderung des Abtransports flüchtiger Reaktionsprodukte nur Polyhexamethylenadipamid vernetzte Anteile; in Polycaprolactam und Polyhexamethylensebacamid war im untersuchten Zeitraum keine Teilchenzahlerhöhung feststellbar. Die temperaturabhängige Induktionsperiode der Vernetzungsreaktion beim Polyamid 6.6 ist offenbar auf vorgelagerte Umsetzungen zurückzuführen, die zu einem plötzlichen Anstieg der Teilchenzahlen führen.

Auch bei der Thermooxidation der schmelzflüssigen Polyamide wurde ein deutlicher Einfluß der Primärstruktur auf die Geschwindigkeit der Teilchenbildung

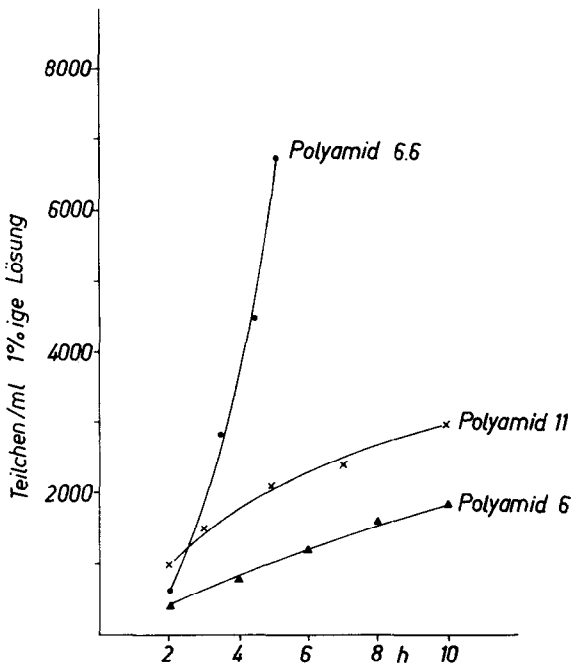


Abb. 7: Gelteilchengehalt von Polyamiden unterschiedlicher Primärstruktur nach Thermooxidation bei 276°C beim Durchleiten von N<sub>2</sub> mit 950 ppm O<sub>2</sub> durch die Schmelze

gefunden. Das Polyamid 6.6 weist wiederum die mit Abstand größte thermische Labilität auf. Im Temperaturbereich 276 bis 296°C lieferten die Untersuchungen folgende Rangfolge für die Tendenz zur thermo-oxidativ initiierten Gelteilchenbildung (vgl. Abbildung 7)

PA 6.6 >> PA 11 > PA6.10 > PA 6.

Bei gegebener Primärstruktur des Polyamids werden Verlauf und Umfang der thermisch aktivierten Gelbildung entscheidend vom Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre bestimmt. Während unter Reinststickstoff beim Erhitzen auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes keine Teilchenzahlerhöhung beobachtet wurde, erhält man in Gegenwart von einigen Hundert ppm O<sub>2</sub> mit der Zeit exponentiell ansteigende Teilchenzahlen (Abb. 8).

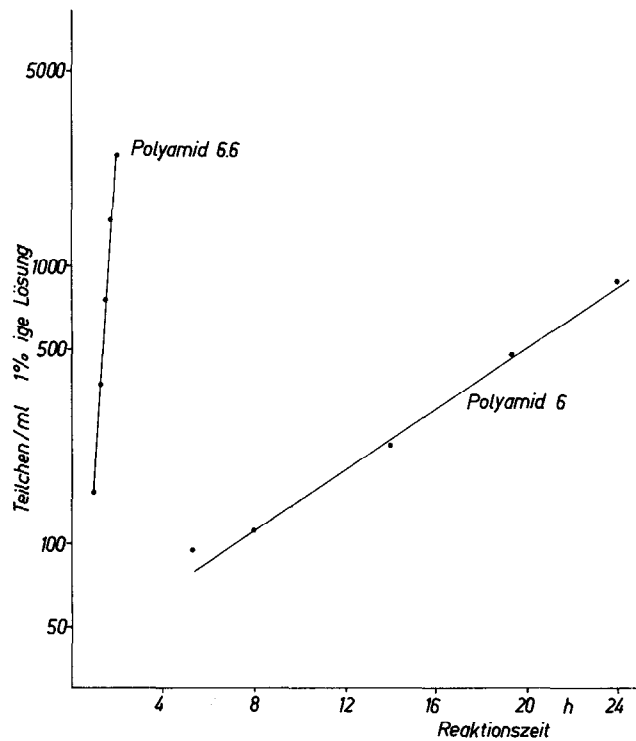


Abb. 8: Gelteilchengehalt nach Thermooxidation von Polyamidgranulat

Polyamid 6 : 208°C, 500 ppm O<sub>2</sub>  
 Polyamid 6.6: 250°C, 50 ppm O<sub>2</sub>

Gegenstand umfangreicher Untersuchungen war der Einfluß geringer Sauerstoffanteile auf Verlauf und Umfang der thermisch aktivierten Gelbildung bei schmelzflüssigem Polycaprolactam. Leitet man z. B. einen Stickstoffstrom, dem geringe Sauerstoffmengen zudosiert wurden, mit einer Geschwindigkeit von 3,6 l/h durch eine gerührte Polycaprolactamschmelze, so registriert man mit wachsendem O<sub>2</sub>-Partialdruck eine deutliche Steigerung der Gelbildungsgeschwindigkeit (Abb. 9).

Zur Problematik der Thermostabilisierung insbesondere von Polycaprolactam möchte ich abschließend eine Arbeit von Berger und Mitarbeitern<sup>34</sup> zitieren, in der ausgehend von einer Patentanalyse und eigenen Untersuchungen die Möglichkeiten des tech-

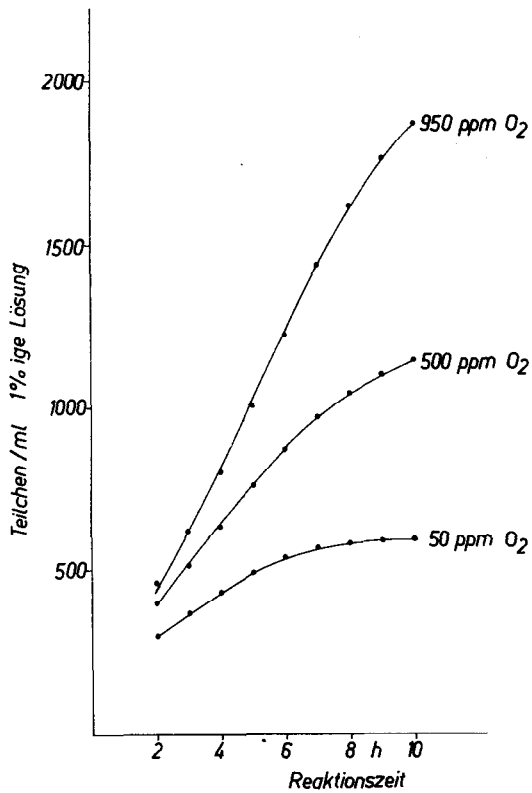


Abb. 9: Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf den Gelteilchengehalt bei der Thermooxidation von Polyacrylamet bei 276° C

50 ppm O<sub>2</sub> = 0,06 m Mol O<sub>2</sub>/h · Grundmol PA  
 500 ppm O<sub>2</sub> = 0,57 m Mol O<sub>2</sub>/h · Grundmol PA  
 950 ppm O<sub>2</sub> = 1,08 m Mol O<sub>2</sub>/h · Grundmol PA

nologischen Einsatzes und die Auswahl von Thermo- stabilisatoren diskutiert werden.

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen anhand der Ergebnisse von Laboruntersuchungen einen Überblick über Schädigungsreaktionen zu geben, mit denen man unter den Bedingungen der Herstellung und Verarbeitung von Polyester- und Polyamidfaserstoffen zu rechnen hat, und einige der Faktoren aufzuzeigen, durch die das thermische Verhalten dieser Polymerwerkstoffe bestimmt wird.

Ein Teil der hier dargestellten Arbeiten wurde von dem Chemiefaserkombinat „Wilhelm Pieck“ in Rudolstadt-Schwarza finanziell unterstützt. Wir möchten dies auch an dieser Stelle dankend vermerken.

Literatur:

1) L. H. Buxbaum; *Angew. Chem.* **80**, 225—234 (1968)  
 2) E. P. Goodings; *Soc. chem. Ind., London, Monograph No. 13*, 211—228 (1961)  
 3) R. J. P. Allan, R. L. Forman und P. D. Ritchie; *J. chem. Soc. London*, 2717—2725 (1965)  
 P. D. Ritchie; *Soc. chem. Ind., London, Monograph No. 13*, 107 (1961)  
 4) I. E. Kardash, A. N. Pravednikov und S. S. Medvedev; *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR)* **156**, 658—661 (1964)

5) H. Zimmermann und E. Leibnitz; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **16**, 282—290 (1965)  
 6) H. Zimmermann; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **17**, 228—234 (1966)  
 7) K. Yoda, A. Tsuboi, M. Wada und R. Yamadera; *J. applied Polymer Sci.* **14**, 2357—2376 (1970)  
 8) G. M. Terechova und B. V. Petuchov; *Chim. Volokna (Chem. Fasern)* **2**, 8—10 (1960)  
 G. M. Terechova, N. V. Michajlov und L. G. Tokareva; *Chim. Volokna (Chem. Fasern)* **6**, 28—32 (1964)  
 9) H. Zimmermann; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **15**, 481—490 (1962)  
 H. Zimmermann; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **19**, 372—377 (1968)  
 DDR P. 30 903 (1962); DDR P. 45 278 (1964)  
 10) H. Zimmermann, Dao duy Chu; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, in Vorbereitung  
 11) I. Marshall und A. Todd; *Trans. Faraday Soc.* **49**, 67—78 (1953)  
 12) N. V. Michajlov, L. G. Tokareva, K. K. Buravcenko, G. M. Terechova und P. A. Kirpicnikov; *Vysokomol. Soed. (Hochmol. Verbind.)* **4**, 1186—1192 (1962)  
 N. V. Michajlov, G. M. Terechova, L. G. Tokareva und N. G. Karkova; *Chim. Volokna (Chem. Fasern)* **4**, 15—17 (1970)  
 13) I. I. Levantovskaja, B. M. Kovarskaja, I. A. Novoselova, A. A. Berlin, S. I. Bass, O. A. Klapovskaja, B. S. Gračeva und N. V. Andrinova; *Plast Massy, Moskva (Plast. Massen)* **2**, 15—17 (1965)  
 B. M. Kovarskaja, I. I. Levantovskaja, A. B. Bljumenfeld und G. V. Drajluk; *Plast. Massy, Moskva (Plast. Massen)* **5**, 42—46 (1968)  
 14) D. L. Nealy, L. J. Adams; *J. Polymer Sci.* **A1 9**, 2063—2070 (1971)  
 15) D. Becker, H. Zimmermann und Chr. Kolbig; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **23**, 478—481 (1972)  
 16) H. Naiki und T. Kato; *Kogyo Kagaku Zasshi (J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sect.)* **69**, 1816—1820 (1966)  
 17) H. Zimmermann, E. Schaaf und A. Seganova; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **22**, 255—259 (1971)  
 18) U. S. P. 2945 000 (1960)  
 19) UdSSR P. 166 136 (1964)  
 20) UdSSR P. 260 167 (1969)  
 21) D. A. Klapovskaja, B. M. Kovarskaja, N. V. Andrianova und I. I. Levantovskaja; *Plast. Massy* **7**, 41—43 (1968)  
 22) DDR P. 85 845 (1970)  
 23) H. Zimmermann, D. Becker; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, in Vorbereitung. Preprints der 10. Chemiefasertagung, Česke Budejovice 1972. XXVIII, 1—9  
 24) W. H. Charch, I. C. Shivers; *Text. Res. J.* **29**, 536—540 (1959)  
 25) E. Leibnitz, K. Dietrich, G. Reinisch, F. Winkler, F. Schmidt; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **22**, 541—545 (1971)  
 26) B. F. Sagar; *J. chem. Soc. B* 1047 (1967)  
 27) vgl. dazu G. Edel und W. Etienne; *Bull. Inst. Textile France* **24**, 23—45 (1970)  
 28) vgl. z. B. W. Sbrolli und T. Capaccioli; *Chim. Ind., Milano* **42**, 1325 (1960); S. R. Rafikov, G. N. Celnokova und R. A. Sorokina; *Vysokomol. Soed.* **4**, 1639 (1962)  
 29) G. Reinisch, W. Jakob und W. Jaeger; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **20**, 152 (1969)  
 30) W. Jaeger, W. Jakob und G. Reinisch; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **21**, 529 (1970)  
 31) W. H. Coulter; *National Electronics Conf., Chicago* 1956  
 32) vgl. z. B. E. Heidenreich; *Wiss. Z. TU Dresden* **14**, 1255 (1965)  
 33) W. Jaeger, G. Reinisch, W. Jakob und M. Schneider; unveröffentlichte Versuche  
 34) W. Berger, C. Otto, K-D. Ahlers und D. Kuprat; *Faserforsch. u. Textiltechn.* **23**, 512—518 (1972)

## Diskussion

**Stoll:** Es geht aus Ihren Arbeiten ganz eindeutig hervor, daß der thermische Abbau des Polyesters durch eine Wechselwirkung zwischen dem Umesterungskatalysator und dem Polymeren zustandekommt. Durch Zusatz von Inhibitoren kann man diese Umesterungskatalysatoren unschädlich machen. Ich könnte mir nun vorstellen, daß diese Reaktion nicht vollständig abläuft, sondern zu einem Gleichgewicht führt. Außerdem haben Sie angedeutet, daß die direkte Umesterungsreaktion diese Katalysatoren gar nicht benötigt, sodaß Inhibitoren später auch nicht eingesetzt werden müssen. Es wäre damit doch ein Vergleich der Qualität von Inhibitoren, die bei der Umesterung eingesetzt werden, möglich. Haben Sie Versuche in dieser Richtung durchgeführt?

Weiters wiesen Sie auf eine mögliche Ätherbildung bei der Direktveresterung hin. Mich hätten die Nachweismethoden interessiert, mit denen Sie diese Äther festgestellt haben. In welcher Größenordnung liegen ihre Anteile?

**Zimmermann:** Es läßt sich ein sehr deutlicher Einfluß einer ungenügenden Inhibierung oder Maskierung nachweisen. Das Triphenylphosphat oder -phosphit ist eine flüchtige Substanz, sodaß bei der Zugabe zu einem ungünstigen Zeitpunkt ein Teil des Stabilisators verlorengehen kann, wodurch im Endeffekt zu wenig Phosphor in der Schmelze vorhanden ist, um das Metall zu blockieren. Man kann in diesem Fall sehr deutlich die negative Auswirkung des freien Katalysators nachweisen.

In Polyestern, die nach dem Direktesterverfahren hergestellt wurden, sind zumeist nur Antimonkatalysatoren enthalten. Es besteht aber auch dort die Gefahr, daß irgendwelche Metallverunreinigungen aus dem Reaktionsgefäß in die Schmelze gelangen, die dann zu Metallioneneffekten führen. Aus diesem Grund wäre es wohl auch hier angebracht, solche Inhibitoren in geringen Mengen einzusetzen.

Wir haben durch gaschromatographische Analysen der uns zugänglichen Polyäthylenterephthalate aus Direktveresterungsverfahren Äthergehalte zwischen 1,2 bis 2,8% gefunden. In der Tabelle, auf der Äthergehalte und Oxidationsbeginn aufgetragen waren, waren Unterschiede zwischen den mit Antimon und Germanium katalysierten Polyestern festzustellen. Der günstigste Äthergehalt, den wir in zahlreichen Polyestern nachweisen konnten, liegt ungefähr bei 0,4 bis 0,9% bei Antimonkatalysatoren; in Gegenwart von Germaniumkatalysatoren ist der Äthergehalt normalerweise höher. Der Wert von 0,9 bis 1% ist die untere Grenze, die wir nachgewiesen haben. Vor diesem Hintergrund ist natürlich der Äthergehalt von 1,2 bis 2,8% der nach Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Antimon hergestellten Polyäthylenterephthalate relativ hoch.

**Valk:** In einigen amerikanischen Arbeiten über hochfeste Reifenkorde wird berichtet, daß deren thermische Stabilität eine Funktion des Carboxylgruppengehaltes sei. Die thermische Stabilität soll umso größer sein, je geringer der Carboxylgruppengehalt ist. Haben auch Sie Untersuchungen durchgeführt, inwieweit die Carboxylgruppen den thermischen Abbau katalysieren?

**Zimmermann:** Bei den Konzentrationen an Carboxylgruppen, mit denen man im Polyester rechnen muß, haben wir keine Hinweise erhalten.

**Riggert:** Es ist richtig, daß für Reifenkordfäden aus Polyäthylenterephthalat ein geringer Carboxylgruppengehalt gewünscht wird. Meines Wissens hängt das aber mit dem hydrolytischen Abbau zusammen, der durch die Carboxylgruppen beschleunigt wird. Für Reifenkord ist es wichtig, daß die hydrolytische Abbautendenz möglichst klein gehalten wird. Es gibt hierfür den Goodyear-Test, der sich mit diesen Fragen beschäftigt.

Gleichzeitig wollte ich aber fragen, ob Sie Erfahrung mit Stabilisatoren, die den hydrolytischen Abbau verringern, haben?

**Zimmermann:** Wir haben keine Erfahrung über Hydrolysestabilisatoren. Bei Reifenkord sind es vielleicht zwei Phänomene, die dabei eine Rolle spielen: Es ist doch denkbar, daß die Anzahl der Carboxylgruppenkonzentration die Diffusion des Wassers in den Polyester und damit den Hydrolyseverlauf beeinflusst. Zum anderen sind doch für

Kordmaterialien nur Polyester mit sehr hoher Molmasse einzusetzen. Um diese zu erreichen, darf aber der Carboxylgruppengehalt nicht sehr hoch sein, denn sonst sind nicht genügend Hydroxylgruppen für den Kettenaufbau vorhanden. Es sind ja nicht umsonst so viele Verfahren zur Polykondensation bzw. zur Nachkondensation in fester Phase beschrieben, da hier keine Zunahme der Carboxylgruppen erfolgt.

**Riggert:** Diese Betrachtung über den Einfluß des Carboxylgruppengehalts gilt auch, wenn man von Polyesterkordfäden mit einem hohen Molekulargewicht ausgeht; im Intrinsic-Wert liegt man etwa bei 0,9. Eher würde ich Ihrer ersten Erklärung zustimmen. Wir haben uns diese Erklärung zurechtgelegt: Es ist bekannt, daß eine Hydrolyse durch Wasserstoffionen beschleunigt wird. Es ist nun zu bedenken, ob nicht die Carboxylgruppen zu einer derartigen Ionenbildung beitragen und die Beschleunigung dadurch bewirken. Wenn man schwach basische Substanzen zusetzt, das heißt solche, die Wasserstoffionen binden können, dann wirken diese als Abbaustabilisatoren.

**Zimmermann:** Diese Erklärung wäre natürlich auch durchaus verständlich.

**Jakob:** Haben Sie auch andere Polyester untersucht? Ich denke hier an Polybutylenterephthalat und Polypropylenterephthalat. Wenn ja, haben Sie grundsätzlich bei denselben thermischen bzw. thermooxidativen Belastungsunterschiede zum Polyäthylenterephthalat festgestellt?

**Zimmermann:** Nein, diese Polyester sind uns leider nicht zugänglich gewesen.

**Heimlich:** Haben Sie auch Wismut oder Wismutylverbindungen als Katalysator verwendet?

**Zimmermann:** Wir haben vor etlichen Jahren, als wir die Palette der möglichen Katalysatoren durchgegangen sind, auch Wismut eingesetzt, haben aber dabei keine besonderen positiven Effekte feststellen können.

**Jakob:** Wenn Sie mit Wismutylverbindungen arbeiten, so entsteht eine große Menge von Diglykol, und das ist vom technischen Standpunkt her nicht interessant.

**Knopp:** Darf ich nun auf die oxidative Schädigung von Polyamiden eingehen? Sie zeigten dabei sehr interessante Kurven von Teilchenzählungen im Coulter-counter. In einem Diagramm über die rein thermische Schädigung eines 6,6-Polyamids war eine Inkubationszeit gezeigt. Ähnliche Effekte treten bei Nylon 6 auch bei oxidativer Schädigung auf. Ab welcher Teilchengröße haben Sie gezählt? Davon hängt nämlich der Start und der Endpunkt der Inkubationsperiode ab, und was passiert Ihrer Auffassung nach während der Inkubationsperiode? Gibt es da nur eine Vorschädigung am Molekül, oder treten auch schon Teilchen auf, die unter der Erfassungsgrenze des Coulter-counters liegen?

**Zimmermann:** Es sind ausführlichere experimentelle Angaben in dem Manuskript vorhanden. Die Teilchengröße, die erfaßt werden kann, wird mit ca. bis zu 10  $\mu\text{m}$  herab eingeschätzt. Die Inkubationszeit ist sicher auf vorgelagerte Reaktionen zurückzuführen. Eine konkrete Vorstellung über den Mechanismus dieser vorgelagerten Reaktionen besteht noch nicht.

**Knopp:** Sie zeigten bei dem Mechanismus der oxidativen Schädigung, daß die Aminogruppe in der Polyamidbindung zunächst am benachbarten C-Atom durch Peroxidbildung angegriffen wird. Nun ist aber bei dieser oxidativen Schädigung die Aminoendgruppe der entscheidende Angriffspunkt. Modifiziert man nämlich die Endgruppe, dann kann man die oxidative Schädigung sehr stark verzögern. Daher ist natürlich die Frage, wann ein Aufbruch in der Mitte des Moleküls erfolgt, von entscheidender Bedeutung. Man sollte daher diskutieren, ob hier nicht auch ein Reißverschlusseffekt, bei dem vom Ende her ein Abbau einsetzt und dann allmählich das Molekül aufröckelt, eine Rolle spielt — oder auch Umamidierungsprozesse.

**Zimmermann:** Über diese Frage hat ja Herr Professor Valk mit seiner Arbeitsgruppe gearbeitet. Der Angriff an der N-vicinalen Äthylengruppe, die bevorzugt erfaßt wird, ist doch nachgewiesen worden, sowohl nach Arbeiten von Sagar, die er an Modellamiden durchgeführt hat, als auch aus den Reaktionsprodukten der thermooxidativen Schädigung. Aus beidem geht hervor, daß es nicht ein abschließlicher Angriff auf diese Gruppe ist, sondern daß auch die anderen Methylengruppen gleichzeitig miterfaßt



werden. Daß der bevorzugte Angriff an der N-vicinalen Methylengruppe erfolgt, ist aber aus diesen Untersuchungen doch sehr deutlich geworden.

**Knopp:** Ja, das muß ich auch bestätigen, denn es gibt ja schon das Peroxycaprolactam, das in der  $\alpha$ -Stellung schon angegriffen ist. Meine Frage war ja nur: Ist nicht die Aminoendgruppe ein viel stärkerer Exponent für so einen Prozeß als die Säureamidgruppierung im Molekül?

**Zimmermann:** Ich glaube nicht, daß es da zu einem Reißverschlußmechanismus kommen kann.

**Knopp:** Sie glauben also, beide Prozesse laufen parallel ab?

**Zimmermann:** Ja.

**Knopp:** Das überrascht, denn wenn man die Aminoendgruppen zu Guanitingruppen modifiziert, erhöht sich die oxidative Stabilität um ein Vielfaches. Säureamide sind ja in großer Menge vorhanden, daher auch die bevorzugte Angriffsmöglichkeit auf diese Endgruppen.

**Valk:** Ich möchte nicht dem Vortrag oder der Diskussion von Herrn Prof. Herlinger vorgreifen, ich würde aber doch vorschlagen, daß wir dieses Problem noch etwas zurückstellen und im Anschluß an den Vortrag von Herrn Prof. Herlinger noch einmal diskutieren.

Im Hinblick auf den Chemismus der Gelbildung zeigten Sie sehr deutlich, daß das Polyamid 6 wesentlich stabiler als das 66 ist und daß Sie unter den gegebenen Bedingungen keine Gelbildung nachweisen konnten. Wir haben versucht, auf chemischem Wege eine Vernetzung nachzuweisen, haben das Polyamid 6 unter ganz drastischen Bedingungen behandelt und konnten das Dimerisierungsprodukt, das eigentlich an der N-vicinalen Äthylengruppe entstehen sollte, nicht nachweisen. Auch nicht in geringsten Konzentrationen — es scheint also in dieser Hinsicht nichts zu passieren.

**Merkle:** Sie haben gezeigt, wie stark der thermooxidative Abbau von der Korngröße in einem Polyester abhängt. Wie haben Sie diese Proben gewonnen? Haben Sie die Korngrößenfraktion durch Sieben erhalten? Oder haben Sie das Polyesterzernmahlen? Man muß ja besonders darauf achten, daß das Mahlen und die Probenvorbereitung nicht schon einen Abbau bewirken.

**Zimmermann:** Wir haben sowohl aus Bruchgranulat die Fraktionen herausgesiebt, als auch aus anderen Polyester-

granulaten, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt waren, mit einer kühlbaren Analysenmühle gemahlen und fraktioniert.

**Merkle:** Würden Sie eindeutig sagen, daß der Feinstoffgehalt zu den Schwierigkeiten beim Verspinnen und Verstrecken führt?

**Zimmermann:** Das ist eine der möglichen Ursachen.

**Merkle:** Neben der mechanischen einfachen Verstopfung.

**Zimmermann:** Die kleinsten Partikel — es könnten auch Bruchkanten oder Schnittkanten am Granulat sein — sind besonders oxidativ empfindlich. Dieses Material, das weit aus mehr geschädigt ist als die übrigen, mehr als 99 % Granulatanteile, kann sich in seiner absoluten, wenn auch kleinen Menge in Form von Inhomogenitäten in der Schmelze und im Faden auswirken.

**Merkle:** Sie meinen dann in Form von Spinnmasern?

**Zimmermann:** Ja.

**Schlack:** In einer Ihrer Tabellen erschien das Nylon 11 in bezug auf Oxidierbarkeit ungünstiger als das Nylon 6. Wie erklären Sie das? Eigentlich müßte man ja das Umgekehrte vermuten, da ja im Nylon 6 mehr Amidgruppen enthalten sind.

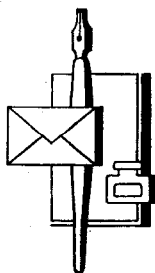
**Zimmermann:** Ja, genauso ist es. Diesen überraschenden Befund konnten wir aber auch bei thermoanalytischen Analysen nachweisen.

**Gilch:** Haben Sie Aminoendgruppen tatsächlich nachgewiesen? Sind diese definiert worden? Und sind die von Nylon 6, Nylon 66 und Nylon 11 äquivalent?

**Zimmermann:** Es sind keine Untersuchungen zu diesem Problem gemacht worden.

Vielleicht ist aber im Zusammenhang mit dem Polyamid 11 eine andere Beobachtung interessant. Es sind zwei Polyamid 11-Typen untersucht worden, ein genau definiertes Laborprodukt und ein Handelsprodukt. Das Handelsprodukt war bei den thermoanalytischen Messungen absolut oxidationsstabil, sodaß man annehmen muß, daß hier ein Stabilisator zugesetzt ist. Daraus möchte ich die Schlußfolgerung ziehen, daß es bei Polyamid 11 offensichtlich notwendig ist, Antioxidantien zuzusetzen, im Gegensatz zum Polycaprolactam, wo dies nicht der Fall ist. Wir haben in einem Modellversuch dem Laborprodukt ein Antioxidant zugesetzt und haben dann dasselbe Stabilitätsverhalten beobachtet wie bei dem kommerziellen Produkt.

moderne bürotechnik



**robert streit**

WIEN · AMSTETTEN · LINZ

Alle Büromaschinen  
Sämtlichen Bürobedarf  
Schreibwaren  
Moderne Büromöbel und Registraturen  
Papier und Schulartikel  
Spezial-Reparaturwerkstätte

## Katalyse und Inhibierung des Abbaus aliphatischer und aromatischer Polyamide im Gebrauch

Professor Dr. Heinz Herlinger  
 Institute für Textil- und Faserforschung Stuttgart  
 an der Universität Stuttgart

An aliphatischen Polyamiden wurden der Abbaumechanismus und die Abbauprodukte untersucht. Bei Prüfungen des Einflusses von Schwermetallen bei der Autoxydation wurde festgestellt, daß Kupfer- und Manganionen die thermisch induzierte Autoxydation katalysieren. In der Reihe der aromatischen Polyamide erfolgen auch unter photooxydativen Bedingungen ausschließlich Photolysereaktionen. Sowohl an Modellverbindungen als auch an Poly-m-phenylenisophthalamid gelingt die Stabilisierung gegen UV-Licht durch 2-Hydroxyphenyl-benzotriazole.

Neuere Vorstellungen über die Energieleitung im Polymeren und über die Energiedissipation werden diskutiert.

The mechanism and the products of degradation were examined on aliphatic polyamides. Testing the influence of heavy metals during autoxidation, it was found that copper and manganese ions catalyze the thermally induced autoxidation. Among the aromatic polyamides only photolysis reactions take place, even under photooxidative conditions. Both on model compounds and on poly-m-phenyleneisophthalamide, stabilisation against ultraviolet light was achieved with 2-hydroxyphenyl-benzotriazole.

New conceptions about energy conduction in the polymer and about energy dissipation are discussed.

Die Erkenntnis, daß Kunststoffe und damit auch Faserpolymere gegen Umwelteinflüsse instabil sind, ist so alt wie die Entdeckung der fasergeeigneten Polymeren. Allgemein kann festgestellt werden: *Ein organisches Polymermaterial ist so stabil wie sein Stabilisatorsystem.*

In meinem Referat möchte ich über den Abbau und die Stabilisierungsmöglichkeiten bei aliphatischen und aromatischen Polyamiden sprechen. Hierzu ist es notwendig,

1. die Umgebung und die Einflüsse zu betrachten, denen wir ein Faserpolymeres aussetzen wollen,
2. die Beständigkeit der einzelnen chemischen Bindungen im Faserpolymeren unter diesen Einflüssen zu diskutieren,
3. analytische Methoden zu erarbeiten,
4. die faserschädigenden Reaktionen zu kennen, die in einem Polymeren unter Einfluß von Licht und Wärme ablaufen,
5. Überlegungen anzustellen, mit welchen Zusatzstoffen diese Abbaureaktionen bereits im ersten Reaktionsschritt verhindert werden können, oder, wenn dies nicht möglich ist, wie Reaktionsketten abgebrochen werden können und — nachdem Fasern Licht- und Wärmeenergie aufnehmen können — die Frage aufzuwerfen, wie die aufgenommene Energie abgeführt werden kann, bevor eine Spaltung von chemischen Bindungen eintritt.

In der Vortragsankündigung heißt es: „Katalyse und Inhibierung des Abbaus aliphatischer und aromatischer Polyamide im Gebrauch“. Bei den zu betrachtenden Substraten handelt es sich um zwei nach völlig verschiedenen Mechanismen abbaubare Polymere. Aus dem Vortragstitel ist ferner ersichtlich, daß es sich um katalytische Effekte handelt, die inhibiert, also verhindert, werden können.

Mit der Angabe „im Gebrauch“ soll festgelegt werden, daß Reaktionen in den Faserpolymeren diskutiert werden von dem Zeitpunkt an, bei dem die Polymereschmelze die Spinnöse verlassen hat.

### 1. Reaktionen an aliphatischen Polyamiden

Welchen Einflüssen sind aliphatische Polyamidfasern ausgesetzt?

Nach Verlassen der Spinnöse erfolgt eine rasche Abkühlung, anschließend eine Verstreckung. Wir betrachten zunächst die möglichen chemischen Primärreaktionen beim Verstreckungsvorgang (Abbildung 1).

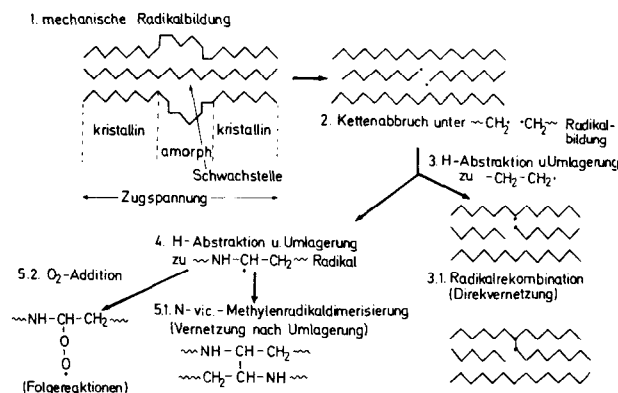


Abb. 1: Radikalbildungsreaktionen am Polyamid 6

#### 1. 1. Mechanochemisch induzierte Reaktionen

Bei der Verstreckung erfolgt zunächst eine Orientierung der Molekülketten in Streckrichtung. Durch diese Orientierung wird eine hohe Wechselwirkung zwischen den Polymerketten möglich, was schließlich zur partiellen Kristallisation führt. Die Polymerketten sind jedoch länger als die Mikrokristallite, sodaß längere oder kürzere Verbindungsglieder zwischen den Kristalliten entstehen, die in den zwischen den Kristalliten liegenden Bereichen — der amorphen Phase — angehäuft sind.

Wird nun die Zugspannung weiter erhöht, so gleiten die Polymerketten nicht beliebig lange aneinander, sondern einige dieser Ketten reißen an einer der C-C-Bindungen ab, und es erfolgt ein Kettenabbruch unter  $\sim\text{CH}_2\cdot$ -Radikalbildung (2.). Diese energiereichen Radikale können H-Atome aus benachbarten Radikalen abspalten oder (3. H-Abstraktion und Umlagerung) eventuell rekombinieren (3.1. Radikalrekombination). Hierbei handelt es sich um Reaktionen, die nur unter Beteiligung von  $\sim\text{C}\cdot\text{C}\cdot$  und  $\sim\text{C}\cdot\text{H}\cdot$ -Bindungen erfolgen.

In der Polymermatrix haben die Radikale jedoch eine verhältnismäßig lange Lebensdauer, sodaß eine Folge der H-Abstraktionsreaktion an den  $\sim\text{CH}\cdot$ -Bindungen ablaufen kann, bis das energieärmste, stabilste Radikal



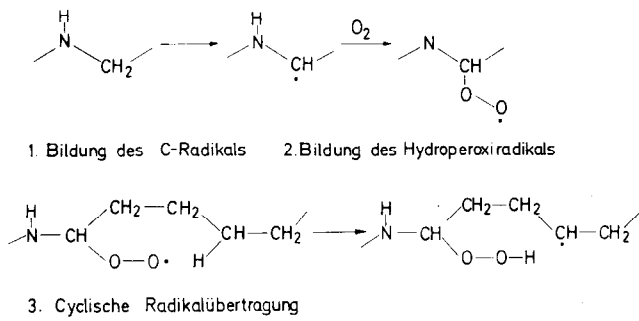


Abb. 3 b: Mechanismus der Sauerstoffaddition

scheint uns der im nächsten Bild gezeigte Mechanismus wahrscheinlicher. Es folgt also primär die Bildung des C-Radikals, das Sauerstoff zum Hydroperoxiradikal addiert (Abbildung 3 b).

In einer 1,4-Radikalübertragung erfolgt die Abspaltung des H-Atoms der 4-Position. Das neu gebildete Radikal addiert in 4-Stellung weiter Sauerstoff unter Bildung eines Hydroperoxiradikals. Dieses Hydroperoxiradikal spaltet am Substrat ein H-Atom ab, und hierdurch entsteht eine neue Hydroperoxidgruppierung. Sekundäre Hydroperoxidgruppierungen haben die Eigenschaft, zu Ketonen zu dehydratisieren.

Betrachten wir nunmehr die primäre Oxydationsstelle, so handelt es sich bei dieser Struktur um ein Reaktionsprodukt, das durch Hydrolyse in eine primäre Amidgruppe, in Wasserstoffperoxid und in einen Aldehyd zerfallen kann — eben in eine 1,4-Dicarbonylverbindung (Abbildung 4).

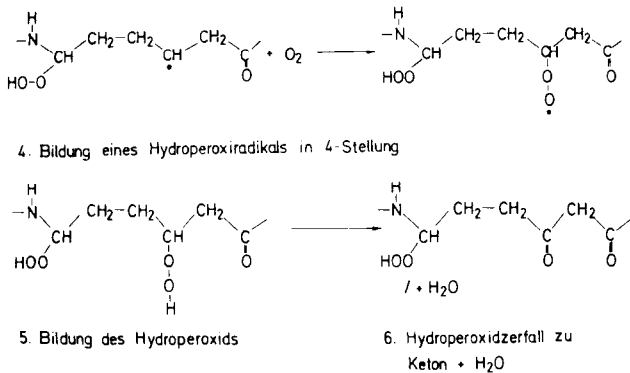


Abb. 4: Bildung einer 1,4-Dicarbonylverbindung

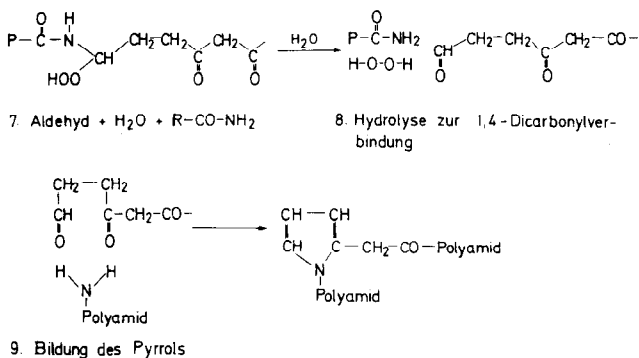


Abb. 5: Nachweis der Oxydation des Polyamid 6

Diese kann sehr leicht mit den Aminoendgruppen zu einem Pyrrolderivat kondensieren (Reaktionsschritt 9: Bildung des Pyrrols). Hierdurch verschwinden die Aminoendgruppen, und es entsteht eine Pyrrolessigsäure. Durch eine empfindliche quantitative analytische Methode muß sich also die Oxydation des Polyamid 6 nachweisen lassen (Abbildung 5).

Bekanntlich bilden Pyrrole mit Dimethylaminobenzaldehyd durch Kondensation in 1- und 2-Stellung Ehrlich-Farbstoffe. Diese Ehrlich-Farbstoffe haben eine extrem hohe Extinktion, sodaß die Pyrrole schon in sehr niederen Konzentrationen (µg/g) nachgewiesen werden können (Abbildung 6)<sup>5, 6</sup>.

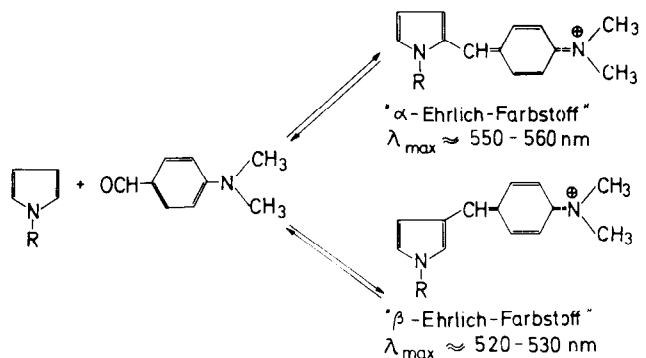


Abb. 6: Nachweis des Vorhandenseins von Pyrrolen

Durch Aufstellung einer Eichreihe mit der Modellsubstanz N-Pyrrol-ε-capronsäureäthylester läßt sich leicht zeigen, daß zwischen Pyrrolkonzentration und Extinktion des Ehrlich-Farbstoffs ein linearer Zusammenhang besteht (Abbildung 7). Da das Lambert-

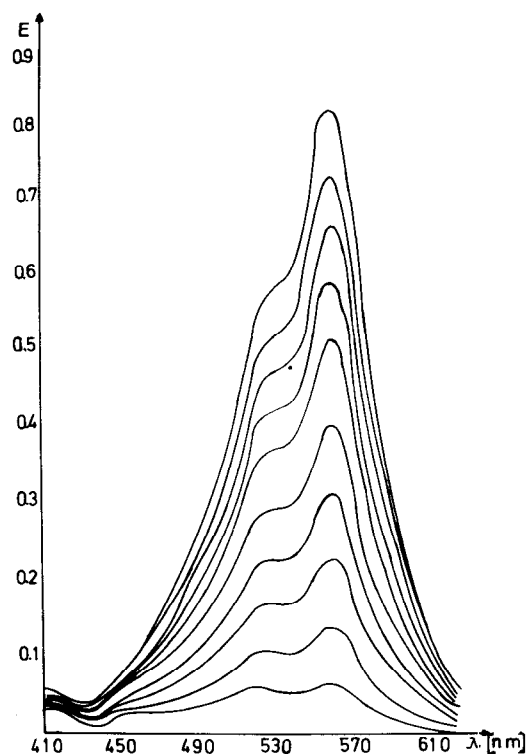


Abb. 7: Extinktion der Ehrlich-Farbstoffe von Pyrrol-N-ε-capronsäureäthylester

Beersche Gesetz erfüllt wird, haben wir damit eine quantitative Methode zur Verfolgung des Oxydationsverlaufes anhand eines speziellen Oxydationsproduktes der Gesamtoxydation von Polyamid 6.

Darüberhinaus liefert uns diese analytische Methode aber auch noch ein anderes Ergebnis. Es zeigt sich nämlich, daß die Lichtabsorption der Ehrlich-Farbstoffe oxydationsgeschädigter Polyamide bei lichtinduzierter und thermisch induzierter Oxydation verschieden ist (Abbildung 8). Mit Hilfe der Ehrlich-Farbstoffe kann auf diese Weise die Struktur der in Polyamid 6 gebildeten Pyrrole aufgeklärt, zumindest jedoch wahrscheinlich gemacht werden.

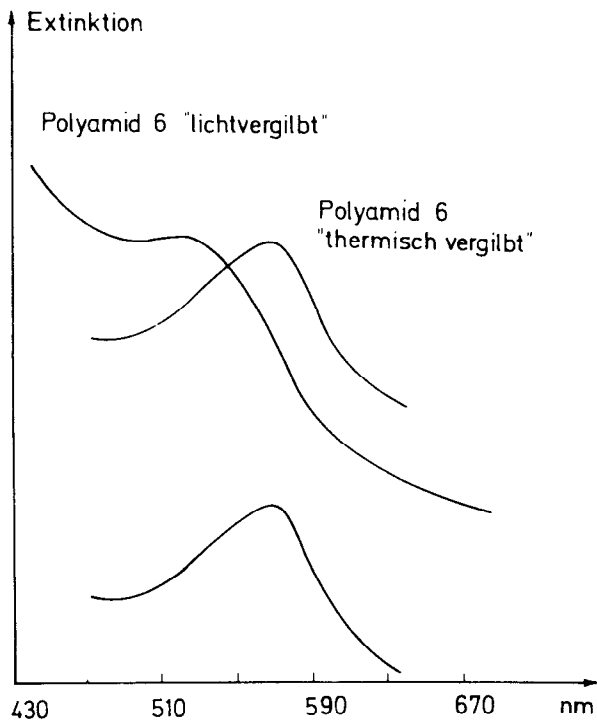


Abb. 8: Unterschiedliche Lichtabsorption der Ehrlich-Farbstoffe bei licht- und thermisch induzierter Oxydation an Polyamiden

Der Ehrlich-Farbstoff des thermisch vergilbten Polyamid 6 und der des N-Methylpyrrolessigsäureäthylesters zeigt jeweils eine langwelligere Absorption. Eine Mischung von N-Methyl-2,5-dimethylpyrrol zeigt eine kurzwelligere Absorption, die an derjenigen Stelle liegt, an der die Ehrlich-Farbstoffe lichtvergilbter Polyamid 6-Materialien auftreten (Abbildung 9). Wir haben damit eine weitere Methode in der Hand, um die Oxydationsschädigung von Polyamiden zu untersuchen. Diese Methode ist weit empfindlicher als der Nachweis der Oxydationsschädigung mit Hilfe von Reißfestigkeitsuntersuchungen oder Weißgradmessungen.

Wir interessieren uns nunmehr für die Frage, welche Rolle die üblicherweise in Polyamiden angewandten Schwermetallionenstabilisatoren, wie z. B. Mangan-II und Kupfer-I, spielen. Mangansalze werden zur Photodesaktivierung des gewöhnlich angewandten Titandioxidmattierungsmittels eingesetzt. Dies kann entweder durch Zugabe zur Polymerschmelze oder durch Dotierung der Titandioxidoberfläche erfolgen.

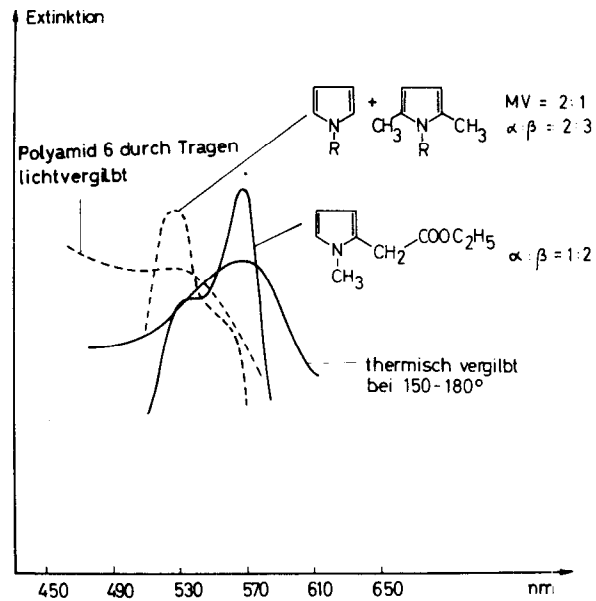


Abb. 9: Nachweis von in Polyamid 6 gebildeten Pyrrolen

Wir wollen uns zunächst hier nur mit den Manganionen befassen, die in der Polymermasse vorliegen (Abbildung 10).

Aus der allgemeinen Oxydationskatalyse von Schwermetallionen ist bekannt, daß diese sowohl Radikalketten übertragen als auch Hydroperoxide zerstören können. Im letzteren Fall besteht nun die Rolle des Mangan-II darin, daß bereits gebildete Hydroperoxide in Alkoxi- oder Hydroperoxiradikale zerfallen. Diese Radikale reagieren wiederum in einer 2. Reaktionsfolge mit Mangan-II-Ionen zu Mangan-III-Ionen, wobei sie selbst in die radikalisch inaktiven Alkoxidionen übergehen. Im gesamten handelt es sich um die Folge von Reaktionen, die zur Desaktivierung von Radikalen führt. Selbstverständlich können Schwermetallsalze unter Wertigkeitswechsel auch direkt mit Radikalen reagieren. Auf diesem Prinzip muß die nachgewiesene erhöhte Lichtstabilität mangan-dotierter Polyamide beruhen.

Nun werden Polyamide in der Praxis nicht nur belichtet, sondern insbesondere bei Ausrüstungsprozessen höheren Temperaturen ausgesetzt. Aus diesem Grunde interessierte uns die Frage, wie sich Polyamid-6 und Polyamidmodellverbindungen in Gegenwart von Schwermetallionen bei Einwirkung von Hitze verhalten.

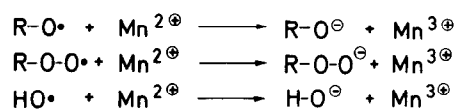
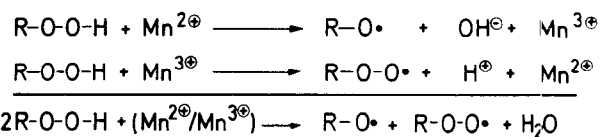


Abb. 10: Reaktionen des Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>-Systems mit Hydroperoxiden und Radikalen

Die bereits eingangs erwähnte Methode, durch Messung der Sauerstoffaufnahme den Oxydationsverlauf zu verfolgen, ist bei flüssigen Modellsubstanzen, wie Acetylaminocaprinsäureester, leicht möglich, da es sich um Reaktionen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase handelt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 11 gezeigt. Die Oxydation nimmt mit steigendem Mangangehalt stark zu. Es treten lediglich geringfügige Verschiebungen der Inhibierungsperiode bei niederen Metallionenkonzentrationen auf. Bei höheren Reaktionstemperaturen verschwinden diese Inhibierungsperioden.

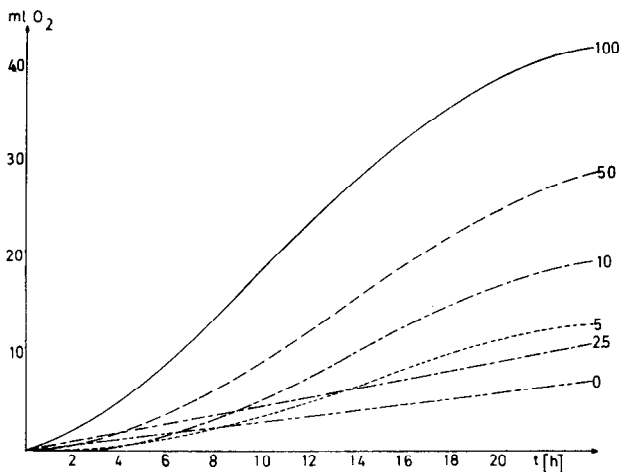


Abb. 11: Autoxydation von Acetylaminocaprinsäureäthylester bei 80° C, mit 0—100 ppm Mn<sup>2+</sup>

Neben den Manganionen werden zusätzlich Kupfer-I-Verbindungen verwendet. Unter Einwirkung von Sauerstoff ist anzunehmen, daß Kupfer-I-Verbindungen in Kupfer-II-Verbindungen umgewandelt werden (Abbildung 12 a). Wir setzen deshalb in Modellversuchen wieder Acetylaminocaprinsäureäthylester in Gegenwart von 0 bis 50 ppm Kupfer-II-Ionen um und erhalten die in Abbildung 12 b gezeigten Oxydationskurven. Es ist also wieder eine Zunahme der Oxydation mit steigender Metallionenkonzentration zu ver-

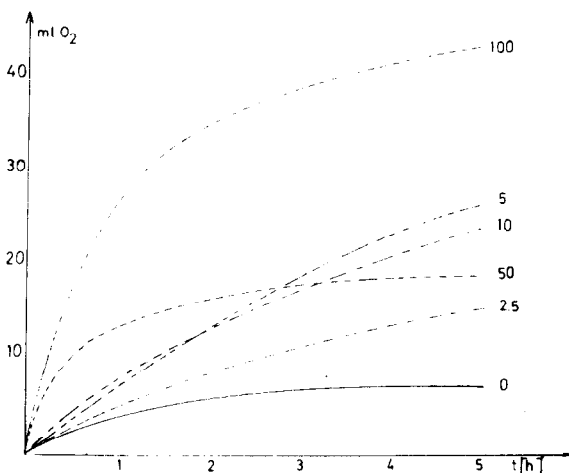


Abb. 12a: Autoxydation von Acetylaminocaprinsäureäthylester bei 120° C, mit 0—100 ppm Mn<sup>2+</sup>

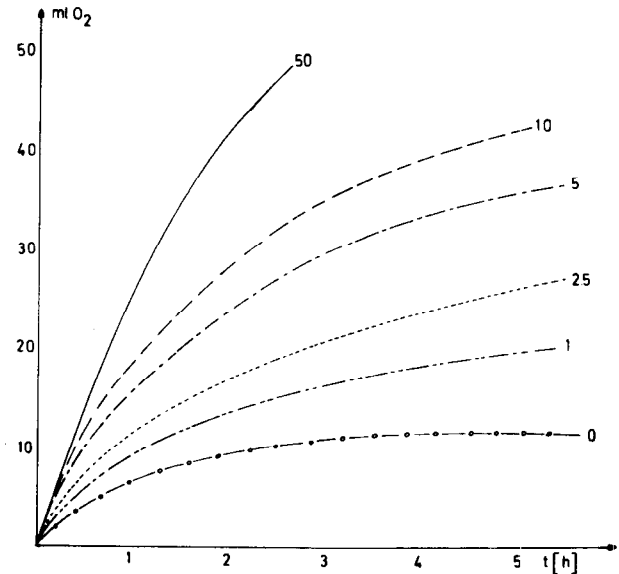


Abb. 12b: Autoxydation von Acetylaminocaprinsäureäthylester bei 120° C, mit 0—50 ppm Cu<sup>+</sup>

zeichnen. Besonders bemerkenswert ist die Eigeninhibierung der Reaktion in Abwesenheit von Schwermetallionen, das heißt, durch die entstehenden Reaktionsprodukte wird die Reaktion verlangsamt.

Nun könnte man auf die Idee kommen, daß Kombinationen von Kupfer- mit Manganionen sich völlig anders verhalten. Bei der Durchführung gleichartiger Oxydationsversuche mit Kupfer- und Mangansalzen im Verhältnis 1 : 1 in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 100 ppm erhält man wieder eine ausgesprochene Oxydationskatalyse (Abbildung 13). Derartige Oxydationsversuche durch Messung der Sauerstoffaufnahme lassen sich an Polyamidfäden schlecht durchführen. Die bereits erwähnte Methode zur quantitativen Bestimmung des Pyrrolgehaltes zeigt jedoch den Oxydationsfortschritt bei der Trockenhitzebehandlung von Fäden.

So ist in der folgenden Abbildung (Abbildung 14) die Zunahme der Pyrrolkonzentration an Polyamid 6-Fä-

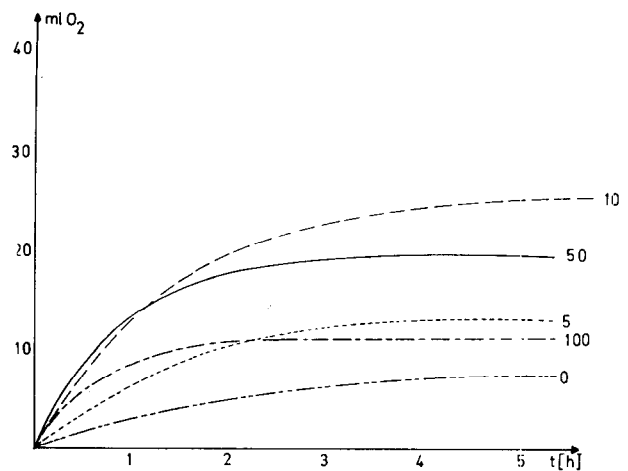


Abb. 13: Autoxydation von Acetylaminocaprinsäureäthylester bei 120° C, mit je 0—100 ppm Cu<sup>2+</sup> + Mn<sup>2+</sup> (1 : 1)

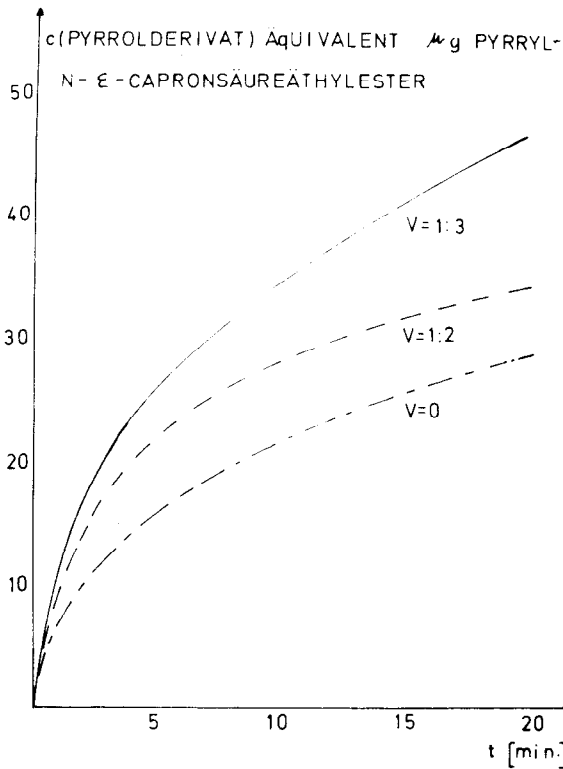


Abb. 14: Zunahme des Pyrrolgehaltes bei 180° C Trockenhitze

den bei einer Trockenhitzebehandlung von 180° C bei verschiedenen Verstreckungsgraden dargestellt. Erstaunlich ist die rascher verlaufende Pyrrolbildung bei normal verstreckten Polyamid 6-Fäden; man hätte bei unverstreckten Fäden auf Grund der leichteren Sauerstoffdiffusion eine raschere Oxydation erwartet.

Als Ergebnis kann hier festgehalten werden:

*Bei der rein thermischen Belastung von Polyamid 6-Materialien werden Oxydationsreaktionen durch Metallionen katalysiert, wobei jedoch bei diesen Untersuchungen eine spezifische Katalyse durch die Beteiligung von speziellen Anionen, wie z. B. Jodid, nicht berücksichtigt ist.*

### 1.3. Photolytisch induzierte Reaktionen

Die bisher geschilderten Versuche wurden in titandioxidfreien Materialien und Modellschubstanzen unter thermischer Belastung durchgeführt. Da in der Praxis überwiegend titandioxidhaltige Polyamidfäden verwendet werden, soll nunmehr kurz auf die Rolle des Titandioxids eingegangen werden.

Titandioxid ist eine photoaktive Verbindung, die durch Einstrahlung von UV-Licht einer Photoreduktion des Titan-IV zu Titan-III unterliegt. In den gebildeten Titan-III-Zentren kann eine photolytisch induzierte Chemisorption des Polyamid 6 erfolgen, und eine Radikalstelle der Titandioxidoberfläche führt zum Primäroxydationsprodukt sämtlicher Polyamide, dem N-vicinalen Methylenradikal (Abbildung 15).

Wir haben es generell mit einer photosensibilisierten Reaktion zu tun, wobei die Methylenradikalbildung entweder direkt nach Photoanregung des Sensibilisators durch H-Abstraktion erfolgt oder über eine Zwischenreaktion des angeregten Sensibilisators mit

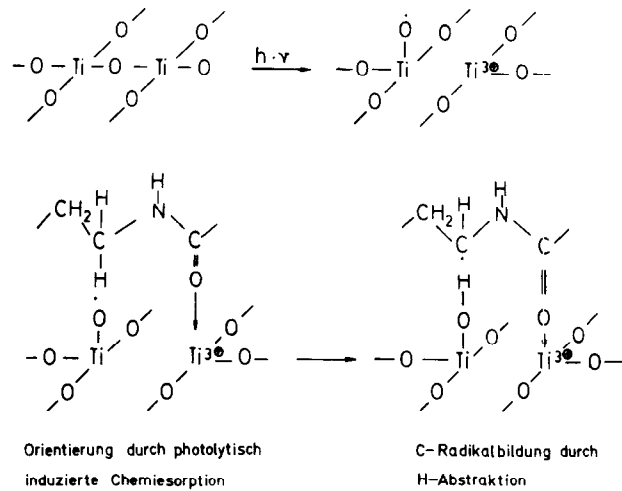


Abb. 15: Bildung eines N-vicinalen Methylenradikals durch photolytisch induzierte Reaktion

Sauerstoff. Sensibilisatoren können Titandioxid, Farbstoffe oder ähnliche photolytisch leicht anregbare Systeme sein. Der hier formulierte Reaktionsablauf stellt lediglich eine Deutungsmöglichkeit dar, die allerdings auf Fakten der Photochemie des Titandioxids beruht.

Zur Prüfung der Rolle von Schwermetallionen bei photolytischen Abbauvorgängen verfolgten wir die Zunahme des Pyrrolgehaltes von Polyamidfäden in Gegenwart von Kupferionen in An- und Abwesenheit von Titandioxid. Belichtet man kupferhaltige Polyamid 6-Fäden, so erhält man mit zunehmender Belichtungszeit ein Ansteigen der Pyrrolkonzentration (Proben 11 und 12). In Gegenwart von Titandioxid liegt das Gesamtniveau der resultierenden Pyrrolgehalte höher (Proben 15 und 16); bei einem Gehalt von 15 ppm Kupfer erfolgt eine besonders starke Pyrrolbildung (Abbildung 16).

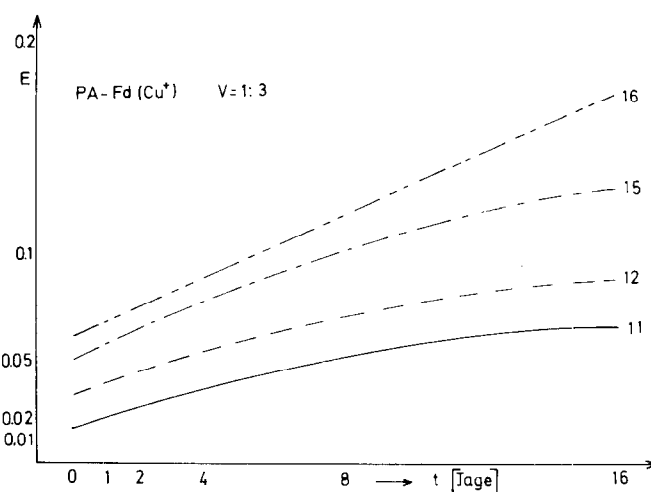


Abb. 16: Zunahme des Pyrrolgehaltes durch die Belichtung im Xenotest

Wird wiederum eine Kombination von Kupfer- und Manganionen eingesetzt, so erhält man in Abhängigkeit von der Zeit eine autokatalytische Zunahme des Pyrrolgehaltes, insbesondere in Anwesenheit von

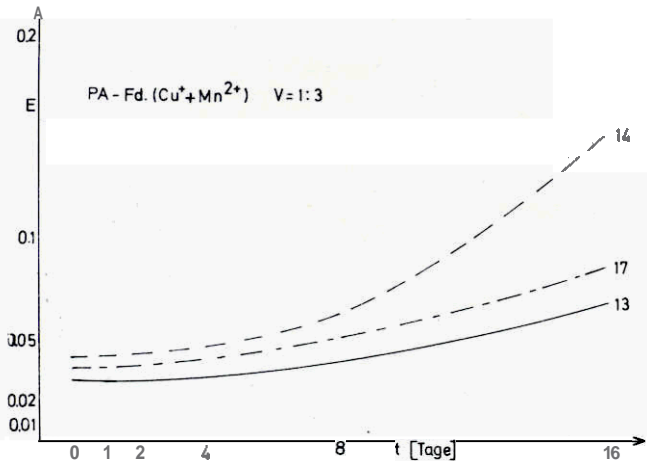


Abb. 17: Zunahme des Pyrrolgehaltes durch die Belichtung im Xenotest

Titandioxid (Proben 14 und 17), das heißt, in Gegenwart von Manganionen erfolgt eine echte Autoxydationskatalyse (Abbildung 17).

Erinnern wir uns nunmehr an den formulierten Reaktionsablauf über die Bildung von Pyrrolen, so werden die von Moore<sup>8</sup> empirisch festgestellten Veränderungen der Endgruppen in Polyamid 6 bei der Belichtung verständlich (Abbildung 18). Mit zunehmender Belichtungszeit werden Aminoendgruppen bei der Photooxydation in Gegenwart von Titandioxid rascher verbraucht als in Abwesenheit des Mattierungsmittels; zumindest ein Teil der Aminoendgruppen wird zur Bildung von Pyrrolen verbraucht.

Durch Hydrolyse der bei der Pyrrolbildung entstehenden primären Amidgruppen bilden sich Carboxylendgruppen; auch hier wiederum bevorzugt durch die photokatalytische Wirkung des Titandioxids (Abbildung 19).

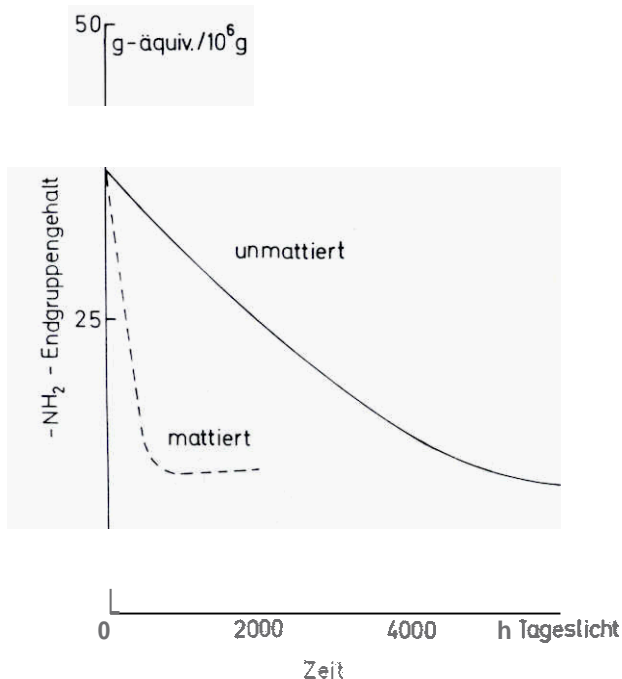


Abb. 18: Veränderungen des NH<sub>2</sub>-Endgruppengehalts durch den Einfluß verschieden langer Belichtung

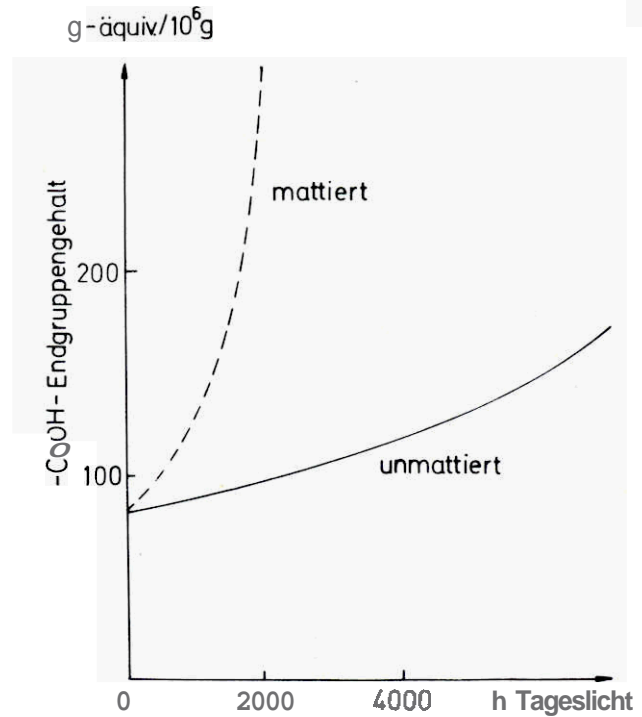


Abb. 19: Darstellung der photokatalytischen Wirkung des Titandioxids

Welche Schlüsse sind nun aus diesen Befunden zu ziehen?

- Eindeutig nachgewiesen ist die katalytische Wirkung von Mangan-, Kupfer- und Titanverbindungen sowohl bei der thermischen als auch bei der photolytisch induzierten, zu Pyrrolen fihrenden Oxydationsreaktion.
- Inwieweit sich diese Befunde mit der Tatsache in Einklang bringen lassen, daß in der Praxis ein Zusatz von Schwermetallionen zu Polyamiden zu einem geringeren Festigkeitsabfall in Polyamidfäden bei der Belichtung führt, kann mit den von uns durchgeführten Versuchen ohne Diskussion des Anioneneinflusses nicht gedeutet werden.
- Eine der Deutungsmöglichkeiten bestünde darin, daß es durch eine Veränderung der Faserober-

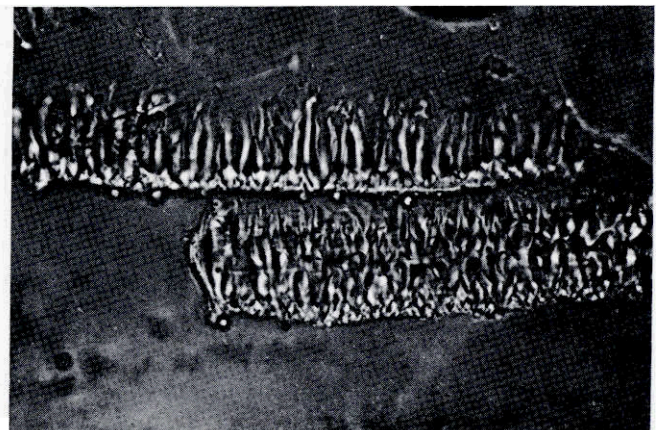


Abb. 20: Ausbildung von Reststrukturen nach Auflösung des Polyamid 6-Fadens



fläche unter metallionenkatalysierten Vernetzungen der Oberfläche zu anderen Bruchmechanismen kommt. Daß derartige Veränderungen in den Oberflächen von Polyamid 6-Fäden auftreten, sei noch kurz geschildert.

Zum Nachweis dieser Oberflächenoxydation wurde das Lösungsverhalten oxydierter Polyamid 6-Fäden untersucht.

Löst man thermisch und photolytisch unbehandelte Fäden in Schwefelsäure, so erfolgt nach einer Breitenquellung und Längsschrumpfung eine Auflösung des Fadens, wobei sich im Verlauf der Auflösung die in Abbildung 20 gezeigten Reststrukturen ausbilden.

Bei einem thermisch gealterten Polyamid 6-Faden kann mit Calciumchlorid/Methanol der Faserkern herausgelöst werden, und es bleibt eine Mantelstruktur zurück (Abbildung 21).

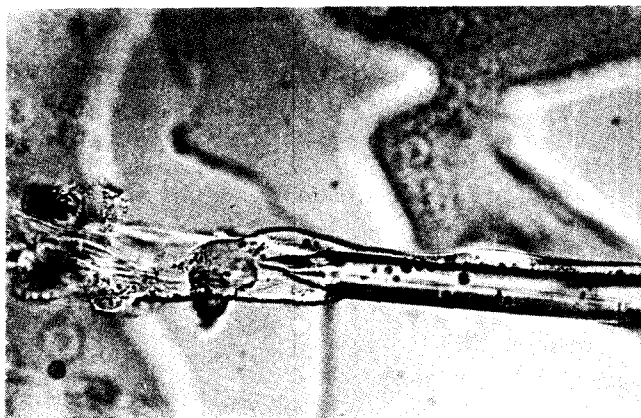


Abb. 21: Zurückbleibende Mantelstruktur nach Herauslösen des Faserkerns durch  $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$

Nach geeigneter Präparation läßt sich mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie die mikrofibrilläre Struktur in diesen Mantelzonen nachweisen (Abbildung 22). Das Auflösungsvermögen zwischen zwei Molekülketten beträgt bei Anwendung der besprochenen Methodik 20 bis 50 Å. Etwas unerwartet ist die hierbei gefundene außerordentlich hohe Molekülordnung.

Aus den von uns und anderen Autoren<sup>2</sup> durchgeführten Versuchen kann jedoch ein wesentlicher Schluß gezogen werden:

Bei sämtlichen Oxydationsreaktionen von Polyamiden, seien sie nun

*mechanisch,  
thermisch,  
photolytisch oder  
metallioneninduziert ausgelöst,*

*verläuft die Oxydationsreaktion über ein zentrales Primärradikal: das N-vicinale Methylenradikal.*

Die derzeit angewandten Methoden zur Stabilisierung von aliphatischen Polymeren beruhen überwiegend auf einer Blockierung der Folgereaktionen dieses Methylenradikals. Eine wirksamere Methode der Stabilisierung bestünde jedoch darin, die Entstehung dieses Primärradikals zu verhindern. Bei der Vielzahl



Abb. 22: Nachweis der mikrofibrillären Struktur in den Mantelzonen

der möglichen Radikalstartmechanismen ist dies jedoch bisher noch nicht befriedigend gelungen.

Als Konsequenz für die Forschung bleibt die Erkenntnis, daß praktisch anscheinend gelöste Probleme bei näheren wissenschaftlichen Untersuchungen neue, unerwartete Ergebnisse und Wege aufzeigen, wie die bestehenden empirischen Lösungen weiter verbessert werden können.

## 2. Reaktionen an aromatischen Polyamiden

Bei der Betrachtung des Abbauchemismus aliphatischer Polyamide ist klar geworden, daß die Abbaureaktionen substratspezifisch sind und daß wir ohne gleichzeitige Berücksichtigung der Parameter: Substrat, Substratzusätze, Umwelteinflüsse — keine vergleichbaren Ergebnisse erhalten. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß wir bei den aromatischen Polyamiden völlig andere Verhältnisse antreffen.

Zu Beginn unserer Arbeiten über die Stabilisierung aromatischer Polyamide war der nicht ohne weiteres

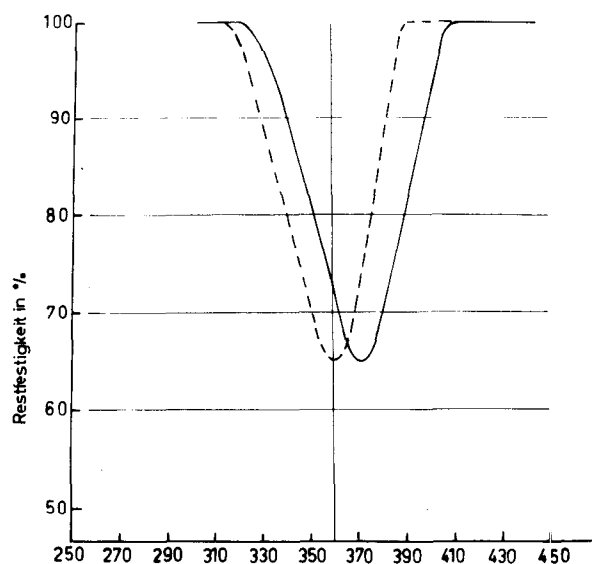


Abb. 23: Photoabbauspektrum von Poly-m-Phenylisophthalamid<sup>10</sup>

erklärbarer Befund von Johnson und Mitarbeitern<sup>10</sup> bekannt, nachdem Poly-m-phenylenisophthalamid ein Photoabbauspektrum zeigt, wie es in Abbildung 23 dargestellt ist. Demnach zeigt diese Verbindung bei ca. 360 bis 370 nm eine maximale Reißfestigkeitsabnahme.

Verfolgt man bei einer derartigen Verbindung die Abnahme der relativen Lösungsviskosität in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer, so stellt man bereits nach  $2 \times 10^6$  lxh fest, daß die ursprüngliche relative Viskosität unter Standardbedingungen von 2,1 auf 1,8 abnimmt, wobei erwähnt werden muß, daß der Wert 1,8 die Viskosität eines relativ niedermolekularen Polymeren, aus dem keine Fäden mit brauchbarer Festigkeit gesponnen werden können, darstellt. Auf Grund der gegenüber aliphatischen Polymeren anderen chemischen Struktur und damit anderer Lichtabsorptionsverhältnisse sind hier andere photolytische Reaktionen zu erwarten als bei aliphatischen Polyamiden.

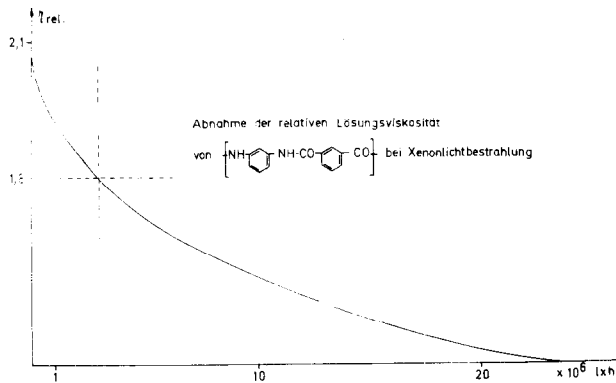


Abb. 24: Abnahme der Lösungsviskosität in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer

Betrachtet man das photolytische Verhalten von aromatisch gebundenen Carbonamidbindungen, so zeigt sich nach den Arbeiten von Elad<sup>11</sup>, daß hier eine photolytische Spaltung zwischen den CO- und den NH-Bindungen erfolgt (Abbildung 25).

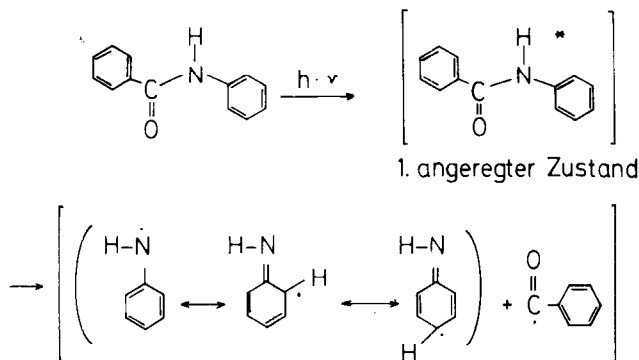


Abb. 25: Radikalbildung an aromatischen Carbonamiden

Ein Strukturelement eines aromatischen Polyamids, wie beispielsweise das Benzanilid, wird durch UV-Licht in einen angeregten Zustand versetzt, aus dem es in ein mesomeres Iminoradikal und ein Aryl-

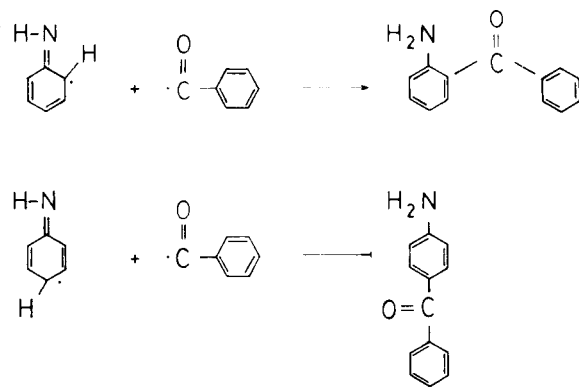


Abb. 26: Radikalrekombination unter Bildung von o- und p-Aminobenzophenon

radikal zerfällt (Abbildung 26). Das mesomere Imino-radikal rekombiniert mit dem Acylradikal in ortho- oder para-Stellung zu entsprechenden o- oder p-Amino-benzophenonen.

Diese analog zur Photo-Fries-Verschiebung erfolgende Umlagerung ist jedoch nicht die alleinige Reaktion der photolytisch gebildeten Radikale, sondern die Absättigung dieser Radikale kann zusätzlich durch H-Abstraktion oder am gegebenenfalls vorhandenen Wasser erfolgen (Abbildung 27).

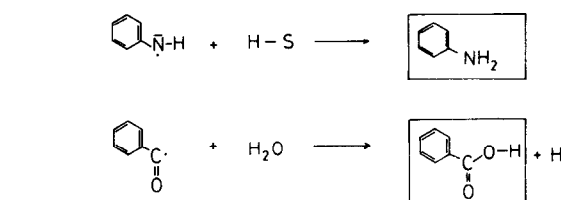
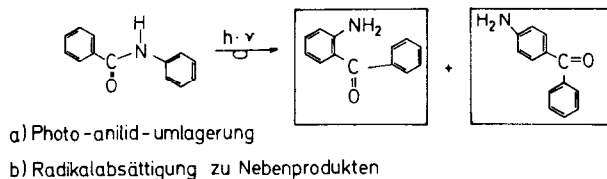


Abb. 27: Absättigung der Radikale durch H-Abstraktion oder durch Wasser

Durch Analyse des sich bei der Photolyse ändernden Aminogruppengehaltes besteht nun eine Möglichkeit, die Wirksamkeit von Stabilisatoren in Modellverbindungen in Lösung und der zu untersuchenden Polymeren im Festzustand zu untersuchen. Geeignete Stabilisatoren müssen in der Lage sein, bei der Ausbildung des angeregten Zustandes in der Photolyse-reaktion in eine Konkurrenzreaktion mit dem Substrat zu treten. Im Falle des in Abbildung 28 gezeigten 2-Hydroxy-benzotriazols erfolgt die Ausbildung des angeregten Zustandes bevorzugt gegenüber dem Polyamid. Im angeregten Zustand ist die Benzotriazoleinheit basischer als im Grundzustand und übernimmt das Proton der ortho-ständigen Hydroxylgruppe. Durch strahlungslose Energieabgabe wird ein energieärmerer Zustand erreicht, der nunmehr unter Protonenrückgabe an das Phenolation in den Grundzustand zurückgeht.

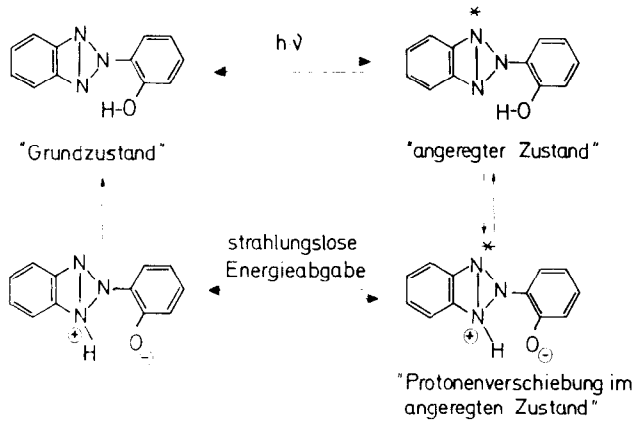


Abb. 28: Aktivierung und Desaktivierung eines 2(2'-Hydroxyphenyl-benzotriazols) durch UV-Licht

In einem Energieschema (Abbildung 29) sind die Energieverhältnisse der verschiedenen Anregungsniveaus eines derartigen Stabilisators dargestellt. Die angeregte Base übernimmt ein Proton aus der sterisch günstigen ortho-Hydroxygruppe und gibt durch Energiedissipation strahlungslos Energie ab, wobei schließlich unter Neutralisation des Phenolations der Grundzustand wieder hergestellt wird.

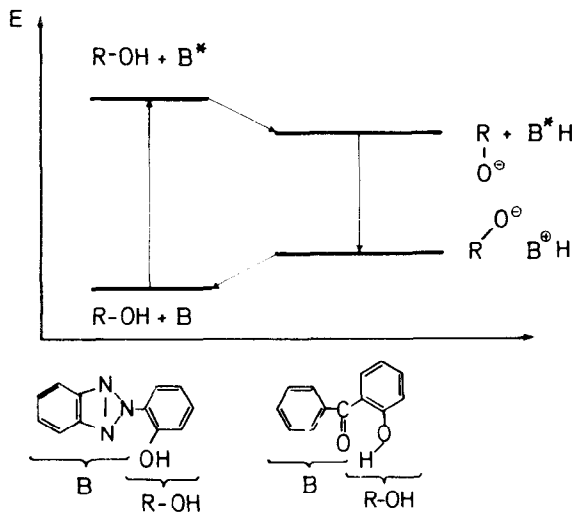


Abb. 29: Energieschema zur Energiedissipation von UV-Stabilisatoren

Ein anderer Energiedissipationsmechanismus besteht nun darin, die vom Polymeren aufgenommene Absorptionsenergie auf ein Stabilisatormolekül zu übertragen. Der Stabilisatoreffekt würde in diesem Fall darauf beruhen, daß das in höherer Konzentration vorhandene Polymermolekül die Energie aufnimmt und durch Energieleitung im Polymeren auf ein an den Polymerketten adsorbiertes oder gegebenenfalls durch H-Brücken gebundenes Stabilisatormolekül ableitet.

Auf Grund unserer Strukturuntersuchungen am Poly-m-phenylisophthalamid (Abbildung 30) entwickelten wir die Vorstellung, daß es möglich sein sollte, den Stabilisator durch Dipolwechselwirkung physikalisch an das Polymere zu binden und die vom Polymeren

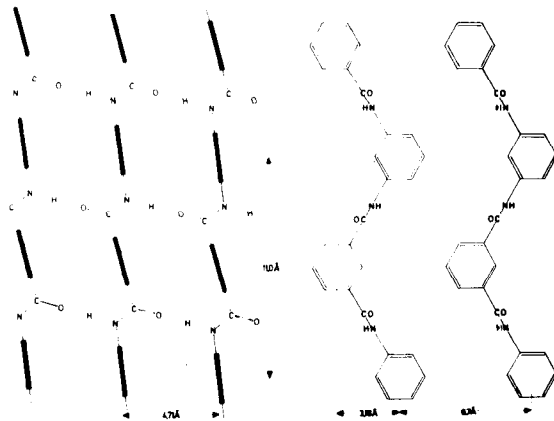


Abb. 30: Formelschema von Poly-m-phenylisophthalamid

aufgenommene Energie in den Stabilisator abzuleiten. Hierzu war prinzipiell erforderlich, daß der Stabilisator die gleichen chemischen und stereochemischen Strukturelemente aufweist wie das Polymere und sozusagen nach dem Prinzip eines Blitzableiters die vom Polymeren aufgenommene Energie auf sich selbst überträgt.

Eine Bedingung, die erfüllt sein muß, ist folgende:

Der Stabilisator muß die vom Polymeren aufgenommenen Energiequanten (Excitonen = delokalisierte Anregungszustände) durch Resonanzmechanismen aufnehmen können. Betrachten wir mit dieser Arbeitshypothese die UV-Spektren des bereits gezeigten Hydroxyphenyl-benzotriazolsystems und vergleichen wir diese mit der Absorption des anilidgruppenenthaltenden Analogen, so stellen wir fest, daß im Bereich von 265 nm die erstere Komponente ein Minimum aufweist, die entsprechenden Anilidverbindungen dagegen ein Maximum (Abbildung 31)<sup>14</sup>.

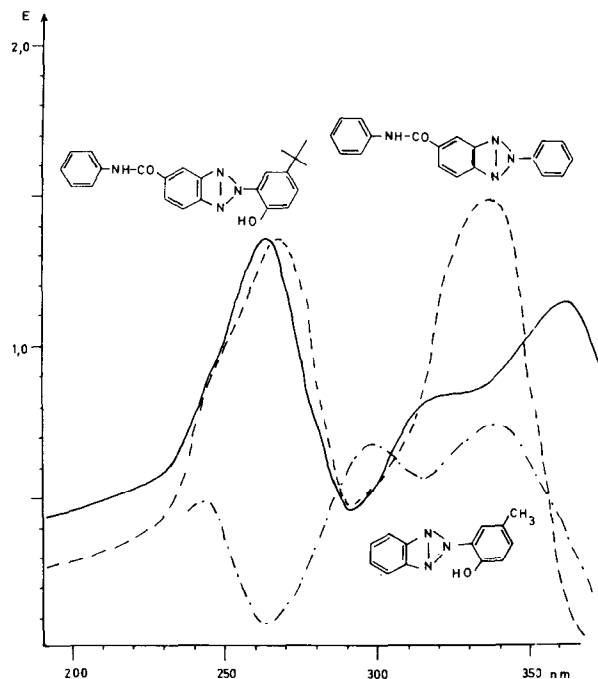


Abb. 31: UV-Absorption von Stabilisatorsystemen, verglichen mit einer unwirksamen Verbindung

Vergleichsweise ist hierzu in diesem Bild zusätzlich die Absorption einer analogen Verbindung ohne phenolische Hydroxylgruppe gezeigt, die die vorhin zitierte Energiedissipation nicht durchführen kann und damit auch keine stabilisierende Wirkung aufweist.

Vergleichen wir nunmehr die Absorption einer Polymermodellverbindung, nämlich die des Benzanilids mit der Absorption der bereits diskutierten 2-Phenylbenzotriazole, so stellen wir fest, daß Benzanilid und die 2-Phenylbenzotriazole bei ca. 265 nm ein Maximum der Absorption aufweisen (Abbildung 32).

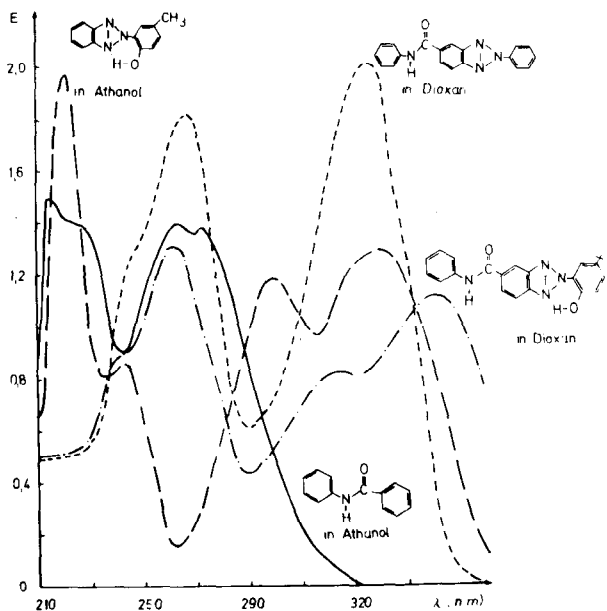


Abb. 32: UV-Absorption einer Polymermodellverbindung (Benzanilid), verglichen mit verschiedenen Stabilisatoren

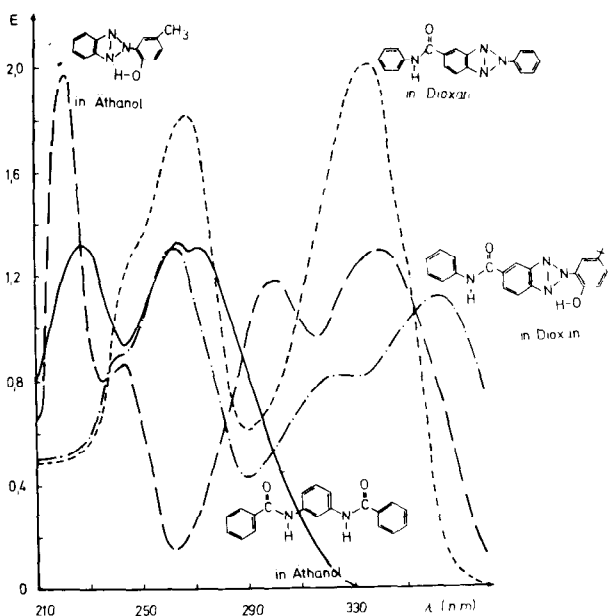


Abb. 33a: UV-Absorption einer Polymermodellverbindung (Dibenzoyl-m-phenyldiamin), verglichen mit verschiedenen Stabilisatoren

In Modellversuchen untersuchten wir nunmehr die Photolyse des Benzanilids in Gegenwart von Stabilisatoren. Diese Reaktion läßt sich leicht in Essigsäure durchführen, wobei die Photolyse anhand der neu gebildeten aromatischen Aminogruppen durch Titration verfolgt werden kann. Es zeigt sich, daß in Anwesenheit des Stabilisators unter gleichen Bedingungen die Photolysereaktion von 90 % auf 9 % zurückgedrängt werden kann.

In gleicher Weise untersuchten wir nunmehr Oligomere des Benzanilids, zum Beispiel Dibenzoyl-m-phenyldiamin. Der Effekt ist der gleiche. Betrachtet man auch hier wieder die UV-Spektren (Abbildung 33 a), so zeigt sich, daß auch diese Polymermodellverbindung ein Maximum bei ca. 265 nm aufweist, eben an der Stelle, an der auch unser Stabilisator die photolytische Konkurrenzreaktion eingeht oder Energie durch Resonanzmechanismen vom Polymeren übernehmen kann.

Höhere Oligomeren zeigen ein gleiches Verhalten. Die Absorption liegt nunmehr mit ihrem Maximum nicht mehr bei der gleichen Wellenlänge, sondern überschneidet sich nur noch, was aber für eine Energieübernahme ausreicht (Abbildung 33 b).

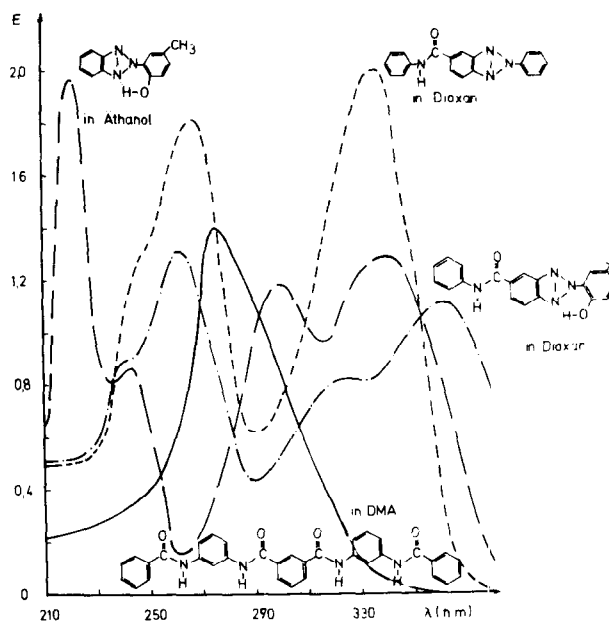


Abb. 33b: UV-Absorption einer Polymermodellverbindung (Isophthalanilid), verglichen mit verschiedenen Stabilisatoren

Gehen wir von diesen Oligomeren schließlich zum Polymeren über und vergleichen die UV-Absorption mit einem uns geeignet erscheinenden Stabilisator, so sehen wir, daß im kurzwelligen Bereich von ca. 280 nm eine etwa gleiche UV-Absorption erfolgt (Abbildung 34).

Wir dürfen nun nicht annehmen, daß es sich hierbei unbedingt um eine photolytische Konkurrenzreaktion bei der Ausbildung angeregter Zustände handelt, es besteht vielmehr durchaus die Möglichkeit, daß das Polymere durch das UV-Licht zunächst in einen Singlett-Zustand angeregt wird, der im Polymeren durch intersystem-crossing in einen Triplett-Zustand übergeht, dessen Energie nach einem wie bereits von



- <sup>9)</sup> H. Dolmetsch; unveröffentlichte Versuche, Institut für Chemiefasern, Stuttgart
- <sup>10)</sup> L. D. Johnson, W. C. Tincher und H. C. Bach; *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1825 (1969)
- <sup>11)</sup> D. Elad, D. V. Rao und V. I. Stenberg; *J. org. Chem.* 30, 3252 (1965)
- <sup>12)</sup> W. Klöpfer; *Kunststoffe* 60 (6), 385 (1970)
- <sup>13)</sup> Th. Förster; *Modern Quantum Chemistry Pt. 3*, Academic Press Inc., New York 1965, Section IIIB, Delocalised Excitation and Excitation Transfer
- <sup>14)</sup> B. Küster; Dissertation, Universität Stuttgart, 1973

## Diskussion

**Valk:** Herzlichen Dank für Ihr ausführliches Referat und vor allem für die Anknüpfung an die offenen Fragen aus der vorangegangenen Diskussion.

**Keck:** Sie haben bei Ihren Versuchen Benzotriazole und Benzophenone eingesetzt. Diese Verbindungen haben aber phenolische OH-Gruppen, und diese bewirken in Polyamiden meistens Verfärbungen, sogar bis Grün und Gelb. Haben Sie auch versucht, Produkte einzusetzen, die keine phenolischen OH-Gruppen besitzen und damit keine Verfärbungen hervorrufen, aber eine lichtschützende Wirkung besitzen? Ich denke hier vor allem an Oxalanilide.

**Herlinger:** Derartige Versuche haben wir nicht durchgeführt. Ich habe aber sicher eindeutig gezeigt, daß die phenolischen OH-Gruppen das Wirkprinzip für die Energiedissipation darstellen.

**Berger:** Sie haben am Beispiel der Cu(II)-Verbindungen sehr eindeutig die Anfälligkeit nachgewiesen. Nun kenne ich eine Patentschrift, in der besonders Cu(II)-Verbindungen mit Halogenen kombiniert als Stabilisatoren geschützt sind. Welche Erklärung haben Sie dafür?

**Herlinger:** Da muß man die Methoden betrachten, nach denen diese Stabilisatoren geprüft wurden. Es können ja Vernetzungsreaktionen und Oxidationsreaktionen katalysiert worden sein. Auch die Weiterreaktion der Pyrrole kann zu Vernetzungen führen. So erfolgt auf der einen Seite zwar ein Polymerabbau, eine Verringerung des Molekulargewichts, auf der anderen Seite wird aber der Abbau durch eine Vernetzungspolymerisation — das haben Sie in Ihren Arbeiten über Gelbildung gesehen — wieder überkompensiert, das heißt, die bisher durchgeführten Tests zeigen nicht unbedingt an, daß in Gegenwart dieser Stabilisatoren nichts passiert, sondern nur, daß Reaktionen ablaufen, die in mechanischen Analysen eine Verbesserung des Alterungsverhaltens zeigen. Sie werden bisher kaum Veröffentlichungen finden, die außer den mechanischen Analysen andere Untersuchungen eingesetzt haben.

**Berger:** Wenn man aber durch Differenzialthermoanalyse diese Untersuchung durchführt, kann man dies allerdings nicht bestätigen, während alle anderen Aussagen für die Mn-Verbindungen zutreffen. Es erhebt sich nun die Frage: Wie haben Sie diese Beaufschlagung mit den Cu(II)-Verbindungen vorgenommen?

**Herlinger:** Wir haben es jeweils eingesponnen. Wir verwendeten Material, bei dem die Applikation in jedem Fall über den Schmelzspinnprozeß ging, die Zugabe erfolgte unter Umständen schon vor dem Polymerisationsprozeß des Caprolactams. Es ergeben sich dabei hin und wieder auch kleine Unterschiede, aber darauf konnte ich nicht eingehen.

**Berger:** Kann man auch etwas über das Anion erfahren?

**Herlinger:** Wir konnten eine sehr starke Anionenabhängigkeit beobachten. Phosphate sind besser als Chloride; aber Sie wissen doch, daß Halogenide auch wieder einen anionischen Autooxidationskatalyse- oder -inhibierungsmechanismus bewirken.

**Zeisberger:** Entscheidend für die Frage, wann ein Stabilisator einmal stabilisierend wirkt und ein anderes Mal wieder in das Gegenteil umschlagen kann, ist auch die eingesetzte Stabilisatormenge. Beispielsweise bei Stabilisatoren für PVC kann man immer wieder feststellen, daß

bei Überschreitung einer gewissen Grenzmenge ein Stabilisator in die umgekehrte Wirkung umschlagen kann. Ich könnte mir auf Grund dieser scheinbaren Diskrepanz hier eine Erklärung zurecht machen.

Sie haben doch nachgewiesen, daß bei der Zersetzung von aliphatischen Polyamiden jeweils Pyrrole entstehen. Bei der Zersetzung von PVC, wo auch ein freies Methylradikal entsteht, ist ja auch die Bildung kumulierter Doppelbindungen ohne Pyrrolbildung verständlich. Können Sie bei Polyamiden diese Kumulation von Doppelbindungen völlig ausschließen?

**Herlinger:** Die entstehen meiner Meinung auch, aber auf anderem Wege. Sie erhalten Carbonylverbindungen, und durch Kondensation mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen kommen Sie zu Doppelbindungen. Sie können aber auf gar keinen Fall die Mechanismen von PVC mit denen von Polyamiden vergleichen. Ich habe auch nicht gesagt, daß Pyrrole ausschließlich entstehen, sondern nur, daß sie auch entstehen. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Abbauprodukte finden Sie natürlich auch Carbonsäuren, Amine und alle Spaltprodukte, die photolytisch und oxidativ denkbar sind.

Das Problem der Konzentration, das Sie angeschnitten haben, haben wir auch untersucht und gefunden, daß die Schwermetallionenkonzentration eine entscheidende Rolle spielt, ob Oxidation oder eine Inhibierung stattfindet. Allein schon aus dem Mechanismus, wie diese Substanzen wirken, können Sie Maxima für die optimale Ionenkonzentration berechnen. Bei sehr niedriger Konzentration tritt eine Katalyse, bei einer mittleren Konzentration eine Inhibierung der Radikalreaktion bzw. ein Abbau von Ketten und bei einer sehr hohen Konzentration, beispielsweise >15 ppm, wieder eine weitere Katalyse ein. Dies ist allerdings nur vereinfacht dargestellt — das wäre ein Referat für sich. Eine nähere Untersuchung war schon deshalb notwendig, weil man bei Waschprozessen damit rechnen muß, daß an der Oberfläche je nach der Art des Anions, Schwermetallionen ausgewaschen werden und dadurch starke Konzentrationsunterschiede der Schwermetallionen über den Faserquerschnitt entstehen. Dies ist ein äußerst komplizierter Mechanismus, der hier abläuft und den man betrachten muß.

**Zeisberger:** Sie haben die tragende Rolle von Titandioxid bei allen diesen Autooxidationsvorgängen beschrieben. Haben Sie auch den Einfluß anderer Metalle bzw. von Pigmenten, die bei der Spinnfärbung eingesetzt werden, untersucht?

**Herlinger:** Nein. Für Fasern kommt ja im Augenblick im wesentlichen hauptsächlich die Titandioxidmarkierung in Betracht. Sie kennen hier auch die Bemühungen der Industrie, die Dotierung von Titanoberflächen durchzuführen, um die Photoaktivität zu vermindern; das läuft im Endeffekt immer wieder auf eine Veränderung des Elektronenübertragungsmechanismus, entweder durch Mangan, Aluminium oder durch eine Oberflächenbeschichtung mit Silikonen, hinaus.

**Zeisberger:** Auch sollten Verunreinigungen von Pigmenten, die bei der Spinnfärbung von Polyamiden eingesetzt werden, peinlichst vermieden werden, wenn man zu vernünftigen Ergebnissen gelangen will.

## Physikalisch-chemische Fasercharakterisierung

Professor Dr. Josef Schurz  
 Fachgebiet Makromolekulare Chemie I, Technische Hochschule Darmstadt

In dieser Arbeit soll versucht werden, die wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden vorzustellen und ihre Aussagekraft durch einige ausgewählte Beispiele zu demonstrieren. Soweit wie möglich soll dabei auf unsere eigenen Untersuchungen zurückgegriffen werden, die sich insbesondere mit dem Problem der Charakterisierung von gepfropften Zellulosen und Stärken, und darunter auch von gepfropften Zellulosefasern, befaßten. Es kommt dabei weniger darauf an, neue Ergebnisse zu vermitteln, als vielmehr das Wesentliche der Methoden und ihre Einsatzmöglichkeiten zu zeigen.

This paper is an attempt to introduce the most important physical-chemical test methods and to demonstrate their relevance on some selected examples. As far as possible, we are referring to our own tests, which especially dealt with the characterisation of grafted celluloses and starches, among them grafted cellulose fibres. The idea is not so much to provide new results than to show the essentialities and applications of these methods.

### 1. Einleitung

Physikalisch-chemische Methoden spielen zur Charakterisierung von Fasern eine immer wichtigere Rolle. Ihrer Verbreitung kommt entgegen, daß man für viele Methoden bereits gut entwickelte kommerzielle Geräte kaufen kann (Thermoanalyse); in anderen Gebieten wieder sind fast keine Apparate auf dem Markt, und man ist auf Selbstbau angewiesen (Zetapotential, Rheologie). Durch Kombination von verschiedenartigen Methoden sind sehr eingehende Einblicke in die Faserstruktur und deren Bedeutung für die technologischen Fasereigenschaften möglich; auch die Trageigenschaften sind wahrscheinlich in ähnlicher Weise einer Analyse zugänglich, wenn wir auch hier noch wenig verlässliches und systematisches Material vorliegen haben.

Nachdem heute die grundsätzlichen Fragen der Faserstruktur weitgehend geklärt sind — wir kennen die erstaunliche Architektur der natürlichen Fasern im Detail, und wir kennen im wesentlichen auch die Strukturprinzipien der synthetischen Fasern — stellen sich uns neue Probleme. Einmal gilt es herauszufinden, in welcher Weise Strukturveränderungen zu Eigenschaftsänderungen führen: diese Kenntnis sollte uns instand setzen, durch gezielte Strukturänderungen gewünschte Eigenschaften gewissermaßen „einzustellen“.

Weiters aber ergeben sich heute neue Untersuchungsprobleme durch die immer stärkere Verwendung von „Legierungen“ als Faserrohstoffe. Solche legierte Fasern bieten neue Probleme. Eine besondere Rolle kommt hier der Verwendung von Pfropfcopolymeren für Fasern zu. Hier sind physikalisch-chemische Methoden unentbehrlich, vor allem wenn es gilt, die Topochemie einer Pfropfung und ihre Auswirkung auf die Eigenschaften der Faser festzustellen. Es kann nicht

gleichgültig sein, ob ein synthetisches Polymeres nur auf die Oberfläche einer Faser gepfropft wird, oder ob es den gesamten Faserquerschnitt durchzieht; ebenso werden beträchtliche Unterschiede zu erwarten sein bei Pfropfungen, die aus vielen kurzen oder aus wenigen langen Seitenketten bestehen.

In dieser Arbeit soll versucht werden, die wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden vorzustellen und ihre Aussagekraft durch einige ausgewählte Beispiele zu demonstrieren. Soweit wie möglich soll dabei auf unsere eigenen Untersuchungen zurückgegriffen werden, die sich insbesondere mit dem Problem der Charakterisierung von gepfropften Zellulosen und Stärken, und darunter auch von gepfropften Zellulosefasern, befaßten. Es kommt dabei weniger darauf an, neue Ergebnisse zu vermitteln, als vielmehr das Wesentliche der Methoden und ihre Einsatzmöglichkeiten zu zeigen.

### 2. Licht- und Elektronenmikroskopie

Es ist wohlbekannt, daß Licht- und Elektronenmikroskopie sehr gut geeignet sind, um Fragen der Morphologie und Textur von natürlichen und synthetischen Fasern zu behandeln. Ebenso sei auf die Erfolge von Färbetechniken bei der Erkennung der Kern-Mantelstruktur bei Viskosefasern hingewiesen, die gerade bei der Entwicklung der neuen Modaltypen eine wichtige Rolle spielen. Wir haben Versuche angestellt, um festzustellen, ob es darüberhinaus auch möglich ist, verschiedene Phasen sichtbar zu machen, diese können dabei von Gebieten, die sich lediglich durch ihre Dichte unterscheiden, bis zu chemisch verschiedenen Bereichen reichen.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von gepfropften Fasern stellte sich uns die Aufgabe, die Topochemie der Pfropfung aufzuklären. Es seien hier einige Resultate gezeigt, die an Reyonfasern erhalten wurden, die mit Polymethacrylsäure (PMAS) gepfropft waren. Für die Lichtmikroskopie steht uns hier in der von Rebeck<sup>1</sup> in die Zellulosechemie eingeführten Kristallviolett-Methode eine sehr spezifische Anfärbung zur Verfügung: Die Faser wird mit der farblosen Leukobase des Kristallvioletts behandelt; durch eine spezifische Reaktion mit Carboxylgruppen bildet sich

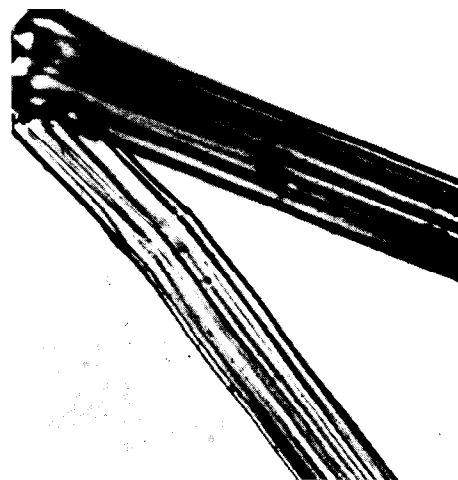


Abb. 1: Mit PMAS gepfropfte und ungepfropfte Fasern nach Anfärbung mit KVB

dann erst der violette Farbstoff. Es handelt sich also hier um eine echte Nachweirreaktion für Carboxylgruppen.

Abbildung 1 zeigt eine Mikrographie von zwei Fasern, deren eine mit PMAS gepfropft ist. Wir sehen sofort die deutliche Violettfarbung und schließen daraus, daß zumindest die Oberfläche dieser Faser völlig von PMAS bedeckt ist. Wollen wir wissen, wie das gepfropfte Material über den Querschnitt verteilt ist, so müssen wir Schnitte betrachten.

Abbildung 2 zeigt Querschnitte von ungepfropften und PMAS-gepfropften Reyonfasern; beide wurden an der Faser mit dem Farbstoff 2-(5-Chlorpyridyl)-azo-1,3-diaminobenzol<sup>2</sup> angefarbt. Dieser Farbstoff gibt mit Carboxylgruppen eine rote Färbung, die bei Zusatz von Kobalt in Violett umschlägt. Wir erkennen deutlich, daß die gepfropften Fasern stark, die ungepfropften dagegen gar nicht angefarbt sind. Ob der starke Mantel der gepfropften Faser bedeutet, daß hier mehr gepfropft wurde, ist nicht klar, es könnte auch eine dichtere Mantelstruktur diese tiefere Anfärbung ergeben. Jedenfalls sieht man, daß die Pfropfreaktion auch ins Innere der Faser fortgeschritten ist; die Anfärbung reicht über den gesamten Querschnitt.

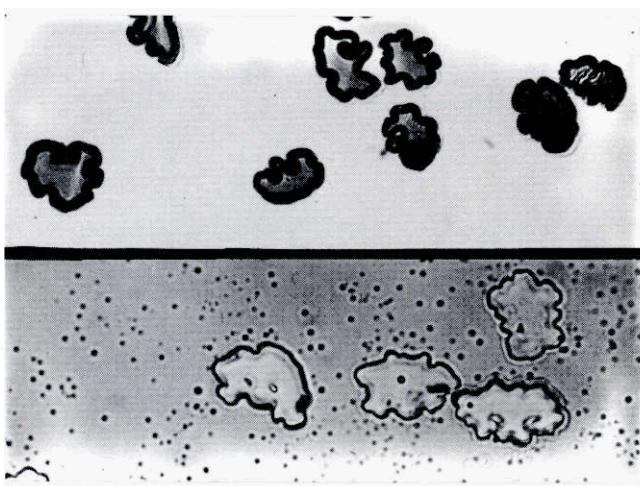


Abb. 2: Querschnitte von mit PMAS gepfropften und ungepfropften Fasern nach Anfärbung mit einem speziellen Merck-Farbstoff

Deutlichere Hinweise über die Verteilung der gepfropften Ketten über den Querschnitt sollte man bei Anfärbung am Schnitt erhalten. In Abbildung 3 sind solche mit Kristallviolett gefarbte Schnitte gezeigt, die von zwei Fasern stammen, bei denen offensichtlich die Topochemie der Pfropfung verschieden war: Während bei der linken Faser die Anfärbung und damit die Pfropfung ziemlich gleichmäßig über den ganzen Querschnitt geht, erscheint sie bei der rechten Faser am Rande deutlich verstärkt.

Noch bessere Einsichten dürfte man naturgemäß vom Elektronenmikroskop erwarten. Allerdings bieten sich hier einige nicht unbetrachtliche Schwierigkeiten. Man muß für Untersuchungen dieser Art Ultradünnschnitte (Dicke  $\approx$  600—1000 Å) herstellen und diese dann untersuchen, was experimentell nicht ganz einfach ist. Zur Anfärbung kann hier eine Beladung mit schweren

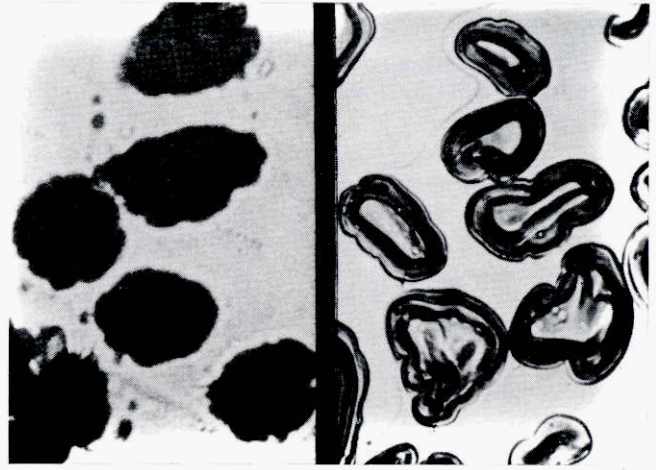


Abb. 3: Querschnitte von Reyonfasern nach Anfärbung mit KVB, gepfropft mit PAS (linkes Bild) bzw. PMAS

Atomen dienen, die einen großen Absorptionsquerschnitt für Elektronenstrahlen haben. Um Carboxylgruppen sichtbar zu machen, bietet sich daher die Salzbildung mit geeigneten Metallen an; dann darf man erwarten, die Orte hoher Carboxylgruppenkonzentration als dunkle Stellen in der Elektronenmikrographie zu sehen. Weiters ist auch Vorsicht bei der Aufbringung der Metallionen nötig; sind sie im Überschuß, so können sie sich auch an beliebigen anderen Stellen ablagern. Wir haben daher zunächst die Faser sorgfältig mit der Metallsalzlösung titriert, wobei normale Titrationskurven erhalten wurden, die anzeigten, wann die den aufgepfropften Carboxylgruppen stochiometrisch entsprechende Menge Ionen reagiert hatte. Hierauf wurde die Faser eingebettet, und es wurden daraus Ultradünnschnitte angefertigt. Deren Untersuchung zeigte nun tatsächlich bei den gepfropften Fasern eine Abschattung; wir konnten den Effekt mit Blei, Silber, Uran und Barium demonstrieren.

Abbildung 4 zeigt eine Elektronenmikrographie einer mit PMAS gepfropften Reyonfaser. Man erkennt hier

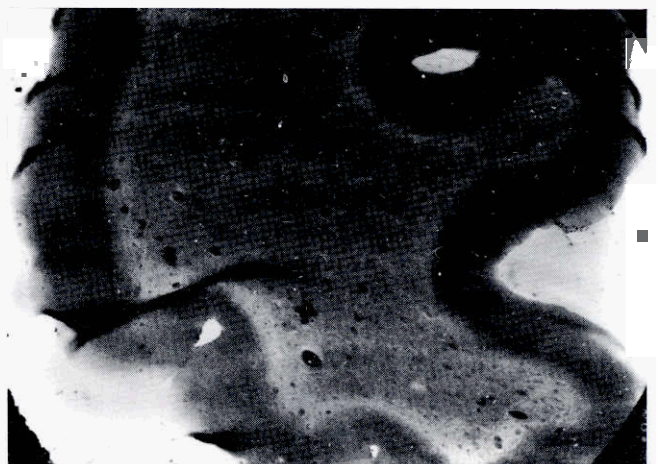


Abb. 4: Elektronenmikrographie eines mit PMAS gepfropften Reyonfadens nach Kontrastierung der Carboxylgruppen mit Blei



zwar eine dichtere Mantelstruktur, doch besteht kein Zweifel, daß die Carboxylgruppen über den ganzen Querschnitt verteilt sind: Die Pfropfung fand hier also nicht nur an der Oberfläche, sondern über den gesamten Faserquerschnitt hin statt.

Um falsche Schlüsse zu vermeiden, müssen wir bedenken, daß sich eine etwaige Kern-Mantelstruktur allen diesen Anfärbe- bzw. Beschwerungsmethoden überlagert. Bevor wir Resultate interpretieren, sollten wir daher stets an ungepfropften Vergleichsproben prüfen, ob und in welcher Stärke eine Kern-Mantelstruktur vorliegt.

### 3. Röntgenographie

Die klassische Weitwinkelröntgenographie gibt zunächst in ihrem für die Gitterzelle typischen Röntgenogramm sozusagen ein Erkennungsmittel für ein bestimmtes Polymeres. Darüberhinaus aber kann sie auch Auskünfte geben darüber, ob bei einer Modifikation die Gitterzelle verändert wurde oder nicht. Abbildung 5 zeigt vergleichsweise die Röntgenogramme von zwei Reyonfasern, deren eine (rechtes Teilbild) mit etwa 40% Polymethylmethacrylat gepfropft wurde<sup>3</sup>.

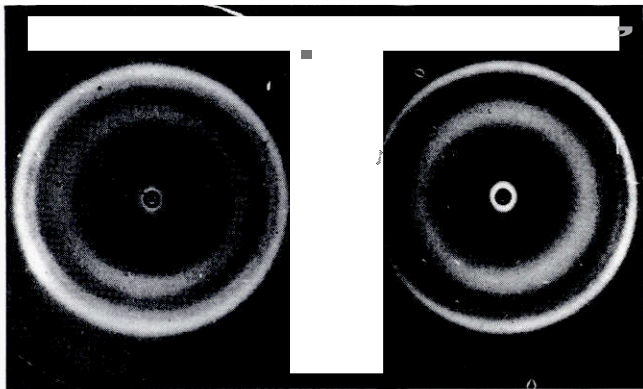


Abb. 5: Röntgenogramm einer mit etwa 40% PMMA gepfropften Reyonfaser (rechtes Bild) sowie einer ungepfropften Vergleichsfaser

Wie man sieht, ist hier das Röntgendiagramm der Zellulose I noch völlig erhalten; das heißt, daß in diesem Fall die Pfropfung nicht in die kristallinen Bereiche vorgedrungen ist. Aus der Intensitätsschwächung der Interferenzen kann man übrigens den Pfropfgehalt berechnen. Weiters können die Weitwinkelröntgenogramme benutzt werden, um über die Breite der Interferenzsicheln sehr detaillierte Aussagen über die Orientierung der Kristallite in der Faser zu gewinnen; ein wichtiges Kriterium ist hier beispielsweise die Beobachtung des „Blättcheneffekts“ bzw. des „Antiblättcheneffekts“, deren letzterer nach Kratky<sup>4</sup> ein textiles Gütezeichen darstellt. Linienbreitenmessungen geben über die Kristallitabmessungen Auskunft.

Während also die Weitwinkelröntgenographie etwas über die Gitterzelle aussagt, also über Dimensionen im Bereich von wenigen Angstrom, liefert die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKW) Informationen über Strukturen, die einige hundert bis tausend Angstrom messen („kolloidale Bereiche“). Da vor einem Jahr der Altmeister der RKW-Forschung, Professor Kratky, an

dieser Stelle die Aussagekraft dieser Methode anschaulich und ausführlich dargestellt hat<sup>4</sup>, können wir uns hier auf einige kurze Ergänzungen beschränken.

Von besonderer Bedeutung erscheint uns das Hohlraumssystem in Textilfasern, das mit Hilfe der RKW-Streuung studiert werden kann. Es schafft eine Art „Raumreserve“, die unbedingt nötig ist, soll die Faser nicht spröde werden, und es spielt auch beim Färben eine Rolle. Möglicherweise unterscheiden sich polynosische- und Modalfasern im Hohlraumssystem. Leider fehlen hier systematische Untersuchungen noch vollständig, wenn wir von den Kratkschen Studien an Lenzinger Fasern absehen<sup>5</sup>. Es ist unsere Überzeugung, daß hier eine Untersuchungsmethode von großer Aussagekraft vorliegt, die sowohl auf natürliche als auch auf regenerierte und auf synthetische Fasern anzuwenden ist. Die Methode ist freilich nicht einfach, so daß sie nur in großen industriellen Forschungsinstituten vertretbar sein wird. Der geeigneter Weg erscheint mir daher die Zusammenarbeit der Industrie mit Hochschulinstituten.

Ein weiteres interessantes, aber bis heute nicht völlig verstandenes Phänomen sind die von Hess und Kiessig entdeckten Kleinwinkelinterferenzen, die Langperioden entsprechen<sup>6</sup>. Bei den synthetischen Fasern hat man sie mit beachtlichem Erfolg mit der Faltungsbreite korreliert. Bei nativer Zellulose wurden sie bisher nicht aufgefunden; bei regenerierter Zellulose können sie manchmal hervorgerufen werden, doch ist ihr Ursprung unklar<sup>7</sup>.

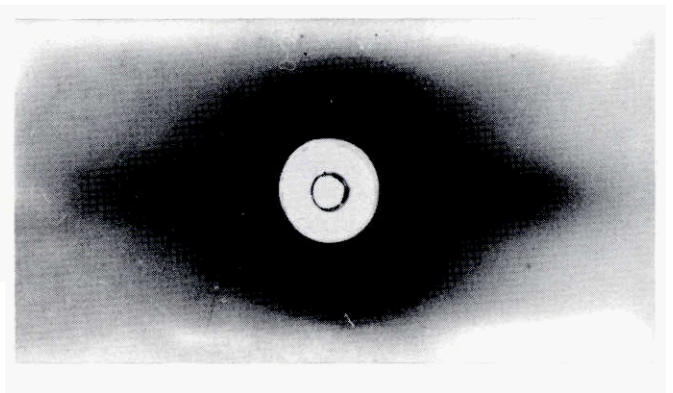


Abb. 6. Langperiode einer Fortisan-Faser nach Behandlung mit 2 n HCl für 10 min bei 100° C

Wir haben zunächst die von Kiessig vorgeschlagenen Behandlungen angewandt und konnten seine Resultate reproduzieren (Abbildung 6) sowie analoge Resultate an zwei Reifenseiden erzielen (Abbildung 7, RT-300; Abbildung 8, RT-700). Dabei zeigt sich einerseits, daß intensivere Behandlung die Langperioden verkürzt; Hydrolyse ist wirksamer als Heißwasserbehandlung. Beide Methoden produzieren jedoch, wenn sie in der für die Erzeugung von Langperioden nötigen Intensität angewandt werden, eine so starke Zerstörung des Fasergefüges, daß man den extrem brüchigen Rest der Faser ohne Mühe pulverisieren kann! Daraus geht jedenfalls hervor, daß zur deutlichen Sichtbarmachung zumindest der 150 Å-Langperiode ein beträchtlicher Eingriff in die Textur nötig ist, der die Faser als solche zerstört — völlig im Gegensatz zu den synthetischen Fasern.

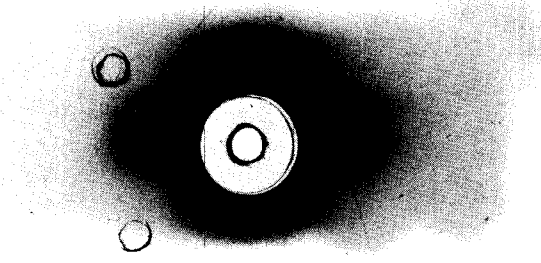


Abb. 7: Langperiode einer RT 300 Faser nach 10 min Heißwasserbehandlung bei 200° C

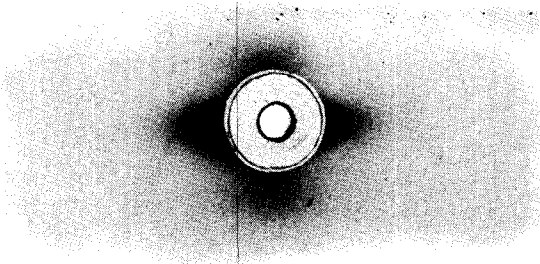


Abb. 8: Langperiode einer RT 700 Faser nach 10 min Heißwasserbehandlung bei 200° C

In Tabelle 1 haben wir unsere bisherigen Resultate zusammengefaßt. Man sieht, daß Langperioden nur gefunden wurden, wenn die Vorbehandlung den Polymerisationsgrad auf unter 200 gesenkt hatte. Ob die Konstanz des Verhältnisses aus Moleküllänge L und Periodenlänge D eine Bedeutung hat, kann noch nicht gesagt werden.

**Tabelle 1**

Der Ursprung der Langperiode von etwa 150 Å ist ziemlich unklar — es sei denn, man interpretiert sie als Faltungslänge wie bei den synthetischen Fasern (welcher Interpretation wir eher nicht zustimmen möchten). Die plausible morphologische Einheit am Meridian wäre die Kristallitlänge, und die sollte bei etwa 400 bis 600 Å liegen; eine Periode, die H e s s und

M a h l im Elektronenmikroskop ja auch gefunden haben<sup>8</sup>. Im Röntgenogramm kann man allerdings diese Periode in der Kiessig-Kamera, wie wir (und auch Kiessig) sie verwenden, nicht sehen, da die Auflösung nur bis etwa 300 Å reicht. Wir haben daher die vorbehandelte Faser RT 700 (Nr. 4 in Tabelle 1) in der Kratky-Kamera aufgenommen, deren Auflösung viel weiter reicht, die allerdings infolge ihrer Blendengeometrie eine beträchtliche Breitenverschmierung ergibt, die ein eventuelles Maximum bei 600 Å verdecken könnte.

Abbildung 9 zeigt das Ergebnis. Die Langperiode von 150 Å sieht man deutlich, allerdings ist sie zu einem breiten und flachen Maximum verschmiert, das einer Periode von 200 Å entspricht. Eine noch längere Periodizität ist nicht zu bemerken, auch wenn man die Darstellung  $I \cdot 0^2$  vs.  $\theta$  wählt, das 200 Å Maximum ist allerdings zu 140 Å verschoben. Wenn man jedoch diese Probe pulverisiert und das Pulver in der Kratky-Kamera aufnimmt, so erhält man (nach Entschmierung) in der Guinier-Auftragung zwei Geraden, deren Neigung Streumassenradien von 593 bzw. 446 Å liefert. Daraus ergibt sich allerdings bei Annahme des Kratkyschen Bändchenkristallits eine Kristallitlänge von etwa 2000 Å.

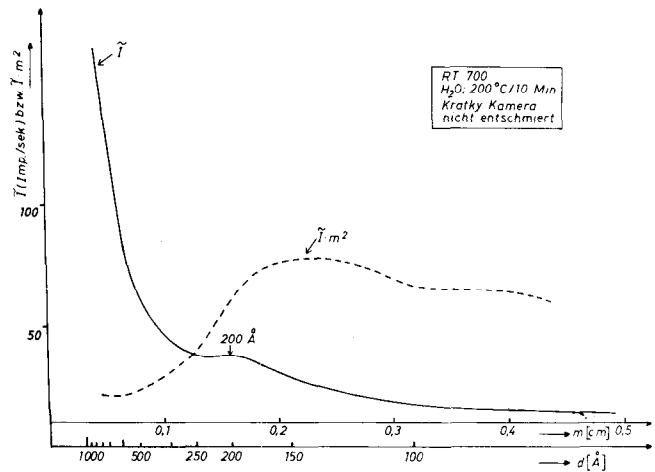


Abb. 9: RKW-Streukurve der Faser RT 700, aufgenommen in der Kratky-Kamera (ohne Entschmierung)

Somit spricht vieles dafür, daß eigentlich eine Langperiode bei 400 bis 600 Å auftreten sollte (vgl. dazu die

**Tabelle 1: Langperioden D und GVZ bei Zellulose-Regeneratfasern nach verschiedener Behandlung**

Nr.	Faser	Behandlung	[ $\eta$ ]	P	$L = P \cdot l_0$	D (Å)	KI (0/0)	L/D
1	Faser RT 300	—	205	399	2055	—	53	—
2	Faser RT 300	H <sub>2</sub> O; 200° C/10 min	100	195	1004	175	65	6
3	Faser RT 700	—	190	370	1906	—	50	—
4	Faser RT 700	H <sub>2</sub> O; 200° C/10 min	100	195	1004	175	74	6
5	Faser Fortisan	—	180	351	1808	—	80	—
6	Faser Fortisan	H <sub>2</sub> O; 200° C/10 min	130	253	1303	—	75	—
7	Faser Fortisan	H <sub>2</sub> O; 200° C/30 min	85	166	855	—	75	—
8	Faser Fortisan	2n HCL; 100° C/10 min	80	156	804	140	80	6

Ausführungen von Krässig<sup>9</sup>), und es wäre das beste, diese Frage in einer Lochblendenkamera mit genügend hoher Auflösung experimentell zu prüfen (z. B. in der Kamera von Hosemann<sup>10</sup>). Freilich bleibt damit nach wie vor die Herkunft der 150 Å-Langperiode ungeklärt.

Wenn es stimmt, daß die Langperioden bei Reyonfasern vorgebildete Strukturen in der Längsrichtung darstellen, die durch eine Vorbehandlung verstärkt und sichtbar gemacht werden können, dann sollten sich z. B. Modalfasern und Polynosicfasern darin unterscheiden. Nach Drisch<sup>11</sup> besitzen die Polynosicfasern sehr kompakte Längsstrukturen (Fibrillen), und es müßte daher hier wesentlich schwieriger sein, die Langperioden hervorzurufen. Leider liegen noch keine systematischen Untersuchungen vor, an denen diese These geprüft werden könnte; sie erscheint uns jedoch als eine interessante Möglichkeit, den Drisch'schen Strukturvorschlag experimentell zu überprüfen.

Bei den synthetischen Polymeren ist die Sache viel einfacher: Die Langperioden treten ohne Vorbehandlung auf, man kann sie durch Tempern variieren, und sie verschwinden auch beim Hochverstrecken nicht. Man bringt sie mit der Faltungsbreite in Zusammenhang. Das würde freilich bedeuten, daß die Faltungen beim Hochverstrecken in der ursprünglichen Form erhalten bleiben, was nicht ganz leicht verständlich ist. Offenbar ist auch hier das letzte Wort noch nicht gesprochen, wie z. B. neuere Diskussionen dieses Problems von Hosemann<sup>10</sup> zeigen.

### 3. Grenzflächen und Zetapotential

Jeder, der sich einmal über die elektrostatische Schmutzanziehung von Synthefasern geärgert hat, weiß von der Wichtigkeit der Grenzflächen und ihren Ladungen. Die Grenzflächenenergie ist eine nicht leicht zu bestimmende Größe, die man allerdings für Reinstoffe kennt. Von besonderer Bedeutung ist bei Fasern aber auch der elektrische Ladungszustand der Faseroberfläche; und dieser kann für das System Faser-Wasser als sogenanntes Zetapotential  $\zeta$  (abgekürzt ZP) angegeben werden.

Das ZP ist ein Maß für die Bruttoladung eines fiktiven Teilchens; es ist also theoretisch nicht sehr befriedigend untermauert, sondern wird durch die Meßanordnung, mit der man einen elektrokinetischen Effekt erfaßt, definiert. Dennoch ist es eine Größe, die praktisch außerordentlich wichtig ist, da sie erlaubt, das Verhalten von Fasern immer dann vorauszusagen, wenn elektrische Kräfte ins Spiel kommen, also bei Wasseraufnahme (Schweißaufsaugefähigkeit!), Dispergierbarkeit, elektrostatischer Aufladung usw. Das ZP von Textilfasern kann sehr gut mit der Methode des Strömungspotentials gemessen werden. Da man eine solche Apparatur nicht kaufen kann, haben wir uns selbst eine gebaut und begonnen, darin verschiedene Textilfasern zu vermessen.

Tabelle 2 bringt zunächst eine Zusammenstellung der ZP-Werte von verschiedenen Fasern. Wir sehen, daß alle Fasern ein negatives Zetapotential aufweisen. Auch die Zellulosefasern zeigen (nach Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit) ein ZP um -10 mV. Die Werte der Tabelle 2 entsprechen den reinen Fasern; eventuelle Zusätze wurden durch Extraktion mit Methanol (7 Stunden) entfernt.

**Tabelle 2: Zetapotential von Fasern (Strömungspotential gegen H<sub>2</sub>O) 20° C,  $\lambda_s$  nicht berücksichtigt**

Faser	ZP in mV
Zelluloseacetat, unpräpariert	- 11,8
Perlon, unverstreckt	- 17,8
verstreckt	- 12,4
Polyester-Trevira	- 24,6
Polypropylen (Daiwabo PP)	- 14,6
Polyacrylnitril (Dralon T)	- 25,6
Polyurethan (Dorlastan)	- 3,0

Bei Synthefasern können elektrostatische Aufladungen recht leicht auftreten, was, wie man weiß, die Faserhersteller heute durch eine entsprechende Antistatic-Ausrüstung zu verhindern wissen. Tabelle 3 zeigt nun einige Fasern mit einer solchen Ausrüstung und nach deren Entfernung durch Extraktion; wir sehen, daß sich dieser Vorgang deutlich in einer Verminderung des ZP widerspiegelt. Somit könnte man zum Beispiel die Antistatic-Ausrüstung über die Messung des ZP kontrollieren. Die Fasern aus Polypropylen und Polyacrylnitril verhalten sich allerdings umgekehrt; bei der letzteren dürfte die Extraktion schon eine leichte Verseifung bewirkt haben.

**Tabelle 3: Zetapotential von Fasern vor und nach Extraktion (Strömungspotential gegen Wasser) 20° C,  $\lambda_s$  nicht berücksichtigt**

Faser	ZP in mV	
	ohne Extraktion	7 h extrahiert (Methanol, siedend)
Zelluloseacetat	- 21,0	- 11,8
Perlon, unverstreckt	- 22,2	- 17,8
verstreckt	- 22,1	- 12,4
Polyester-Trevira	- 42,3	- 24,6
Polypropylen (Daiwabo PP)	- 14,6	- 22,4
Polyacrylnitril (Dralon T)	- 25,6	- 35,1
Polyurethan (Dorlastan)	- 7,8	- 3,0

Weiters haben wir systematisch das ZP von Fasern untersucht, auf die durch eine Pfropfcopolymerisation zunehmend Carboxylgruppen in Form von Polyacrylsäure aufgebracht worden waren. Den Gehalt an solchen Gruppen beschreiben wir durch die „Pfropfausbeute“ A, die den prozentualen Anteil des aufgepfropften Materials am Gesamtgewicht der Probe angibt.

Wenn wir nun zunächst das ZP als Funktion der Pfropfausbeute messen, so erhalten wir eine ausgezeichnete lineare Beziehung der Art (Abbildung 10):

$$\zeta = \zeta_0 + k \cdot A$$

$\zeta$  : ZP  
 $\zeta_0$  : ZP für A=0  
A : Pfropfausbeute  
k : Konstante

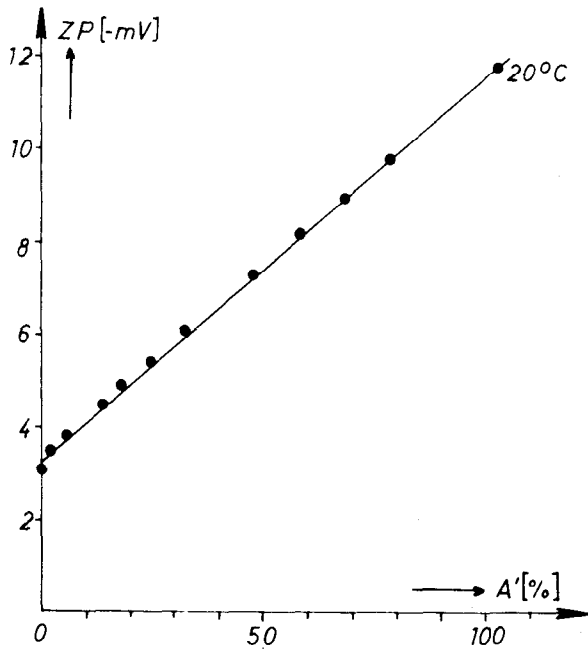


Abb. 10: Das Zetapotential als Funktion des Pfropfgehaltes bei PAS-gepfropften Fasern

Die große Zahl der Carboxylgruppen sollte natürlich auch die Wasseraufnahme erhöhen. Messen wir daher das Wasserrückhaltevermögen (WRV) als Funktion der Pfropfausbeute A, so erhalten wir wiederum einen Zusammenhang, woraus natürlich folgt, daß auch der WRV-Wert eine Funktion des Zetapotentials ist. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 11 dargestellt; unsere bisherigen Messungen erlauben noch nicht die Entscheidung, ob der Zusammenhang linear ist oder nicht. Jedenfalls steigt aber der WRV-Wert, also die Fähigkeit, Wasser festzuhalten, eindeutig mit dem ZP,

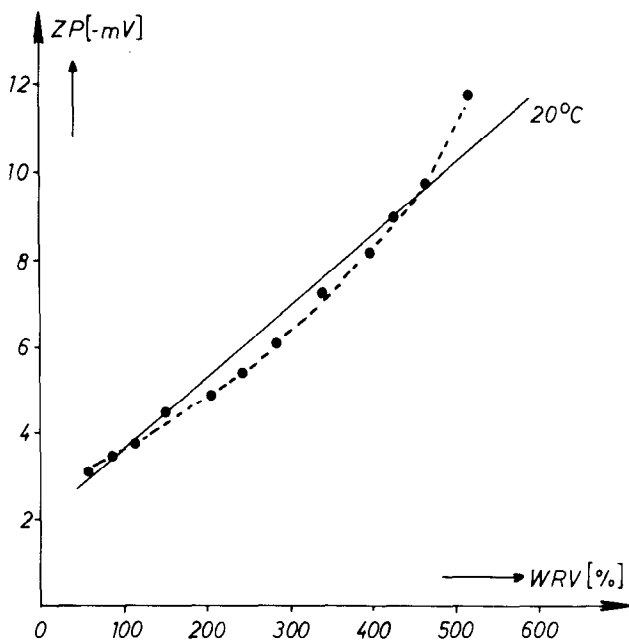


Abb. 11: Zusammenhang zwischen Zetapotential und Wasserrückhaltevermögen bei PAS-gepfropften Fasern

woraus sich der Schluß ergibt, daß wir das ZP benutzen können, um die Kapazität einer Faser für die Aufnahme von Feuchtigkeit vorauszusagen.

Da diese Überlegungen natürlich auch für die Schweißaufnahme gelten müssen, erscheint es somit durchaus möglich, daß das ZP auch eine wichtige Größe für die Beurteilung des Trageverhaltens bzw. des Tragekomforts werden kann, der ja stark mit der Schweißaufnahme-fähigkeit zusammenhängt. Freilich kommt hier noch hinzu, daß Schweiß ein Elektrolyt ist und daß Elektrolyte das ZP verändern, wie die Abbildung 12 für die gefropften und ungefropften Fasern zeigt.

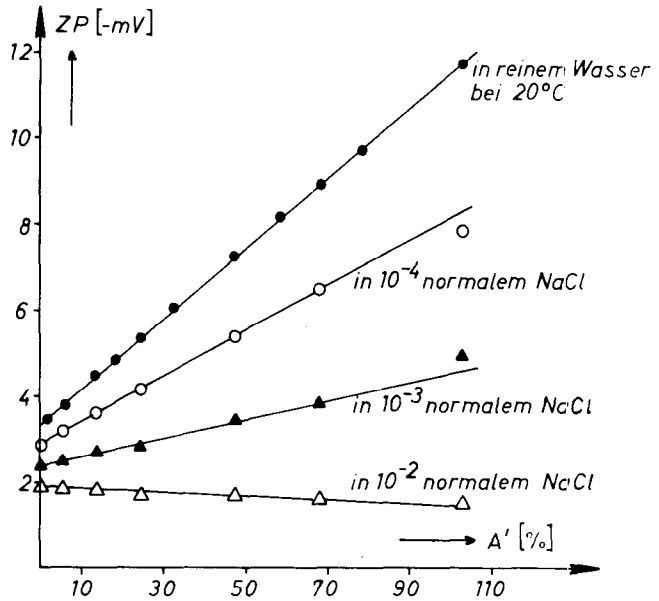


Abb. 12: Das Zetapotential als Funktion des Elektrolytgehaltes der umgebenden Lösung bei PAS-gepfropften Fasern

Zuletzt haben wir uns auch noch für die Temperaturabhängigkeit des ZP interessiert; unsere ersten Messungen sind in Abbildung 13 dargestellt. Man sieht, daß bei niedriger Pfropfausbeute bzw. bei ungefropften Fasern das ZP mit der Temperatur sinkt; die Veränderung ist aber gering. Merkwürdigerweise kehren sich diese Verhältnisse bei höheren Pfropfausbeuten zum Teil um; es muß also hier noch ein weiterer Effekt ins Spiel kommen. Unsere Messungen der elektrokinetischen Effekte bei Fasern haben erst begonnen, aber sie haben uns jetzt schon davon überzeugt, daß das ZP eine wichtige Kenngröße für den Fasertechnologen darstellt.

In die Auswertungsformel für das ZP geht auch die Leitfähigkeit  $\lambda$  des Pfropfens aus Fasern und der durchströmenden Flüssigkeit ein:

$$\zeta = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \frac{E_{st}}{\Delta P} \cdot \eta \cdot \lambda$$

$\epsilon$  : Dielektrizitätskonstante  
 $\eta$  : Viskosität  
 $E_{st}$  : Strömungspotential  
 $\Delta P$  : Druckdifferenz  
 $\lambda$  : Leitfähigkeit;  $\lambda = \lambda_o + \lambda_s$

Diese Leitfähigkeit  $\lambda$  setzt sich aus  $\lambda_o$ , der Leitfähigkeit der Flüssigkeit, und aus  $\lambda_s$ , der Oberflächenleitfähigkeit der Fasern, zusammen. Wie beson-

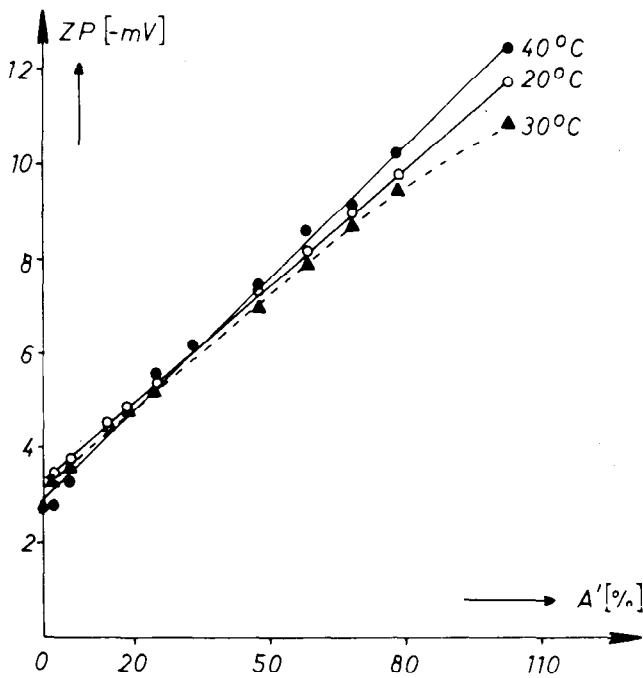


Abb. 13: Die Temperaturabhängigkeit des Zetapotential bei PAS-gepfropften Fasern

ders Poppel<sup>12</sup> betont hat, ist die Oberflächenleitfähigkeit der Fasern eine nicht zu vernachlässigende Größe und möglicherweise in sich selbst ein charakteristischer Meßwert, der für bestimmte Fasereigenschaften bestimmend ist. Man kann  $\lambda_s$  in einer Strömungspotentialapparat messen; wir haben begonnen, auch diese Größe systematisch zu studieren im Hinblick darauf, ob sie uns weitere Informationen über die Faserstruktur verschaffen kann. Insbesondere wollen wir auch prüfen, ob ein Zusammenhang mit dem Oberflächenwiderstand nach DIN 54345 besteht.

**4. Thermoanalyse**

Die Thermoanalyse umfaßt Methoden, bei denen untersucht wird, bei welchen charakteristischen Temperaturen positive oder negative Wärmemengen (Kalorimetrie), Gewichtsverluste (Thermogravimetrie) oder Änderungen der rheologischen Eigenschaften (Thermomechanik) auftreten.

Kalorimetrische Messungen waren früher sehr umständlich; heute führt man sie mit Hilfe der modernen Differentialthermoanalytoren (DTA) praktisch automatisch durch, wobei man das Meßergebnis aus dem Schreiber erhält. Es ist im einfachsten Fall ein Diagramm, in dem positive oder negative Wärmemengen (gemessen als Temperaturunterschiede  $\Delta T$ ) als Funktion der Proben temperatur auftreten.

Abbildung 14 zeigt schematisch, wie sich verschiedene Vorgänge in der DTA-Kurve auswirken. Die Flächen der einzelnen Maxima und Minima geben die entsprechenden Wärmemengen an; wir sehen leicht ein, daß die Glasumwandlung keinen Wärmebedarf hat, wohl aber die Wärmekapazität der Probe ändert, während Schmelzen und Abbau Wärme verbrauchen (endotherm) und Kristallisation und Oxidation Wärme freigeben (exotherm). Da solche Apparate heute käuflich sind, bietet das Studium thermischer Effekte, insbe-

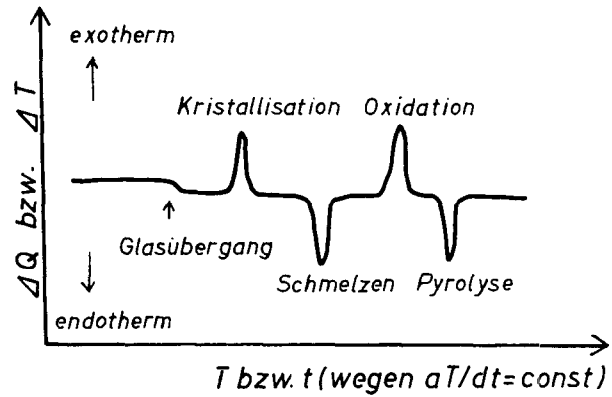


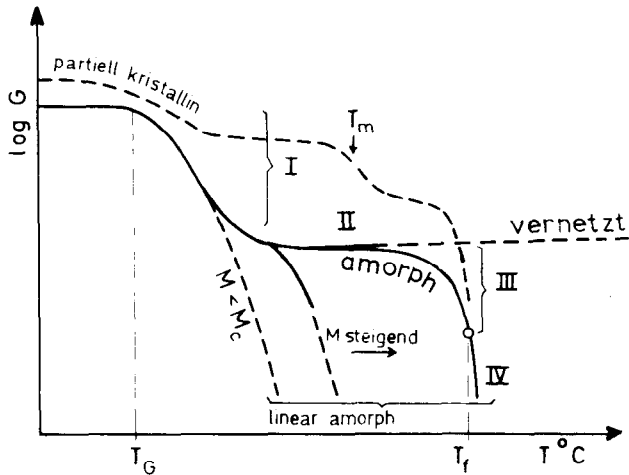
Abb. 14: Differentialthermoanalyse-Diagramm, schematisch

sondere der Umwandlungserscheinungen, wenig experimentelle Probleme, und die Zahl der Publikationen auf diesem Gebiet steigt rasch an<sup>13</sup>.

Die Thermogravimetrie „wägt“ gewissermaßen die Probe, während sie erhitzt wird. Tritt nun Zersetzung ein, die meist mit einer Abgabe von Gasen verbunden ist, so wird sich dies durch eine Gewichtsabnahme zu erkennen geben. Man kann somit erfahren, bei welchen Temperaturen bestimmte Zersetzungsmechanismen ablaufen, und bei Zuziehung anderer Methoden kann man auch die Art der Zersetzungsmechanismen erforschen.

Die thermomechanische Analyse stellt den Übergang zu rheologischen Methoden dar<sup>14</sup>. Man mißt hierbei eine charakteristische rheologische Größe, sehr häufig den Elastizitätsmodul E, als Funktion der Temperatur. Die erhaltenen Kurven sind sehr informativ im Hinblick auf die Struktur und die Umwandlungspunkte (Aggregatzustände und ihre Übergänge) der untersuchten Polymeren. Abbildung 15 zeigt schematisch, was wir aus solchen Kurven sehen können. Es ist der Elastizitätsmodul E als Funktion der Temperatur für verschiedene Stofftypen dargestellt. Bei sehr tiefen Temperaturen haben wir es mit einem Glas zu tun, dementsprechend ist E sehr hoch. Im Bereich des Glasüberganges  $T_g$  sinkt nun E rasch ab, wir haben ein Dispersionsgebiet vor uns. Hierauf folgt wieder ein flacher (leicht ansteigender) Verlauf, der den Zustand der Gummielastizität beschreibt (gummielastisches Plateau). Hierauf folgt wieder ein Dispersionsgebiet, die Fließzone im Bereich des Fließpunktes  $T_f$ ; hier findet der Übergang zur Flüssigkeit statt. Das gummielastische Plateau findet man nur, wenn das Molekulargewicht M eine Mindestgröße  $M_c$  überschreitet, sodaß Molekülverhängungen auftreten können. Ist  $M < M_c$ , so geht der Glaszustand direkt in das Fließgebiet über. Das gummielastische Plateau ist umso breiter, je größer das Molekulargewicht ist.

Bei teilweise kristallinen Polymeren wird nach dem Glaszustand ein zäh-hornartiger Zustand durchschritten, in dem die Mikrobrownsche-Bewegung durch die Kristallite gehemmt ist; diese wirken hier als starke Vernetzungen. Erst nach dem Schmelzpunkt  $T_m$  der Kristallite kann sich der gummielastische Zustand einstellen (wenn  $M > M_c$ ). Bei vernetzten Polymeren gibt es keine Fließzone; hier muß Erhitzen schließlich zur Zersetzung führen. Alle beschriebenen Modifikationen der thermomechanischen Kurve sind in Abbildung 15 schematisch eingezeichnet.



- I 1. Dispersionsgebiet  
Übergang Glas-Gummi; unabhängig von M
- II Gummielastisches Plateau
- III 2. Dispersionsgebiet  
Gummi-flüssig; abhängig von M
- IV Flüssigkeit

Abb. 15: Thermomechanische Kurven  $E = f(T)$  für verschiedene Polymerzustände

Man kann somit aus thermomechanischen Kurven sehr detaillierte Informationen über das temperaturabhängige Verhalten von Polymeren ablesen. Selbstverständlich kann man durch geeignete Versuchsführung auch noch andere Vorgänge studieren, etwa sekundäre Dispersionsgebiete, aber auch Vorgänge wie reversible thermoplastische oder thermoelastische Verformungen, also Wärmeschrumpf oder Wärmedehnung. Leider ist die Methode der Thermomechanik noch recht wenig verbreitet, was wohl auch daran liegen mag, daß zur Zeit geeignete Apparate nicht käuflich sind und daher selbst gebaut werden müssen. Man sollte in Zukunft dieser Methode mehr Aufmerksamkeit schenken.

**5. Rheologie**

Rheologische Methoden im weitesten Sinne hat man zur Fasercharakterisierung angewandt, seit man Reißfestigkeit und Dehnung prüfte; aber die wissenschaftliche Untermauerung, insbesondere auch die Verknüpfung der rheologischen Phänomene mit Strukturparametern (das eigentliche Anliegen der Strukturrheologie<sup>14</sup>) ist noch recht jung und keineswegs Routine. Einen guten Überblick sowohl über die gegenwärtige Situation als auch über die Möglichkeiten systematischer Anwendungen der Prinzipien der Festkörperrheologie auf Fasern geben die Publikationen von Juilfs<sup>15</sup>. Phänomenologisch kann man das Verhalten von Polymerfasern durch mechanische Modelle annähern; das einfachste dafür geeignete ist nach Juilfs die Kombination von Viskoelastizität und reine Elastizität, wie sie im Poynting-Thomson-Modell gegeben ist (Abbildung 16).

Die Elastizität der Feder kommt dabei durch die entropische Rückstellkraft der verknäuelten Makromoleküle, die Viskosität des Dämpfers durch ihr Abgleiten aneinander zustande. Wirkt eine Zugspannung  $\sigma$  auf

ein solches viskoelastisches System, so teilt sie sich zunächst auf beide Gruppen gleich auf. Der Spannungsanteil im Feder-Dämpferzweig jedoch wird allmählich abgebaut (Relaxation), während er im reinen Federzweig erhalten bleibt, solange die Zugspannung einwirkt. Nach Entlastung sorgt dieser Anteil dafür, daß auch der Feder-Dämpferzweig wieder in seine Ausgangsstellung zurückgeht (Erholung).

Da dieses Rückgehen aber in Wirklichkeit ein Abgleiten der Moleküle aneinander bedeutet, wird es gewiß nicht zu einer völlig gleichen Ausgangssituation führen, also nicht ganz reversibel sein. Je größer die Dehnungsbeanspruchung gewesen ist, desto größer wird auch die verbleibende molekulare Umordnung sein, selbst wenn äußerlich eine praktisch vollständige Erholung festgestellt wird. Überschreitet jedoch die Zugspannung einen bestimmten Wert, so treten so weitgehende Strukturveränderungen auf, daß eine wesentliche bleibende Dehnung beobachtet werden kann.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Vorgänge stehen verschiedene experimentelle Möglichkeiten zur Verfügung. Die einfachste ist der Zugversuch, dessen Ergebnis das wohlbekannte Kraft-Dehnungsdiagramm ist. Traditionellerweise entnimmt man ihm die Reißkraft und die Reißdehnung und neuerdings auch den Anfangsmodul und die (leider nicht klar definierte) Fließgrenze (Grenzlast), bei der eine bleibende Deh-

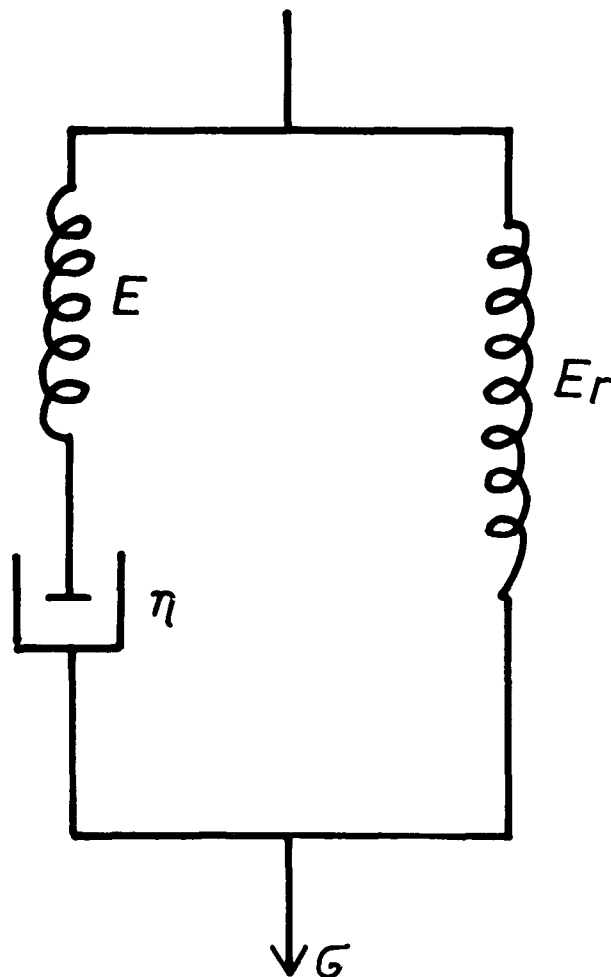


Abb. 16: Das Poynting-Thomson-Modell

nung (das heißt Faserschädigung) eintritt (vgl. Abbildung 17). Tatsächlich aber sagt eine KD-Kurve als Funktion betrachtet wesentlich mehr aus als deren Absolutwerte.

Zunächst können wir festhalten, daß die Beanspruchung einer Faser beim Tragen (also das Trageverhalten) im Bereich kleinster Dehnungen erfolgen wird; dieses Gebiet muß also genau studiert werden, wenn man diesen Aspekt einer Faser (bzw. eines daraus hergestellten Gewebes — auf die dabei eintretenden Komplikationen kann hier nicht eingegangen werden) betrachtet. So wird ein steiler Anfangsverlauf eine steife Faser liefern. Andererseits wird dies aber auch bedeuten, daß kleine Kräfte noch keine merklichen Dehnungen ergeben, was in manchen Fällen ein Nachteil ist (z. B. Gegensatz Naturleder und synthetisches Leder). Man könnte die Dehnbarkeit bei kleinen Kräften erhöhen, wenn man die direkten lateralen Bindungen zwischen den Makromolekülen durch „bindende Segmente“ ersetzt, die eine lockere Netzstruktur ergeben. Bei Zellulose könnte man das beispielsweise dadurch erreichen, daß man an die Hydroxyle kurze, aber verknäuelte Makromoleküle setzt, die ihrerseits Endgruppen tragen, die H-Brücken ausbilden können (OH oder NH<sub>2</sub> Gruppen). Dann würden die H-Brücken nicht direkt von Zellulosekette zu Zellulosekette laufen, sondern über Vermittlung der verknäuelten Querketten, und dies sollte die Anfangsdehnung bei kleinen Kräften erhöhen, allerdings nur in einem bestimmten, kleinen Bereich — nämlich bis die Querketten entknäuel sind. Ein solches Produkt sollte ein KD-Diagramm aufweisen, das sich von dem einer normalen Faser im Anfangsteil unterscheidet (vgl. Abbildung 17).

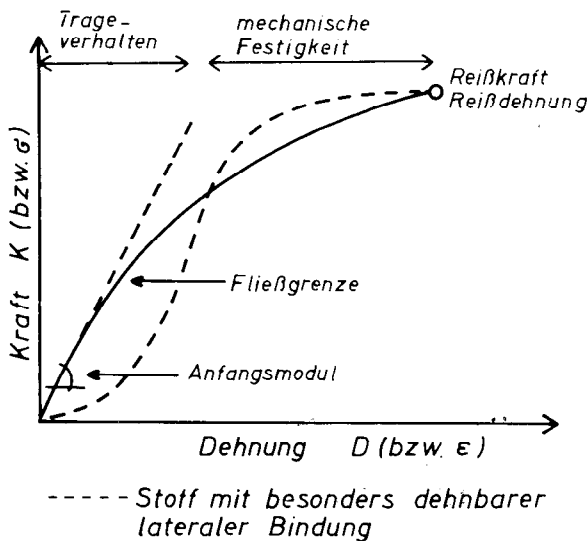


Abb. 17: Das Kraft-Dehnungsdiagramm, schematisch

Die charakteristische Größe für den Anfangsverlauf ist der Anfangs-E-Modul, dessen genaue Ermittlung freilich nicht einfach ist, da in diesem Gebiet die Meßgenauigkeit gering und eine Mittelung über viele Meßkurven unzulässig ist, da sie den charakteristischen Kurvenverlauf verwischen kann. Überdies hängt er von der Deformationsgeschwindigkeit (er steigt mit dieser) und von der Vorbehandlung der Faser ab. Man versucht, durch neue Normungen hier zu besser repro-

duzierbaren Werten zu kommen; derzeit herrscht jedoch eine beträchtliche Unsicherheit. Der Bereich der KD-Kurve, der höheren Dehnungen und größeren Kräften entspricht, bestimmt das mechanische Verhalten etwa bei der Verarbeitung und bei solchen Beanspruchungen, die nahe an die Bruchgrenze gehen. Man muß sich also zunächst darüber klar werden, welche Beanspruchung man meint, bevor man ein KD-Diagramm diskutiert. Die Absolutwerte sollte man nicht zu „absolut“ nehmen, da sie stark von den Deformationsbedingungen (dem „Programm“) und der Vorgesichte abhängen; sehr wichtig ist aber die Gestalt der KD-Kurve, also ihr funktioneller Verlauf.

Juilfs schlägt daher vor, zur Charakterisierung die sogenannten *Modulfunktionen* heranzuziehen, also etwa den Elastizitätsmodul  $E$  und die Viskosität  $\eta$  als Funktion der Dehnung (Dehndeformation  $\epsilon$ ); das sind die Funktionen  $E = E(\epsilon)$  und  $\eta = \eta(\epsilon)$ . Man kann sie aus bestimmten Versuchen, etwa dem Kriechversuch (bei konstanter Zugspannung) oder dem Relaxationsversuch (bei konstanter Dehndeformation) bestimmen, wenn man die Gleichung eines Modells zugrundelegt. Für das erwähnte Poynting-Thomson-Modell erhält man

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{E} (\dot{\sigma} - E_r \cdot \dot{\epsilon}) + \frac{1}{\eta} (\sigma - \sigma_r),$$

wobei die einzelnen Größen entsprechend der schematischen Abbildung 18 definiert sind.

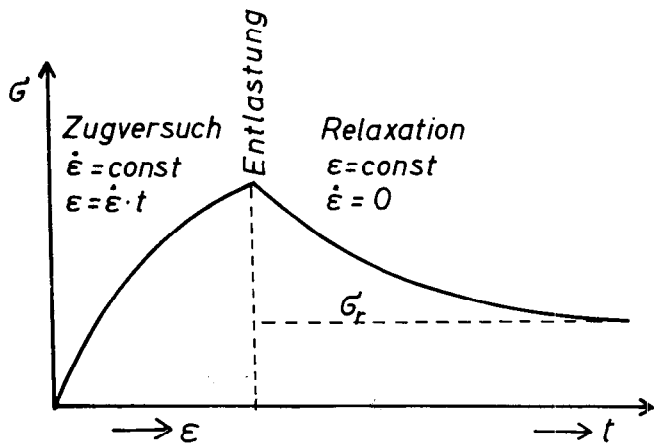


Abb. 18: Zugversuch und Relaxationsversuch, schematisch

Die Modulfunktionen ergeben sich dann als

$$E = \frac{\dot{\sigma} - \dot{\sigma}_r}{\dot{\epsilon}} - E_r ; \eta = - \frac{\dot{\sigma} - \dot{\sigma}_r}{\dot{\sigma}_r} \cdot E$$

Juilfs hat solche Modulfunktionen gemessen; in Abbildung 19 sind seine Ergebnisse für Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern wiedergegeben.

Noch weitergehende Aussagen erhält man aus dynamischen Messungen. Den Übergang vom stationären zum dynamischen Experiment bietet der heute viel verwendete Stufenzugversuch. Die eigentlichen dynamischen Messungen jedoch benutzen periodische Deformationen, wobei Amplitude und Frequenz  $\omega$  variiert werden können. Man erhält dann die dynamischen Moduli, die komplexe Größen darstellen; ihr Realteil  $E'$

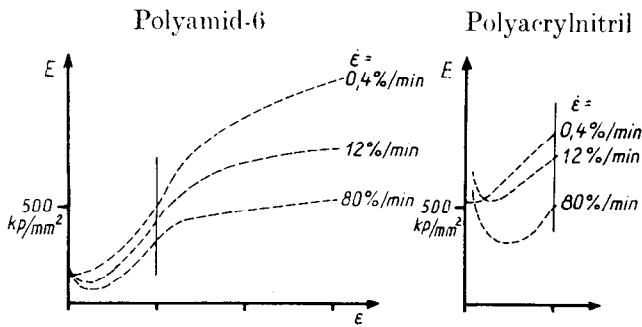


Abb. 19: Modulfunktion von Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern (nach Juilfs)

wird als reine Elastizität, ihr Imaginärteil  $E''$  als Viskosität  $\gamma_i' = E''/\omega$  aufgefaßt ( $\omega$ : Kreisfrequenz). Der Gesamtverlauf dieser Funktionen spiegelt nochmals die molekularen Zustände und ihre Übergänge wieder, wie dies in Abbildung 20 schematisch dargestellt ist.

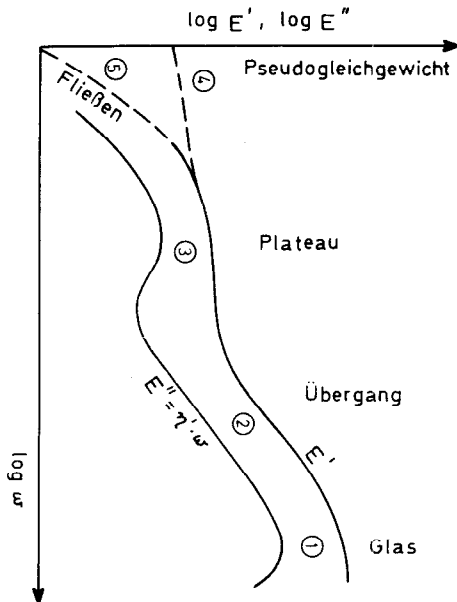


Abb. 20: Die Elastizitätsmoduli  $E'$  und  $E''$  als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  im dynamischen Versuch bei verschiedenen Polymerzuständen, schematisch

Weiterhin aber kann man aus den Modulfunktionen, und zwar sowohl aus  $E(\omega)$  als auch aus  $E(t)$  (wobei man  $E(t)$  wegen  $\epsilon = \dot{\epsilon} \cdot t$  sofort aus  $E(\epsilon)$  erhält) das sogenannte Relaxationszeitspektrum  $H(\theta)$  ermitteln. Eine genaue Beschreibung der rheologischen Vorgänge muß nämlich davon ausgehen, daß makroskopische Deformationen auf vielerlei Weise im molekularen Bereich realisiert werden können; jedem dieser verschiedenen Bewegungsmechanismen kommt aber eine eigene, charakteristische Relaxationszeit  $\theta$  zu, so daß der gesamte Strauß von Bewegungsmechanismen nur durch ein Spektrum von Relaxationszeiten beschrieben werden kann.

Es kann zum Beispiel nach den Näherungsformeln von Schwarzl und Stavermann ermittelt werden:

$$H(\theta) = - \frac{dG(t)}{d \ln t} + \frac{d^2 G(t)}{d(\ln t)^2}$$

$$H(\theta) = \frac{dG'(\omega)}{d \ln \omega} - \frac{1}{4} \frac{d^3 G'(\omega)}{d(\ln \omega)^3}$$

Die Relaxationszeitspektren sprechen nun sehr empfindlich auf strukturelle Variationen von Fasern an, sowohl was ihre Kurvenform als auch was ihre Absolutwerte (Höhe des oder der Maxima, Verteilungsbreite, Lage der Maxima) betrifft. Freilich liegen zur Zeit noch kaum Messungen vor, die eine so detaillierte Auswertung und Interpretation ermöglichen, aber das sollte kein Hindernis sein, sie anzustreben. Dafür wäre allerdings auch eine Vorbedingung, daß Geräte verfügbar und käuflich wären, mit denen man geeignete Messungen durchführen kann: also Relaxations-, Kriech- oder dynamische Experimente. Durch Einbeziehung des Relaxationszeitspektrums in das rheologische Meßprogramm der Fasertechnologen würde ganz gewiß ein bedeutender Informationszuwachs erreicht werden.

### 6. Folgerungen

Dieser Überblick konnte bei weitem nicht alle Möglichkeiten aufzählen, die die physikalische Chemie heute für die Charakterisierung von Fasern bereithält. Es sollte ja auch nur gezeigt werden, daß solche Methoden, besonders in ihren modernen Anwendungsformen, sehr eingehende Aussagen über Struktur und Eigenschaften von Fasern erlauben und damit die Möglichkeit zu einer systematischen Untersuchung der Korrelationen zwischen diesen beiden Faktoren einerseits liefern und andererseits auch dem Faserhersteller sehr nützliche Hinweise geben können, die ihm viel kostspieliges Experimentieren ersparen. Leider sind diese Gedankengänge noch lange nicht Allgemeingut, und die Überlegenheit wissenschaftlich einwandfreier Kriterien über die empirische Erfahrung wird vielfach noch heftig bestritten. Darum gilt es zu zeigen, daß exakte Methoden wirklich mehr, und dieses verlässlicher sagen, als die Kniffe und Tricks der betrieblichen Praxis. Zum Teil wird sich eine völlige Neuorientierung als notwendig erweisen, die sich auch in neuen Normen niederschlagen sollte. Als Beispiel dafür sei auf die neuen Kennwerte hingewiesen, die Juilfs<sup>15</sup> für die Charakterisierung des mechanischen Verhaltens von Fasern vorgeschlagen hat.

Freilich könnte man die Frage stellen, ob die wissenschaftliche Erforschung eines Gebietes, das empirisch zu solchen Erfolgen gelangt ist wie die Faser- und Textiltechnologie, überhaupt notwendig sei. Genügt es nicht, daß etwas funktioniert? Muß man wirklich wissen, warum es funktioniert? Zunächst wäre eine solche Einstellung mit der menschlichen Neugier unvereinbar. Des weiteren aber kann man darauf antworten: Der Apfel fiel auch vom Baum, lange bevor Newton die Gravitation entdeckte; dennoch wird heute niemand den theoretischen und praktischen Wert dieser Entdeckung in Zweifel ziehen!

### Literatur

- 1) M. Rebek, A. Kirnbauer und M. F. K. Semlitsch; Das Papier 14, 510 (1960)  
vgl. J. Schurz; Kunststoffpraxis für Jedermann, Stuttgart 1964



- <sup>2)</sup> Merck-Farbstoff (Artikel-Nr. 10 696)
- <sup>3)</sup> E. Gruber und J. Schurz; Das Papier **25**, 836 (1971)  
J. Schurz und M. Rebek; Das Papier **20**, 664 (1966)  
J. Schurz; Das Papier **18**, 437 (1964)
- <sup>4)</sup> O. Kratky; Lenzinger Ber. **34**, 9 (1972)
- <sup>5)</sup> O. Kratky; Pure and Applied Chem. **12**, 483 (1966)
- <sup>6)</sup> K. Heß und H. Kiessig; Z. Physik. Chem. **193**, 196 (1943)
- <sup>7)</sup> H. Kiessig; Das Papier **12**, 117 (1958), Koll. Z. **152**, 62 (1957)
- <sup>8)</sup> K. Hess und H. Mahl; Naturwiss. **41**, 86 (1954)
- <sup>9)</sup> H. Krässig und H. Kitchen; J. Polym. Sci. **51**, 123 (1961)
- <sup>10)</sup> R. Hosemann, persönliche Mitteilung
- <sup>11)</sup> N. Drisch, in „Die Polynosische Faser“; Association Internationale Polynoisic, Genf 1972
- <sup>12)</sup> E. Poppel: „Rheologie si Procese Electrocineticice in Tehnologia Hirtiei“; Institutul Politehnic Iasi 1972 (deutsche Übersetzung geplant)
- <sup>13)</sup> Differential Thermal Analysis (W. J. Smothers and Y. Chiang, Ed) New York 1958  
K. Derge und R. Schneider; Chem. Zeitg. **94**, 703 (1970)  
R. Schneider und O. Töppel; Das Papier **25**, 849 (1971)
- <sup>14)</sup> J. Schurz; Struktur-Rheologie (erscheint im Herbst 1973 bei Berliner Union GmbH, Stuttgart)
- <sup>15)</sup> J. Juilfs; Schweizer Archiv **38**, 120, 171 (1972)  
Lenzinger Ber. **29**, 16 (1970); Das Papier **26**, 787 (1972)

**Diskussion**

**Rösch:** Faserpotentialmessungen wurden schon lange verfolgt und in letzter Zeit hat sich auch Jacobasch damit befaßt. Dies kommt daher, daß Waschvorgänge untersucht werden und man versucht, Zusammenhänge mit dem Zetapotential dabei zu finden. Auch wir haben uns damit beschäftigt, und es scheint gewisse Zusammenhänge zu geben.

Bei der Apparatur dürften vor allem der Aufbau und die Geometrie der Strömungsapparatur wesentlich sein. Die Vorgeschichte der Fasern, ihre Geometrie sowie die Form, beispielsweise als Faserpulver oder ähnliches, spielen auch eine Rolle. Daß Polyacrylnitril nach der Extraktion ein höheres Potential erreichte, dürfte vom Spinnvorgang, also ob naß- oder trocken versponnen wurde, abhängen. Bei naßgesponnenen Fasern kann ich mir leicht vorstellen, daß bei der Extraktion mit Methanol gewisse Begleitsubstanzen mitextrahiert wurden, wodurch es zu den Potentialunterschieden kam.

**Schurz:** Dazu brauche ich nicht sehr viel zu sagen, es war im wesentlichen eine Ergänzung. Über die Apparatur wäre sehr vieles zu berichten, doch sollten wir dies eher in einer direkten Diskussion machen. Mit meinen Ausführungen über das Zetapotential wollte ich nur darauf hinweisen, daß man beginnen sollte, das Zetapotential systematisch zu untersuchen, um zu sehen, ob man damit ein neues Bestimmungstück für Fasern hätte.

**Krässig:** Ich stelle die Frage, ob wir wirklich nach einer neuen Erklärung suchen müssen, um die Beobachtungen bei Kleinwinkelstreuungsuntersuchungen an abgebauten Zellulosefasern zu interpretieren. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die wir vor vielen Jahren an abgebauten Zellulosefasern verschiedenster Herstellungsmethoden durchgeführt haben, gewannen wir den Eindruck, daß man durch den Abbau die Elektronendichtedifferenz zwischen den Kristalliten im elementaren Fibrillenband und den überbrückenden weniger geordneten Bereichen so stark vergrößert, daß dann die Regelmäßigkeit der Kristallitlänge erst sichtbar wird und so eine differenzierte Kleinwinkelstreuung auftritt. Ich glaube, daß die gefundenen Längen von 140 und 175 Å nichts anderes darstellen als die Kristallitlängen.

Wir haben ebenfalls Röntgenuntersuchungen an gepfropften Fasern bei Professor Dr. Kratky durchgeführt. Es zeigte sich, daß das Röntgenweitwinkeldiffraktogramm der gepfropften Faser eine reine Addition aus dem Streuverhalten der Komponenten Zellulosebasis und amorphes Polymeres darstellt. Demnach scheint die Einlagerung des aufgepfropften Anteils interfibrillär und nicht intra-

fibrillär erfolgt zu sein. Bei entsprechender Diffusionszeit kann das Monomere über den Querschnitt der Faser sehr gleichmäßig gepfropft werden.

**Schurz:** Auch das waren im wesentlichen Ergänzungen. Was die Langperioden betrifft, so stimme ich mit Ihnen überein. Hess und Kiessig haben doch seinerzeit gemeint, daß die Langperioden bei synthetischen und bei Zellulosefasern vollkommen dieselbe Ursache hätten und das ist zweifellos nicht der Fall. Es sind vollkommen verschiedene Strukturprinzipien hier vorhanden. Die Zellulose muß man allerdings erst zerstören, um diese Strukturprinzipien zu sehen.

**Valk:** Nach neueren Untersuchungen hat sich ja auch gezeigt, daß durch die partielle Hydrolyse — und das ist das Interessante, daß es danach auftritt — zunächst Verspannungen gelöst werden, das Material relaxiert und sich in ein vernünftiges System einordnet, so daß die Periodizität, die Sie dann messen, erst erzeugt wird. Dies wäre eine einfache Erklärung. Dann müßte aber die Hydrolysezeit eine wesentliche Rolle spielen, und solche Befunde liegen doch vor.

**Krässig:** Die Arbeiten, die ich anspreche, sind vor ungefähr 12 Jahren gemacht worden. Damals haben wir sehr systematisch an 10 oder 12 verschiedenen Viskosefasern nachgewiesen, daß diese Verspannungen durch die Hydrolyse gelöst werden, daß die Kristallinität und die Orientierung mit fortschreitender Hydrolyse zunehmen.

**Schurz:** Wenn wir die Länge der Hydrolysenbehandlung variieren, bekommen wir auch verschiedene lange Langperioden. Es muß also wirklich von der Hydrolysezeit abhängen.

**Valk:** Das ist also der entsprechende Hinweis, und man müßte nun nur bei der Faser während dieser Zeit auch die makroskopische Länge messen. Wenn die Faser wirklich relaxiert, müßte sich makroskopisch ein Schrumpfen, eine Längenänderung, bemerkbar machen.

**Schurz:** Das wird aber schwer gehen, weil die Langperioden erst dann auftreten, wenn die Faser als Faser überhaupt keine Festigkeit mehr hat. Man kann die Faser in dem Zustand, in dem sie Langperioden gibt, nur im Glasröhrchen untersuchen, weil sie für sich allein nicht mehr beständig ist, sie zerfällt hier schon. Das ist eine große Schwierigkeit, die auch der Grund war, daß wir so lange bei der Stapelfaser keine Langperioden finden konnten. Diese lassen sich noch schwerer behandeln, und man muß die gesamte Vorbehandlung im Glasröhrchen, in dem auch die Röntgenuntersuchungen gemacht werden, durchführen, was experimentelle Schwierigkeiten gibt.

**Siegl:** Ich finde die Ausführung von Herrn Professor Schurz sehr interessant. Nur glaube ich, daß für die mechanischen Verarbeiter von Fasern, für die Spinner und Weber, dies alles noch zu kompliziert ist. Was die Spinner, die Chemiefasern verarbeiten, brauchen, sind Schnellmethoden und einfache Prüfmethode, die ähnlich arbeiten wie jene, die wir für Wolle oder Baumwolle kennen. Für die Baumwolle gibt es zum Beispiel den Mikronär, damit ist es möglich, die Faserfeinheit in Sekundenschnelle zu messen. Es gibt Prüfmethode für die Faserreife, die Faserlänge und alle anderen Eigenschaften, die für die Spinnerei und für die Verarbeitung notwendig sind. Für die Chemiefasern aller Sorten fehlen uns heute noch jene Geräte, die in der Spinnerei das schnell und im Querschnitt für die ganze Spinnpartie darlegen, was wir als Spinnwert oder notwendige Spinneneigenschaften bezeichnen. Hier sollte sich die Forschung eigentlich bemühen, um uns Apparate zu liefern, damit wir von der Verarbeitungsunsicherheit bei den Chemiefasern endlich wegkommen. Einen natürlichen Rohstoff kann man als Spinner heute leicht beurteilen. Bei den Chemiefasern treten die Schwierigkeiten aber immer erst mitten in der Verarbeitung auf, obwohl Sie dem Rohstoff gar nichts ansehen können. Das wäre der dringende Wunsch aller Spinner.

**Schurz:** Dieser Wunsch könnte meiner Meinung nach durch eine eingehende Beschäftigung mit der Festkörperreologie gelöst werden. Darum predige ich seit drei Jahren immer, daß man sich mehr mit der Festkörperreologie beschäftigen sollte, und ich bin überzeugt, daß ein Relaxometer im Sinne eines mechanischen Spektrometers, das serienmäßig erzeugt wird und in das man die Chemiefasern einhängen kann und in wenigen Minuten eine vollständige Relaxationskurve erhält, Ihnen über die Relaxationskurve die Information geben würde, die Sie brauchen. Aber so weit sind wir leider noch nicht.

## Verhalten von Polyesterfasern in thermischen Folgeprozessen

### 13. Mitteilung über das Fixieren von PES\*

Dr. G. Heidemann und Dr.-Ing. H.-J. Berndt  
Textilforschung Krefeld

Während der Verarbeitung zum textilen Endprodukt durchlaufen Polyesterfasern mehrere thermische Behandlungen, teilweise bei zusätzlicher Einwirkung mechanischer Energie. Aufgrund tiefgreifender Strukturumwandlungen dabei, ergibt sich die Aufgabe, eine Zustandsanalytik des Textilgutes durchzuführen, um mögliche Eigenschaftsänderungen voraussagen bzw. die in einer Behandlungsstufe erfolgte Zustandsänderung erfassen zu können.

Polyesterfasern sind teilkristallisierte anisotrope hochmolekulare Stoffe, die sich bei Raumtemperatur in einem eingefrorenen Zustand befinden. Die quantitative Verfolgung der bei sukzessiver Temperaturerhöhung nacheinander ablaufenden molekularen Bewegungsprozesse mit Hilfe thermomechanischer Methoden gibt Information über den Ausgangszustand des Materials.

Anhand von Beispielen wird gezeigt, wie sich mit diesen Methoden physikalische Modifizierungen an Polyesterfasern erkennen und einzelnen Verfahrensparametern zuordnen lassen, ebenso wie sich Voraussagen über die hinsichtlich bestimmter Veredelungsziele erforderliche materialspezifische Verfahrensführung thermischer Veredelungsprozesse machen lassen.

During the processing into the textile end-product, polyester fibres go through several thermal treatments, partly with additional influence of mechanical energy. On account of far-reaching structural changes occurring in the course of them, it becomes necessary to test the physical state of the textile goods, in order to be able to predict any potential property changes and be aware of them in consecutive processes.

Polyester fibres are partly crystalline, anisotropic high-molecular materials which at ambient temperatures are in a frozen state. The quantitative following-up by means of thermo-mechanical methods of successive rises in temperature gives evidence of the original state of the material.

Examples are given of how by means of these methods physical modifications of polyester fibres can be recognized and attributed to individual process-parameters, as well as how forecasts can be made about material-specific procedure of thermal finishing processes required for certain finishing aims.

Im Rahmen unserer Arbeiten über den Fixierprozeß haben wir uns den Problembereich der Zustandsanalytik von Synthesefasern zur Aufgabe gestellt. Da der Zustand von Synthesefasern entscheidend von seiner thermisch-mechanischen Vorgeschichte abhängt, ist unsere Arbeitshypothese, daß sich thermisch-mechanische Analysemethoden auch am besten für eine Zustandsanalytik eignen, zumal damit gleichzeitig Voraussagen über das Verhalten in thermischen Folgeprozessen möglich sind.

Vor einem Jahr konnte an dieser Stelle über einige Ergebnisse aus diesem Forschungsbereich vorgetragen werden<sup>2</sup>. Wir möchten hieran anknüpfen und auf

zwei Fragen der damaligen Diskussion besonders eingehen. Es wurde seinerzeit u. a. gefragt, ob mit den vorgestellten Methoden auch Aussagen über den Verstreckprozeß möglich seien und wie weit die Ergebnisse von der Verweilzeit beeinflusst würden. Die positive Beantwortung der ersten Frage soll mit zwei Beispielen belegt werden, da diese Beispiele zugleich auch in die genannte Zustandsanalytik einführen.

In Abbildung 1 sind Schrumpfkraftdiagramme von Polyesterfäden wiedergegeben, die mit unterschiedlichem Verstreckungsverhältnis unter sonst gleichen Bedingungen hinsichtlich Maschinentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit verstreckt wurden. Die Schrumpfkraftdiagramme werden erhalten, indem man bei konstanter Fadenlänge die Kraft mißt, die sich in Abhängigkeit von der Fadentemperatur bei konstanter Heizrate von 30° C/min entwickelt. Da die Temperatur beim Verstrecken konstant gehalten wurde, liegt auch das Schrumpfkraftmaximum bei konstanter Temperatur im Bereich der Temperatur des sogenannten Bügeleisens, während die maximale Schrumpfkraft mit der Verstreckungshöhe ansteigt.

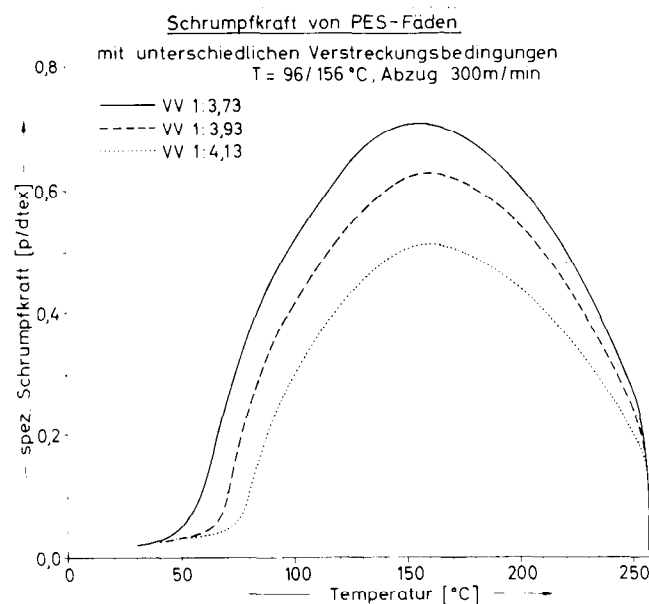


Abb. 1: Schrumpfkraftdiagramme von PES-Fäden mit unterschiedlicher Verstreckungshöhe

Die Spannungshöhe während der Fixierung im Reckprozeß läßt sich aus einem thermischen Belastungsversuch ablesen, in dem die Längenänderung des Fadens bei verschiedenen Belastungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter und hoher Heizrate, damit während der Messung noch keine Nachkristallisation erfolgt, gemessen wird. Die spezifische Belastung, bei der die Längenänderungskurve mit der Steigung Null die Effektivtemperatur des vorausgegangenen thermischen Prozesses erreicht, wird von uns als *Effektivspannung des Prozesses* bezeichnet und entspricht der Spannungshöhe dieses Prozesses. In Abbildung 2 sind hierzu als Beispiel aus einem anderen Anwendungsbereich<sup>3</sup> drei Belastungskurven von Garnen gezeigt, die aus einem bei 200° C fixierten Flächengebilde entnommen wurden.

\* 12. Mitteilung<sup>1</sup>

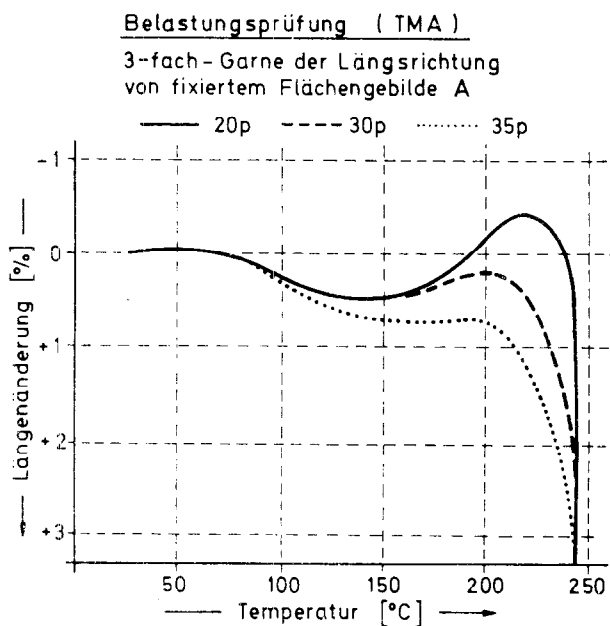


Abb. 2. Thermische Belastungsprüfung an PES-Garnen eines bei 200°C fixierten Flächengebildes

Man erkennt, daß das in das Flächengebilde eingebundene 3-fach-Garn während der Fixierung mit 35 p — entsprechend einer Spannung von 0,146 p/dtex — belastet wurde.

Änderungen der Maschinentemperatur bzw. der Abzugsgeschwindigkeit bei konstantem Verstreckungsverhältnis führen zu analogen Abweichungen des Schrumpfkraftverlaufes hinsichtlich der Temperaturlage des Schrumpfkraftmaximums und der Schrumpfkrafthöhe (Abbildung 3).

Es kann jedoch nicht Aufgabe unseres Institutes sein, den Verstreckprozeß zu analysieren. Vielmehr wol-

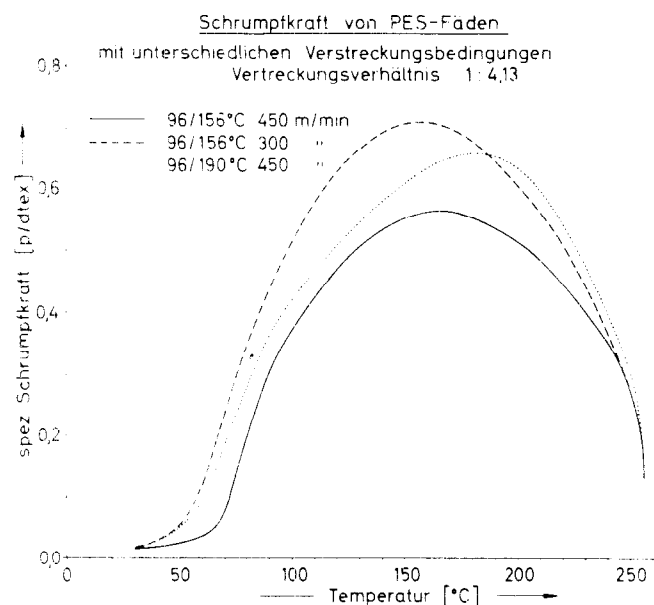


Abb. 3. Schrumpfkraftdiagramme von PES-Fäden mit unterschiedlicher Strecktemperatur und Streckgeschwindigkeit

len wir durch Entwicklung geeigneter Analysetechniken die Möglichkeit schaffen, ohne Kenntnis der Herstellungsbedingungen das Verhalten der Fasern in Folgeprozessen vorauszusagen, um damit dem Weiterverarbeiter den schweren Weg zum textilen Endprodukt zu erleichtern.

Aus den gezeigten Schrumpfkraftdiagrammen ist bereits die Wirkung einer physikalischen Modifizierung auf die Materialeigenschaften ersichtlich. In Abbildung 4 (oben) sind die Schrumpfkraftdiagramme einiger kommerzieller PES-Fäden zusammengestellt, welche die ganze Spanne der bisher von uns untersuchten Materialien überstreichen. Hiervon wurden für die weiteren Untersuchungen ausgewählt:

- I Standardgarn mit mittlerer Schrumpfkraft
- II chemisch modifizierte Schrumpftype
- III physikalisch modifizierte Schrumpftype
- IV basisch färbbare Type
- V Texturiertype

Die beiden Garne II und III entstammen einer Versuchsproduktion, da dieses Material normalerweise nur als Stapelfaser vertrieben wird.

Werden diese Fäden bei 180°C und 0,1 p/dtex während 20 sec thermofixiert — Bedingungen, die bereits früher dem Bereich optimaler Fixierung zugeordnet wurden<sup>4</sup> —, so beobachtet man nicht nur den bekannten Schrumpfkraftabbau, sondern auch eine weitgehende Vergleichmäßigung des bei den Rohmaterialien sehr unterschiedlichen Schrumpfkraftverlaufes (Abbildung 4 unten).

**Schrumpfkraft von PES-Fäden**  
 vor und nach Heißluftfixierung (180°C, 0,1 p/dtex, 20 sec)

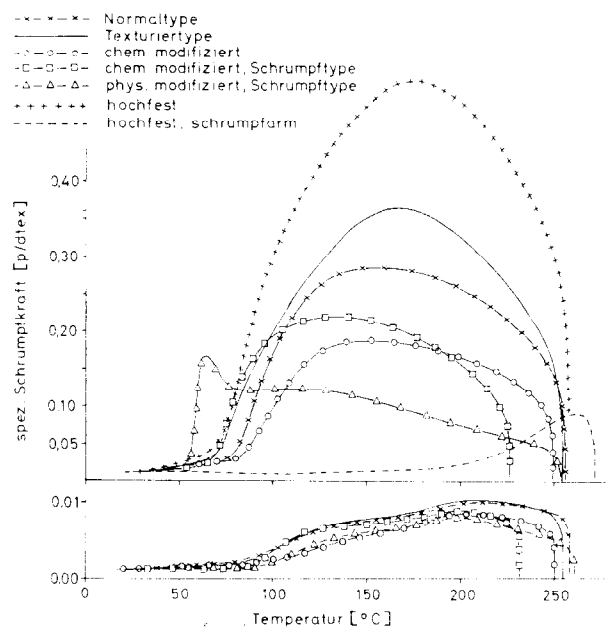


Abb. 4. Schrumpfkraftdiagramme verschiedener PES-Typen vor und nach Heißluftfixierung

Bei höheren Fixierspannungen werden dann wieder größere Abweichungen im Schrumpfkraftverlauf festgestellt und die bei den Effektivtemperaturen der Fixierung freiwerdenden spezifischen Schrumpfkraft sind geringer als die vorgegebenen Fixierspannungen.

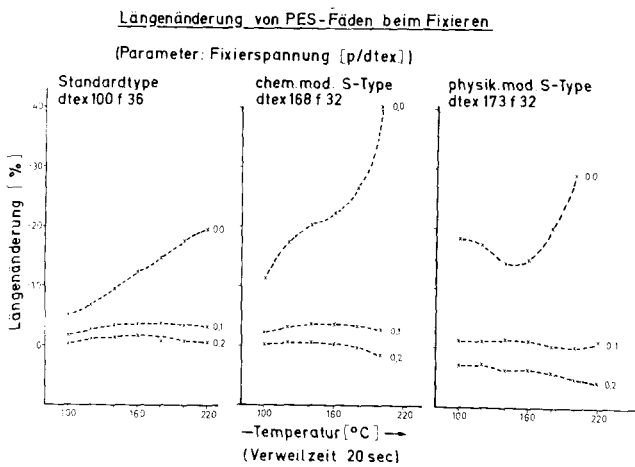


Abb. 5: Längenänderung von PES-Fäden während der Fixierung

Da in Fixierprozessen nicht die Warenspannung, sondern die Dimension kontrolliert wird, ist die Kenntnis der temperatur- und spannungsabhängigen Längenänderung erforderlich. In Abbildung 5 sind diese während der Fixierung gewonnenen Daten für drei Fasertypen zusammengestellt, wobei die der basisch anfärbbaren Type und der Texturiertype im Prinzip denen der Standardtype entsprechen. Aus dem Vergleich mit den Schrumpfkraften der Rohgarne erkennt man sofort, daß keine Korrelation zwischen Schrumpfung und Schrumpfkraft besteht (Tabelle 1).

Tabelle 1: Vergleich von Schrumpfkraft und freiem Schrumpfung

Type	freier Schrumpfung (%) bei 180° C	Schrumpfkraft (p/dtex) bei 180° C
I	15	0,27
II	26	0,18
III	20	0,09
IV	15	0,18
V	15	0,35

Dieser Befund ist insofern wesentlich, als z. B. die Forderung, einen bestimmten Warencharakter aus verschiedenen Rohmaterialien zu erzeugen, eine spannungskonstante Fixierung voraussetzt. In der Veredlung wird üblicherweise die Rohwarenbeurteilung über die einfache Messung des freien Schrumpfes vorgenommen. Man sollte aber zusätzlich Schrumpfkraftmessungen durchführen, da es durchaus vorkommen kann, daß bei gleichem freiem Schrumpfung erhebliche Schrumpfkraftdifferenzen bestehen. Eine hinsichtlich der Spannung materialspezifische Fixierung ist dann nach Kenntnis der Schrumpfung-Belastungs-Kurve durch Einstellung der entsprechenden Voreilung und Breithaltung möglich<sup>3</sup>.

Eine Interpretation der temperaturabhängigen Längenänderungskurven der Rohgarne ist insofern kritisch, da folgende molekulare Prozesse mit vom Faserzustand abhängigen unterschiedlichen Geschwindigkeiten teilweise überlagert ablaufen können:

- a) Platzwechselvorgänge aufgrund des Beginns von Rotationen in den aliphatischen Grundbausteinen im Temperaturbereich der 1. Einfrierstufe um 70° C.
- b) Platzwechselvorgänge aufgrund des Beginns von Rotationen der aromatischen Grundbausteine im Temperaturbereich der 2. Einfrierstufe um 130° C.
- c) Kristallisieren und Schmelzen oberhalb der Einfrierstemperaturen.
- d) Entropieschrumpfung im gesamten Temperaturbereich.

Besser voneinander zu unterscheiden sind die Wirkungen dieser Prozesse auf die temperaturabhängige Längenänderung bei der Untersuchung von Fasern, die bei höheren Temperaturen mit hinreichender Verweilzeit thermisch behandelt wurden. Zur Demonstration sind in Abbildung 6 differenzierte Längenänderungskurven von unterschiedlich fixierten Fäden wiedergegeben. Man erkennt, daß das Schrumpfen bei den unter Spannung fixierten Proben in vier Stufen abläuft, denen in der Längenänderungskoeffizientenkurve jeweils ein Maximum zuzuordnen ist. Sie umfassen die beiden Einfrier- oder besser gesagt „Auftaufstufen“ bei 80° C und 120° C, die Stufe des Schmelzens der bei der Fixierung gebildeten Kristallite geringer Größenverteilung und schließlich die Stufe des Schmelzens der stabileren, im allgemeinen bereits während der Verstreckung gebildeten Kristallite. Das zugehörige Maximum ist in diesen Kurven natürlich nicht mehr enthalten, weil der Faden im Schmelzbereich reißt. Allem kontinuierlich überlagert ist der entropiebedingte Schrumpfung.

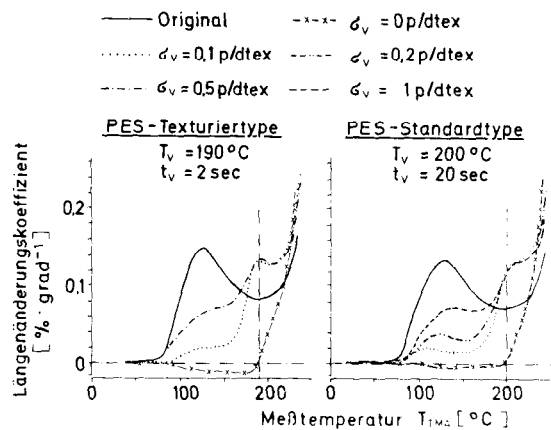


Abb. 6: Längenänderungskoeffizientenkurven von zwei PES-Provenienzen nach unterschiedlicher Fixierung

Aus diesen Kurven ist eine mit der Fixiertemperatur veränderliche Größe abzulesen, nämlich die Meßtemperatur des Aufschmelzens der durch die Fixierung gebildeten Kristallite einheitlicher Größe. Diese Temperatur ist ein Maß für die thermische Stabilität der Fixierung und wird daher als *Effektivtemperatur der Fixierung* bezeichnet<sup>5</sup>. Sie ist nicht identisch mit der temperaturabhängigen Dimensionsstabilität, die noch von den eingefrorenen Spannungen mitbestimmt wird. Die Effektivtemperatur läßt sich auch mit Hilfe der Differentialthermoanalyse erfassen, da das Schmelzen dieser Kristallite natürlich einer entsprechenden Schmelzenthalpie bedarf. In Abbildung 7 sind die

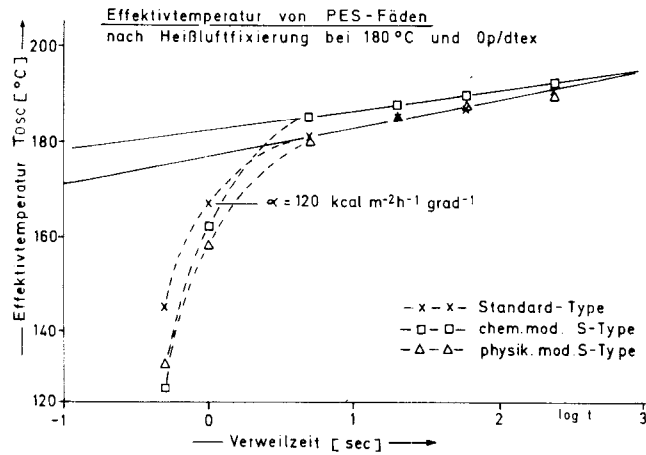


Abb. 7: Effektivtemperaturen von PES-Fäden in Abhängigkeit von der Verweilzeit einer Heißluftfixierung

Ergebnisse solcher Messungen für die Provenienzen I bis III wiedergegeben, die bei 180° C Maschinentemperatur und 0 p/dtex mit verschiedenen Verweilzeiten fixiert wurden. Wenn die Aufheizphase gerade abgeschlossen ist, stimmen Effektivtemperatur und Maschinentemperatur überein. Daß dies für den chemisch modifizierten Polyester nicht zutrifft, hat meßtechnische Gründe, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Unterschiede in der Aufheiz-

phase sind zum Teil auf die verschiedenen Titer und z. T. auf den Wärmeverbrauch für das Abdampfen der Präparation zurückzuführen. Nach der Aufheizphase, die in der eingesetzten Fixierapparatur nach 3 bis 5 Sekunden beendet ist, steigt die Effektivtemperatur logarithmisch mit der Zeit an. Dies wurde auch schon früher an Polyesterfilmen von Roberts<sup>6</sup> bei Verweilzeiten zwischen 5 und 2600 Minuten beobachtet. An der gegenüber dem Standardpolyester geringeren Steigung für den chemisch modifizierten Polyester erkennt man die für dieses Material geringere Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite.

In Übereinstimmung hiermit stehen die Ergebnisse der Dichtemessung nach vorausgegangener Fixierung bei verschiedenen Temperaturen, aus denen zu erkennen ist, daß in dem Temperaturbereich, in dem die Verweilzeitabhängigkeit untersucht wurde, auch die aus dem Dichteanstieg ablesbare Kristallisationsgeschwindigkeit bei der chemisch modifizierten S-Type geringer ist als bei der Standardtype und der physikalisch modifizierten Type (Abbildung 8).

Auch aus den Kurven der Längenänderung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Abbildung 9) erkennt man, daß der größte Teil des Schrumpfes in der Aufheizphase erfolgt und daß andererseits der maximale Schrumpf erst nach etwa 600 Sekunden erreicht wird. Die Schrumpfspitze beim im Ausgangszustand parakristallinen physikalisch modifizierten Polyester hängt damit zusammen, daß sich das Material bei der orientierten Kristallisation nach Überschreiten der

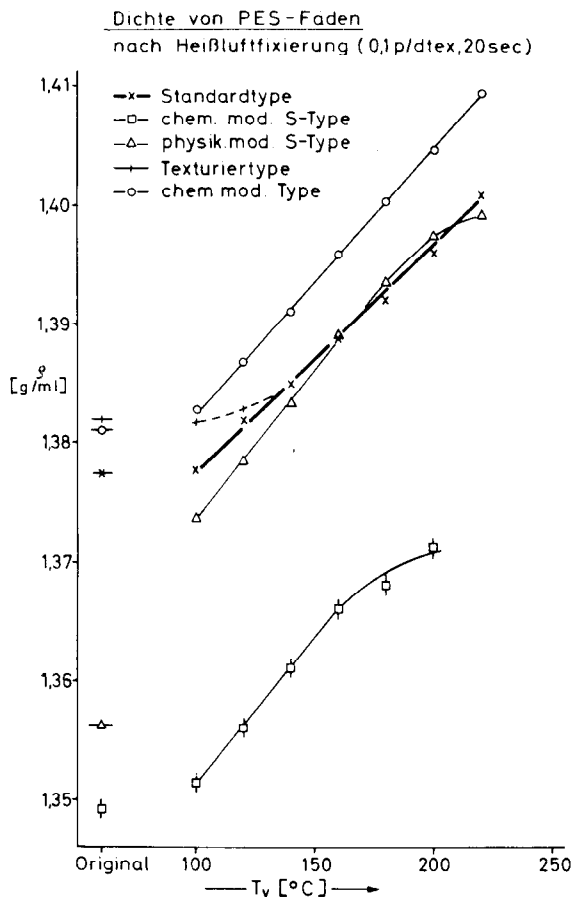


Abb. 8: Dichte von PES-Fäden nach der Fixierung bei verschiedenen Temperaturen

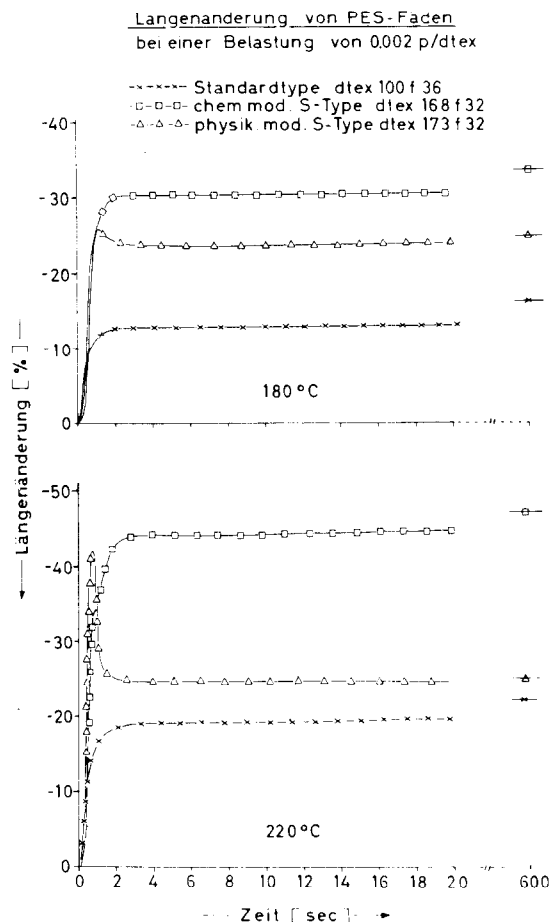


Abb. 9: Längenänderung von PES-Fäden in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Einfriertemperatur längt. Bei der orientierten Kristallisation wird ebenso auch ein Schrumpfkraftabbau beobachtet (Abbildung 4 oben).

Eines der wichtigsten Veredlungsziele, die Anfärbung, hängt entscheidend von den gewählten Fixierbedingungen ab<sup>1</sup>. Aus den zitierten Untersuchungen ist ersichtlich, daß insbesondere bei hohen Fixiertemperaturen und geringen Fixierspannungen eine genaue Kontrolle dieser Größen notwendig ist. Eine Überprüfung der relativen Farbstoffaufnahme nach Fixierung bei verschiedenen Temperaturen bei einer Spannung von 0,1 p/dtex ergab praktisch deckungsgleiches Verhalten für die Standardtype und die physikalisch modifizierte Type. Bei der chemisch modifizierte Type wurde entsprechend dem geringeren Kristallanteil eine wesentlich höhere relative Farbstoffaufnahme beobachtet, wobei aber der Kurvenverlauf mit einem ausgeprägten Minimum bei einer Fixiertemperatur von 180° C erhalten bleibt (Abbildung 10). In Analogie zur festgestellten Nachkristallisation nimmt die relative Farbstoffaufnahme mit steigender Verweilzeit ab<sup>7</sup>.

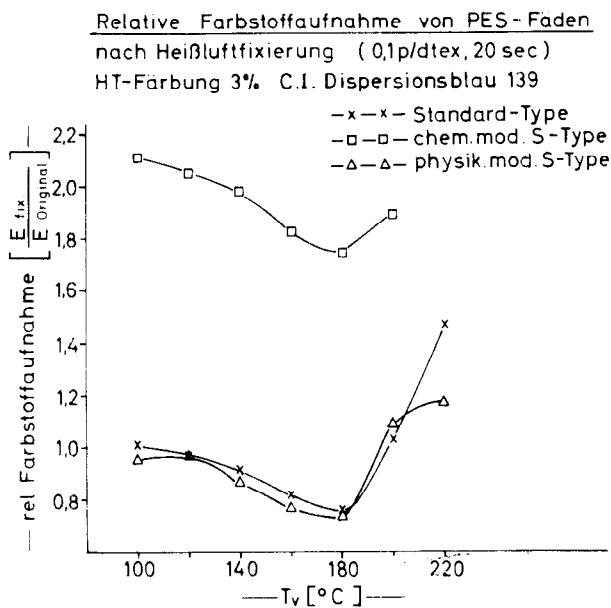


Abb. 10: Relative Farbstoffaufnahme von PES-Fäden in Abhängigkeit von der Fixierung

In unseren ersten Untersuchungen zur Optimierung des Fixierprozesses<sup>1</sup> wurde darauf hingewiesen, daß spannungsfrei fixierte PES-Fäden nach mechanischer Belastung zu hohe Restdehnung aufweisen, die sich bereits mit Fixierspannungen  $\geq 0,1$  p/dtex wesentlich reduzieren lassen. Da aber nach der Fixierung im allgemeinen eine Färbung folgt, sollte überprüft werden, welche Restdehnungswerte sich nach einer HT-Färbung ergeben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Blockdiagramm (Abbildung 11) zusammengefaßt. Nach dem Färben der spannungsfrei fixierten Fäden werden bereits wesentlich niedrigere Restdehnungswerte erzielt. In allen Fällen, in denen beim Färben kein zusätzlicher Schrumpf erfolgt, sind die Restdehnungswerte gegenüber dem ungefärbten Material geringer. Die Färbung wirkt also wie eine

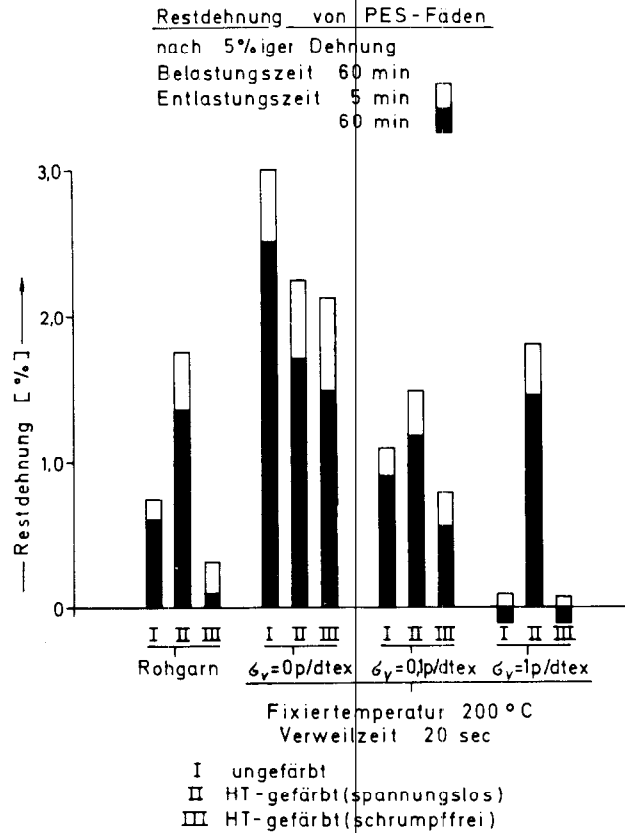


Abb. 11: Restdehnungen nach Fixieren und Färben unter verschiedenen Spannungen

zusätzliche Fixierung, wobei — wie die Differentialthermoanalyse ausweist — die Stabilisierung über die Bildung eines Netzwerkes weiterer Kristallite erfolgt. Die Effektivtemperatur einer HT-Färbung bei 130° C liegt bei 170° C<sup>5</sup>, woraus sich schließen läßt, daß eine thermische Stabilisierung des Materials für eine derartige Färbung oberhalb 170° C vorgenommen werden muß.

Die mechanische Empfindlichkeit spannungslos ausgeschumpfter PES-Fäden ist nicht nur für die Gebrauchseigenschaften der daraus hergestellten Textilien wichtig. Vielmehr hat sie eine oft übersehene Bedeutung für die Weiterverarbeitung der Fäden, da sich die ausgeschumpften Fäden, wenn sie nicht besonders nachbehandelt wurden, beispielsweise in Spulprozessen relativ leicht überdehnen lassen. Hierbei werden bereits im eingefrorenen Zustand Platzwechsel der Molekülkettensegmente in den nichtkristallisierten Bereichen erzwungen, wie sich leicht mit Hilfe eines Schrumpfkraftdiagrammes eines überdehnten Materials nachweisen läßt (Abbildung 12). Diese können aber durch eine spannungsfreie thermische Nachbehandlung oberhalb der Einfriertemperatur wieder vollständig rückgängig gemacht werden.

Diesen Einfrierphänomenen ist bisher bei Synthesefasern relativ wenig Beachtung geschenkt worden. In der Literatur wird zwar immer wieder schnelles Abkühlen nach dem Fixieren empfohlen, und so sind auch die bisher von uns beschriebenen Fixierversuche gefahren worden. Dagegen sollte aus theoretischen Überlegungen — wegen des Einfrierens eines instabilen Zustandes beim Abkühlen mit hoher Geschwin-

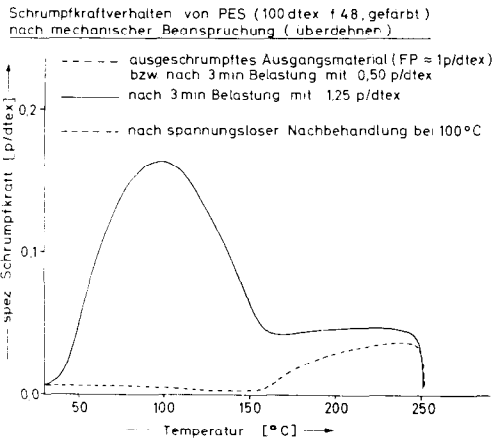


Abb. 12: Schrumpfkraft von ausgeschrumpften PES-Fäden nach mechanischer Beanspruchung

digkeit — eher langsam abgekühlt werden. Offen blieb jedoch immer noch die Frage, wie hoch nun die optimale Abkühlgeschwindigkeit tatsächlich wäre.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Schrumpfkraftentwicklung in PES-Fäden, die auf 200°C aufgeheizt wurden, bei schnellem und langsamem Abkühlen untersucht (Abbildung 13). Bei periodischem schnellem Heizen und Kühlen hat sich die jeweilige Schrumpfkraftänderung innerhalb von maximal 3 Sekunden eingestellt, woraus auf ebensolche Heiz- und Kühlraten von im Mittel 60°C/sec geschlossen werden kann. Die jeweilige Schrumpfkraftänderung ist fortlaufend reproduzierbar bis auf einen sehr geringen Schrumpfkraftabbau über längere Behandlungszeiten infolge stetiger Nachkristallisation. Im Verhalten der drei PES-Provenienzen beobachtet man nun einen fundamentalen Unterschied insofern, als sich in der Kühlphase beim Standardpolyester eine konstant geringere Schrumpfkraft einstellt, beim chemisch modifizierten Polyester die Schrumpfkraft nach vorübergehendem Absinken sich auf einen mittleren Wert einpendelt und schließlich beim physikalisch modifizierten Polyester sogar über den Wert der Schrumpfkraft in der Fixiertemperatur-Phase ansteigt. Diese Erscheinung steht offensichtlich in Zusammenhang mit der Kristallisationsgeschwindigkeit dieser verschiede-

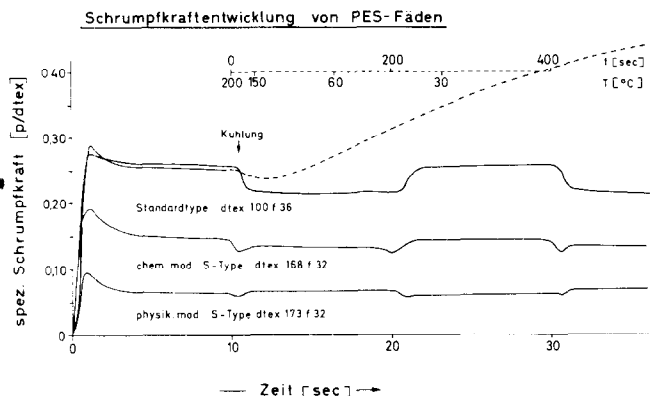


Abb. 13: Schrumpfkraftentwicklung von PES-Fäden bei schnellem Aufheizen auf 200°C sowie schnellem und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur

nen Provenienzen, da bei einer Kristallisation ein Absinken der Schrumpfkraft zu erwarten ist und auch aus der Untersuchung der Dichte der in diesem Temperaturbereich fixierten Proben entsprechend unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeiten abzulesen sind (vergl. Abbildung 8).

Der Anstieg der Schrumpfkraft in der Kühlphase hängt mit dem Einfrierprozeß zusammen, da man beim Einfrieren einen Anstieg der Schrumpfkraft erwarten sollte und dieses bei genügend langsamem Abkühlen sogar mit sehr hoher Schrumpfkraftentwicklung beobachtet wird (gestrichelte Kurve in Abbildung 13). Hinsichtlich der Einfriereschwindigkeiten bestehen also offensichtlich auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Polyestertypen.

Zum besseren Verständnis des Einfrierphänomens wurden temperaturabhängige Schrumpfkraftkurven mit zyklischem Heizen und Kühlen aufgenommen (Abbildung 14). Im ersten Einfrier-(Auftau-)bereich beobachtet man die bekannte Schrumpfkraftentwicklung. Der Spannungsabbau und -aufbau beim Kühlen und erneuten Heizen ist reversibel. Hierbei handelt es sich um einen Entropieeffekt. Beim Abkühlen von einer Temperatur oberhalb der zweiten Einfrieretemperatur bei 130°C beobachtet man bereits eine Hysterese zwischen Kühlphase und erneuter Heizphase. Diese Hysterese wird bei konstanten Kühl- und Heizbedingungen um so größer, je höher die Starttemperatur der Abkühlphase ist. Oberhalb dieser Starttemperaturen bleibt die Schrumpfkraftkurve trotz mehrmaliger Temperaturzyklen praktisch unverändert.

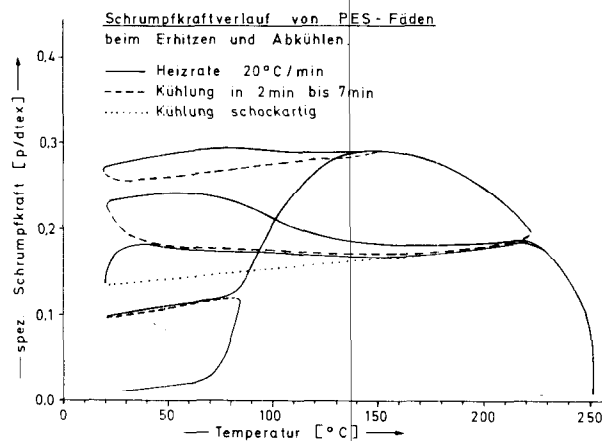


Abb. 14: Schrumpfkraftdiagramm eines Standard-PES-Fadens mit schnellen und langsamen Abkühlphasen (die punktierte Linie entspricht aus meßtechnischen Gründen nicht dem tatsächlichen Schrumpfkraftverlauf)

Bemerkenswert ist, daß das System beim langsamen Abkühlen erst bei relativ tiefen Temperaturen um 40° bis 50°C einfriert und dann beim erneuten Aufheizen bei höheren Temperaturen um 70°C wieder „auftauft“. Die „Wegabhängigkeit“ dieses Prozesses zeigt, daß wir es mit Einfrierphänomenen zu tun haben. Nach dem schockartigen Abkühlen wird eine deutlich geringere Schrumpfkraft registriert als beim langsamen Abkühlen. Aber auch dieser Zustand ist instabil, da die Schrumpfkraftentwicklung beim erneuten Aufheizen stärker ansteigt als es dem Entro-

pieeffekt entspräche. Die idealen Abkühlbedingungen im Einfrierbereich dürften wohl zwischen den untersuchten liegen, dergestalt, daß es zu einer Gleichgewichtskurve zwischen Spannungsaufbau und -abbau kommt. Die Bestätigung dieser Hypothese wird weiteren Untersuchungen der Abkühlbedingungen vorbehalten sein.

**Danksagung**

Wir danken unseren Kollegen, Fräulein Bossmann, Frau Schmitz, Frau Götz, Fräulein Daub, Fräulein Claessen, Herrn Ringens, Herrn Loers, Herrn Kapur, Herrn Dr. Jellinek und Herrn Dr.-Ing. Roth-Walraf, für ihre Mitarbeit an diesem Projekt. Herrn Prof. Valk danken wir für anregende Diskussionen.

Diese Arbeit wurde vom Forschungskuratorium Gesamttextil e. V. und von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. unter der Nr. 2488 finanziell und von der IVC und ihren Mitgliedsfirmen mit Sachmitteln unterstützt.

**Literatur**

- 1) H.-A. Roth-Walraf und G. Valk: „Hydrothermische Fixierung von Polyesterfasern“; Melliand Textilber. **54**, 1114 (1973)
- 2) G. Valk: „Die Bedeutung der Verfahrenstechnik für die Thermofixierung von Polyester in der Textilveredelung“; Lenzinger Ber. **34**, 214 (1972)
- 3) G. Heidemann und H.-J. Berndt: „Materialspezifische Fixierung, ein Beispiel aus der Praxis“; Melliand Textilber. **54**, 546 (1973)
- 4) G. Valk, H.-J. Berndt und G. Heidemann: „Neue Ergebnisse zur Fixierung von Polyesterfasern“; Chemiefasern **21**, 386 (1971)
- 5) H.-J. Berndt und G. Heidemann: „Fehlerursachen und Erkennungsmethoden von Farbstreifigkeit in Polyester-material“; Dtsch. Färberkalender **76**, 408 (1972)
- 6) R. C. Roberts: „Poly(ethylene terephthalate)II-Morphological Changes on Annealing“; Polymer **10**, 117 (1969)
- 7) H.-A. Roth-Walraf: „Untersuchungen zur hydrothermischen Fixierung von Polyesterfasern“; Dissertation TH Aachen 1973

**Diskussion**

**Riggert:** Sie zeigten in dem einen Bild das Farbstoffaufnahmevermögen als Funktion von der Thermofixiertemperatur, und zwar aufgenommen bei einer Thermofixierung, bei der dem Faden eine bestimmte Spannung von 0,1 p/dtex vorgegeben wurde. Wie würde das Diagramm aussehen, wenn man den Faden jetzt bei konstanter Länge thermofixierte? Haben Sie das einmal untersucht?

**Heidemann:** Nein, das haben wir noch nicht untersucht, es ist aber zweifellos notwendig, nur schien es uns zunächst einmal wichtiger, die Abhängigkeit von der Spannung festzuhalten.

Natürlich wird längenkonstant thermofixiert, das heißt, es wird eine bestimmte Breithaltung und Voreilung vorgegeben, aber leider wird nicht berücksichtigt, daß das eine oder andere Material, das man durch den Rahmen laufen läßt, eine andere Schrumpfkraft entwickelt und somit je nach seiner Vorbehandlung und Herkunft bei verschiedenen Spannungen thermofixiert wird. Notgedrungen erhält man nachher ein Material mit anderen Eigenschaften als man vorher wollte.

**Riggert:** Diese Frage hat eine praktische Bedeutung für die Herstellung von Polyesterfadensystemen, welches man bei der Baumwolltype häufig nach der Verstreckung thermofixiert oder auf Walzenwerk vorthermofixiert.

**Berndt:** Die Versuche mit konstanten Längen wurden von Andriessen<sup>1</sup> durchgeführt. Wir haben die Ergebnisse von Andriessen auf unseren Fall übertragen, indem wir die Farbstoffaufnahme über die den entsprechenden Fixierspannungen zugehörigen Längenänderungen aufgetragen haben<sup>2</sup>. Es kamen prinzipiell die gleichen Kurven zustande. Zu den Farbstoffaufnahmekurven in Abbildung 10 ist zu sagen, daß die angegebene Spannung von 0,1 p/dtex einer Voreilung von 2 bis 3% entspricht, wie aus Abbildung 5 unschwer abzuleiten ist. Diese Arbeiten haben wir vor kurzem im Melliand veröffentlicht.

**Hermans:** Besteht ein Unterschied zwischen Kochschrumpfen und Heißluftschrumphen beim Thermofixieren? Um es ganz einfach auszudrücken, kann man durch einfaches Kochen auch fixieren?

**Heidemann:** Natürlich kann man das, aber vielleicht will Herr Berndt etwas dazu sagen.

**Berndt:** Das Wesentliche ist dabei die Effektivtemperatur. Sie können also ohne weiteres eine hydrothermische Behandlung auf Heißluft übertragen. Sie müssen nur berücksichtigen, daß dieser hydrothermischen Behandlung eine ca. 30 bis 40°C höhere Effektivtemperatur entspricht. Also beispielsweise dem 100°-Kochschrumpf entspricht ungefähr eine 140°-Heißluftbehandlung. In diesem Fall bekommen Sie genau dasselbe Schrumpfverhalten in Abhängigkeit von Fixierspannung oder Fixiertemperatur. Das ist zum Beispiel beim HT-Färben so; hierbei taucht bei 170°C ein exothermer Peak in dem DSC-Diagramm auf, was wieder sagt, daß die Effektivtemperatur um rund 40°C höher liegt. Wenn Sie noch einen Carrier dazu geben, also ein weiteres Quellmittel, so können Sie dadurch die Effektivtemperatur noch weiter erhöhen.

**Albrecht:** Sie hatten im zweiten Bild einige Verstreckungsunterschiede und den Zusammenhang zwischen den Verstreckungsunterschieden 3,79 bis 4,13 zu den Schrumpfkraften gezeigt. Nun sind diese Werte relativ hoch für eine Produktion, und wenn ich richtig mitgeschrieben habe, ist die Differenz von 0,60 bis 0,65 der Schrumpfkraften, obwohl es in dem Diagramm sehr gewaltig aussah, relativ klein. Ist das nun wirklich charakteristisch?

**Heidemann:** Ich glaube schon. Nämlich nicht für die Verstreckung selber, sondern nachher, für die Nachbehandlung auf dem sogenannten Bügeleisen, das heißt also für die Spannung beim Fixieren im Streckprozeß.

**Albrecht:** Es ist außerdem von dem Erinnerungsvermögen der Fasern gesprochen worden. Dabei kam mir das Referat von Herrn Feichtmayr in den Sinn, der versucht hat, uns klarzumachen, daß unsere Methoden ziemlich grob sind. Wenn nun schon bei diesen groben Methoden das Erinnerungsvermögen so gut sein soll, wie mag das nun erst bei feinen Methoden aussehen?

**Heidemann:** Ich finde das Erinnerungsvermögen der Fasern gar nicht so groß. Zwar besteht es für den zuletzt durchlaufenen Prozeß, aber es geht nicht weiter auf die vorliegenden Prozesse zurück. Ich glaube, hier müßten wir einiges revidieren.

**Albrecht:** Also auch die Faser hat einen menschlichen Zug.

**Berndt:** Ich möchte nochmals auf Ihre erste Frage zurückkommen. Sie hielten diese Abweichung bei so hohen Verstreckungsunterschieden eigentlich für sehr klein. Wir konnten aber bei Überprüfung von Streckkopsen aus der Praxis ebenfalls derartige Unterschiede nachweisen. Es muß also durchaus möglich sein, daß diese Spannungsunterschiede beim Verstrecken vorkommen. Es wurden oft in ein- und demselben Karton derartige Unterschiede gefunden.

**Albrecht:** War hier die Prüftechnik in Ordnung?

**Berndt:** Ja, die Prüftechnik war ganz verlässlich. Die Werte waren alle reproduzierbar. Die Kurven laufen völlig übereinander, es sei denn, es treten Schwankungen innerhalb des Materials auf. Dann kann man allerdings die Schrumpfkraft am laufenden Faden bei einer Temperatur messen, wodurch das aufgedeckt wird. Das macht man aber nur, wenn die Schrumpfkraftkurven voneinander abweichen.

**Heidemann:** Der Lieferant hat ja in diesem Fall gar nicht gewußt, daß wir die Materialien in die Hand bekämen.

**Horn:** Muß ich aus den Ausführungen von Herrn Doktor Heidemann schließen, daß es besser ist, vor dem Färben zu thermofixieren?



**Heidemann:** Ja, in diesem Falle ist es besser, vorher zu thermofixieren. Nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen kann es allerdings zweckmäßig sein, auch nachher zu thermofixieren.

Man muß ja nachher einen Trocknungsprozeß durchführen, der zwar nicht als Thermofixierung angesprochen wird, sondern als Stabilisierung, im Prinzip aber doch auch eine Thermofixierung darstellt. Allerdings liegt diese Trocknung oft temperaturmäßig unterhalb der Temperaturen der Vorfixierung. Da man aber während der Färbung mit unfixiertem Material eine sehr starke Strukturveränderung erhält, ist die Gefahr von Faltenbildung und dergleichen gegeben, deshalb sollte man im allgemeinen schon vor der Färbung fixieren. Ich sagte ja schon, daß man bei einem Färbeprozess, der bei 130° HT abläuft, ohne Carrier mit einer Effektivtemperatur von 170° rechnen muß, bei Carrierzusatz ist sie noch höher. Man sollte also eine Thermofixierung vornehmen, die eine Effektivtemperatur hat, die über dieser Temperatur liegt, beispielsweise bei 180°. Das wird aber doch auch in der Praxis heute schon normalerweise gemacht, leider nicht bei texturiertem Material. Hier ist die Effektivtemperatur der Texturierung oft relativ niedrig und bei der Thermofixierung, bei der die Temperatur dann wesentlich höher liegt, kann es zu Schwierigkeiten kommen.

**Merkle:** Im letzten Diapositiv haben Sie gezeigt, wie Sie die einzelnen Hysteresezyklen erzielt haben. Haben Sie beim Abkühlen in Ihrer Laborapparatur Stickstoff verwendet?

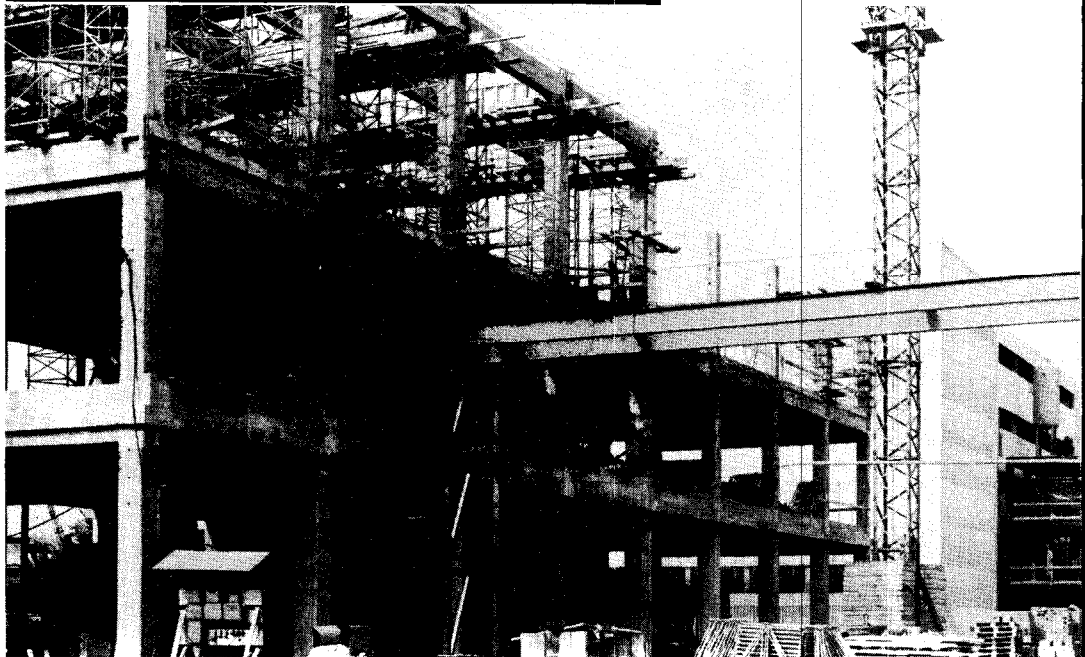
Weiters haben Sie von einer schockartigen Abkühlung gesprochen. Ich hätte gerne die Abkühlgeschwindigkeit erfahren. Auch haben Sie den Faden schwingen lassen. War dies deshalb, um die Abkühlgeschwindigkeit zu erhöhen, so daß Sie von einer dynamisch-laminaren zu einer turbulenten Strömung gelangten, oder wollten Sie damit an bestimmte Texturierungsprozesse anknüpfen, wo wir beispielsweise bei einem Konvektionsheizkörper einen mehrfachen Fadenballon erzielen können, um den Wärmeaustausch zu verbessern?

**Heidemann:** Um Ihre letzte Frage an den Anfang zu stellen: Die Schwingung hatte nichts mit dem Wärmeaustausch zu tun, sondern wir wollten uns damit nur von der mechanischen Stabilität des Zustandes überzeugen. Zu Ihrer ersten Frage: Wir haben nicht mit Stickstoff gekühlt, sondern mit Luft, und die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit bei dieser Schockbehandlung war etwa 60°C pro Sekunde.

1) J. Andriessen und J. V. Soest: „Änderung der Farbstoffaffinität von Polyäthylen-Terephthalat-Fasern durch Thermofixierung, Dämpfen und Texturieren“; *Textilveredelung* 3, 618 (1968)

2) *Textilforschung Krefeld*; *Z. ges. Textilind.* 73 (12), 879 (1971)

# MAYREDER



**INGENIEURE MAYREDER, KRAUS & CO.**  
Baugesellschaft m.b.H.  
4020 Linz, Sophiengutstraße 20

Chemiefaser Lenzing AG., ACN-Anlage, Polymerisation,  
Bauausführung in ARGE

## Die bleibende Deformation von Fasern in Abhängigkeit von ihrer molekularen Ordnung und ihrer chemischen Struktur

Dr. Ir. Sipke Johannes van der Meer  
Akzo Research Laboratories Arnhem

Beim Entwurf einer neuen Chemiefaser (*fibre engineering*) und auch bei der Wertbestimmung einer gegebenen, neuen oder modifizierten Faser ist es notwendig, fundamentale physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten zu kennen und zu berücksichtigen. Dies wird am Beispiel der bleibenden Deformation erläutert.

Es wurde folgendes nachgewiesen:

- Bei 20° C haben Chemiefasern aus Polymeren mit Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) unter 20° C eine besonders niedrige bleibende Deformation, insbesondere wenn sie nicht hochkristallin sind. Durch sehr starke Kristallisation können diese Garne dennoch eine erhebliche bleibende Deformation zeigen.
- Bei Garnen, die optimal verstreckt worden sind und deren  $T_g$  über 20° C liegt, haben die molekulare Ordnung und thermische textile Nachbehandlungen bei Zimmertemperatur nur einen geringen Einfluß. Die bleibende Deformation wird durch die chemische Struktur der Polymeren bestimmt, sodaß das Verhalten von Fasern und Garnen in den Endprodukten in bezug auf die bleibende Deformation hauptsächlich von deren chemischer Struktur abhängig ist.

In designing a new chemical fibre (*fibre engineering*), and in evaluating a new or modified fibre, a good understanding of the fundamental physico-chemical laws is necessary. This is illustrated by the permanent deformation.

In investigating this permanent deformation, the following findings have been made:

- Fibres and yarns with a glass transition temperature ( $T_g$ ) below 20° C show a very small permanent deformation at 20° C, unless they are highly crystalline. However, as the result of strong crystallization these materials may yet show a considerable permanent deformation.
- In fibres and yarns with  $T_g$  above 20° C, drawn under optimum conditions, the extent of the permanent deformation at room temperature depends mainly on the chemical structure of the polymers, and is hardly influenced by the molecular arrangement and thermal aftertreatments. This means that the behaviour of yarns and fibres in end products, as far as the permanent deformation is concerned, is mainly determined by the chemical structure.

### 1. Einleitung

Chemiefasern unterscheiden sich von Naturfasern insbesondere dadurch, daß sie es ermöglichen, die Gestaltung und die physikalischen Eigenschaften den Anforderungen der Endprodukte anzupassen. Die Geometrie der Fasern und ihre physikalisch-mechanischen Eigenschaften können innerhalb weiter Grenzen zielbewußt geändert werden. Dies kommt beim Gebrauch der Chemiefasern in konventionellen Anwendungsgebieten und im stark anwachsenden Einsatz für neu entwickelte Sonderprodukte zum Ausdruck

Bei den Untersuchungen, die auf dem Chemiefasergebiet durchgeführt werden, lassen sich zwei wichtige, grundsätzlich verschiedene Problemstellungen unterscheiden. Erstens kann von den an ein bestimmtes Endprodukt zu stellenden Anforderungen ausgegangen werden. Dazu kann eine bestehende Faser modifiziert oder eine neue Faser entwickelt werden. Diese Untersuchungsmethode, das „Entwerfen einer Faser“, wird sehr sinnvoll als „fibre engineering“ bezeichnet. Daneben läßt sich die Wertbestimmung einer gegebenen, neuen oder modifizierten, Faser stellen. Diese Wertbestimmung ist mit der Suche nach Anwendungsmöglichkeiten und der Anpassung der Faser daran verknüpft. Das Entwerfen sowie die Bewertung einer Faser erfordert viele Kenntnisse, für deren Erwerb ausgedehnte Untersuchungen notwendig sind, wobei die physikalisch-chemische Struktur des Polymeren, die physikalischen Eigenschaften der Faser, die Eigenschaften der Halbfabrikate (Garn, Kord, Tuch) und die der Endprodukte untersucht und miteinander in Korrelation gebracht werden müssen.

Es gibt viele spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften von Fasern, Garnen, Korden und Tuchen, welche die Qualität der Endprodukte mitbestimmen. Diese Eigenschaften sind nicht für alle Anwendungen von gleich großer Bedeutung, zuweilen sind sie sogar ohne Bedeutung. Darum ist es wichtig, für jede Anwendung die kritischen Anforderungen in physikalisch-chemischer Hinsicht und für jede Faser neben zum Beispiel wichtigen Faktoren, wie die Preise, auch die physikalisch-chemisch starken und schwachen Punkte zu kennen.

In diesem Vortrag soll vor allem über eine dieser Eigenschaften, nämlich über die bleibende Deformation, berichtet werden. Die bleibende Deformation nach einer zeitweiligen Verlängerung ist ein wichtiger Aspekt des Belastungs-Dehnungsverhältnisses von Fasern, der gewöhnlich verborgen bleibt, aber trotzdem von großer Bedeutung ist.

Beispiele von Anwendungen und Prozessen, bei denen die bleibende Deformation wichtig ist, sind:

- Verlängerungen der Garne bei der Verarbeitung (in Weberei oder Wirkerei),
- große Verformungen in der Kleidung beim Tragen,
- Deformationen von Kletterkorden und Sicherheitsgurten, sowie
- die Stabilität von Bikomponentenfasern.

Große Verlängerungen verursachen nicht nur eine bleibende Deformation, sondern auch Veränderungen in den mechanischen und elastischen Eigenschaften sowie in der Struktur der Fasern.

### 2. Die bleibende Deformation

Die Erholung einer Faser bzw. eines Garnes nach einer auferlegten zeitweiligen Verlängerung wird meistens durch die energetische Erholung oder durch die bleibende Deformation charakterisiert.

Die Erholung („work recovery“) einer Faser wird als Maß für die Knittererholung des Tuches betrachtet. Nach Beste und Hoffman<sup>1</sup> geht aus Messungen der Faserkrümmung in zerknittertem Tuch hervor, daß die Verlängerung an der Außenseite gebogener Fasern auf 11 % beschränkt bleibt. Bei Messungen der Erholung wird die auferlegte Verlängerung einer

Faser denn auch niemals 10 % überschreiten; vielfach vorkommende Deformationen sind solche von 3, 5 oder 10 %.

Die bleibende Deformation einer Faser definiert man als jene Verlängerung, die die Probe eine gewisse Zeit nach der Beseitigung der auferlegten Deformation noch besitzt; es handelt sich dabei eigentlich um eine quasipermanente Deformation. Aus Messungen der bleibenden Deformation ergibt sich, daß diese bei den meisten Fasern erst bei Verlängerungen von 5 % meßbar wird und bis Verlängerungen von 10 % gering ist. Die bleibende Deformation ist deshalb auch nicht für das Knitterverhalten eines Tuches bestimmend (dafür ist, wie erwähnt, die energetische Erholung einer Faser von Bedeutung), aber sie spielt beim Auftreten zeitweiliger Deformationen in den als Beispiele genannten Anwendungen und Prozessen eine wichtige Rolle.

Die angewendete Meßmethode wird in einer Publikation von S u s i c h und B a c k e r<sup>2</sup> über die Erholung von Textilfasern angedeutet. Die Bestimmung der bleibenden Deformation ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Zur Bestimmung der bleibenden Deformation wird die Probe nach einer gewissen Wartezeit, in der sie sich in unbelastetem Zustand hat wiederherstellen können (retraction) und von der Verlängerung erholt hat, in einem zweiten Zyklus aufs neue deformiert. Meistens wird dann in der Probe keine unmittelbare Spannung mehr aufgebaut, was auf die im ersten Deformationszyklus entstandene Verlängerung zurückzuführen ist. Jener Teil der Gesamtverlängerung, der sich nach der "retraction" noch nicht erholt hat — also die bleibende Deformation — wird durch das gerade Stück an der Abszisse im zweiten Deformationszyklus bestimmt. Auf einfache Weise kann so aus den registrierten Kraft-Dehnungskurven, die mit normalen Dynamometern meßbar sind, die bleibende Deformation bestimmt werden.

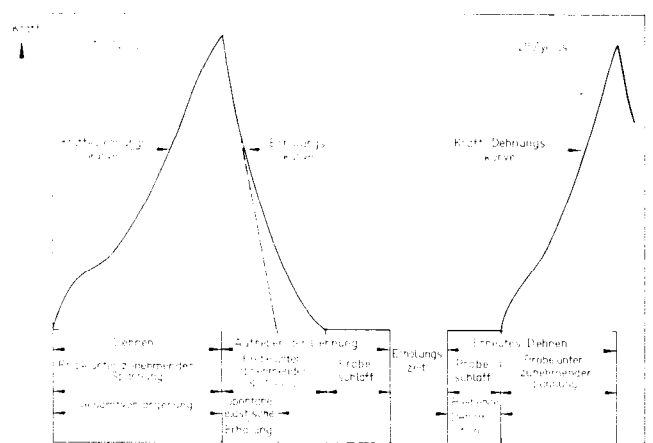


Abb. 1: Schematische Darstellung der Erholung einer Faser nach zeitweiliger Verlängerung

### 3. Der Einfluß der Meßbedingungen

#### a) Erholungszeit

Für die Bestimmung der bleibenden Deformation ist die Dauer der Erholungszeit zwischen zwei Deformationsvorgängen von größter Bedeutung. Die Abhängigkeit der Erholung von der Zeit gibt außerdem an, wie sich die Probe nach längerer Zeit verhalten wird.

Abbildung 2 zeigt die Resultate von Messungen an Textilgarnen aus Viskosercyon, Polyäthylenterephthalat (PETP), Nylon 6 und Polypivalolacton (PPL). Dabei wurde die Erholungszeit über 6 Dekaden variiert (0,5 sec bis 90 h); die Deformationsgeschwindigkeit war 100 % pro Minute, wobei allen Garnen eine Gesamtverlängerung von 15 % auferlegt wurde. Abgesehen von den großen Unterschieden in der bleibenden Deformation an den verschiedenen Garnen, fällt auf, daß die "retraction" bei allen Garnen nur langsam verläuft. In dieser langsamen Abnahme der bleibenden Deformation zeigt sich der quasipermanente Charakter dieser Verformung. Es gibt geringe Unterschiede in den Erholungsgeschwindigkeiten, aber diese sind so klein, daß anzunehmen ist, daß die bleibende Deformation als Funktion der Erholungszeit nur sehr langsam abnimmt, und zwar bei den vier untersuchten Garnen in nahezu gleichem Maße. Was die gegenseitige Vergleichbarkeit der Garne betrifft, sind wir also frei in der Wahl der Erholungszeit.

Als Erholungszeit wurden 5 Minuten genommen. Diese Zeit ist praktisch anwendbar, und die Größe der bleibenden Deformation, die nach dieser Erholungszeit gemessen wird, gibt genügend Information über die Erholung auf lange Sicht.

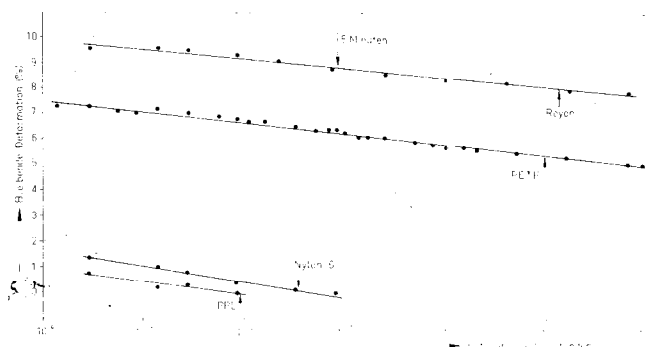


Abb. 2: Die bleibende Deformation der Textilgarne als Funktion der Erholungszeit bei einer Gesamtverlängerung von 15 %

#### b) Deformationsgeschwindigkeit

Um den Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden Messungen an Textilgarnen aus PETP sowie aus Nylon 6 durchgeführt. Dabei wurde die Geschwindigkeit über vier Dekaden variiert (von 0,4 bis 2000 %/min). Die Gesamtverlängerung betrug 15 %.

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, daß die bleibende Deformation bei zunehmender Dehnungsgeschwindigkeit abnimmt. Für PETP ist diese Abnahme einigermaßen größer als für Nylon 6, aber dieser Unterschied hat nicht so viel Einfluß, daß durch eine falsche Wahl der Dehnungsgeschwindigkeit die charakteristischen Unterschiede an bleibender Deformation zwischen den Garnen verlorengehen könnten.

Aus praktischen Gründen wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen eine Dehnungsgeschwindigkeit von 100 % pro Minute gewählt.

#### c) Temperatur

Die Temperatur, bei der die Messungen der bleibenden Deformation vorgenommen wurden, wurden von 20 bis

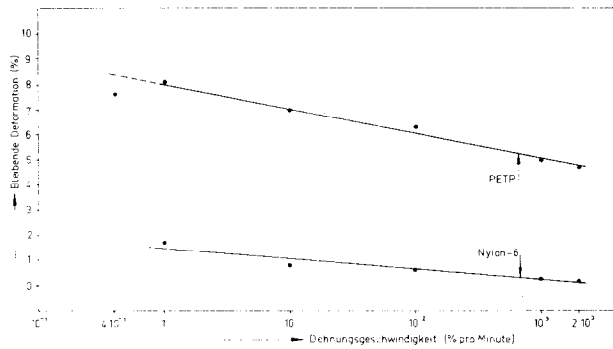


Abb. 3: Die bleibende Deformation von Textilgarnen als Funktion der Dehnungsgeschwindigkeit bei einer Gesamtverlängerung von 15 %

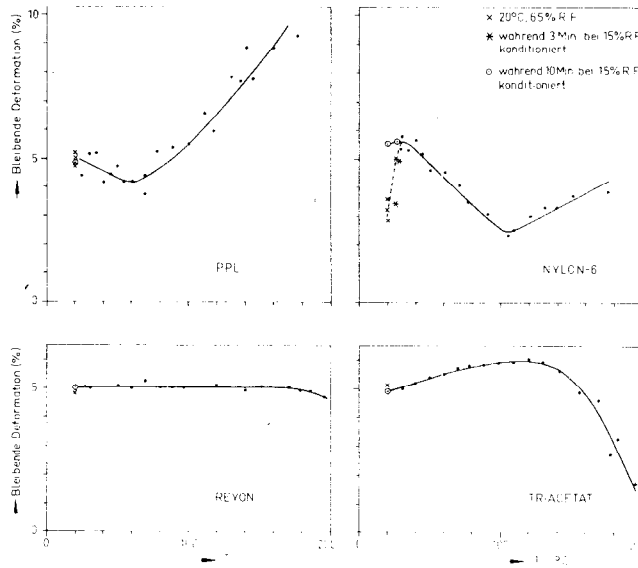


Abb. 5: Die bleibende Deformation von PPL-, Nylon 6-, Reyon- und Triacetattextilgarnen als Funktion der Temperatur

200 °C variiert. Man wollte damit den Einfluß der Glasübergangstemperatur  $T_g$  untersuchen, um die Konsequenzen der Wahl von 20 °C als Standardtemperatur kennenzulernen.

Zunächst wurden dazu Messungen an PETP-Textilgarn bei verschiedenen Gesamtverlängerungen ausgeführt (siehe Abbildung 4). Charakteristisch ist die große Änderung der bleibenden Deformation bei etwa 75 °C. Anschließend wurde die bleibende Deformation von PPL-, Nylon 6-, Viskosereyon- und Triacetatgarnen bestimmt; dabei war die Gesamtverlängerung so eingestellt, daß die Garne bei 20 °C und 15 % Luftfeuchtigkeit eine bleibende Deformation von etwa 5 % aufwiesen.

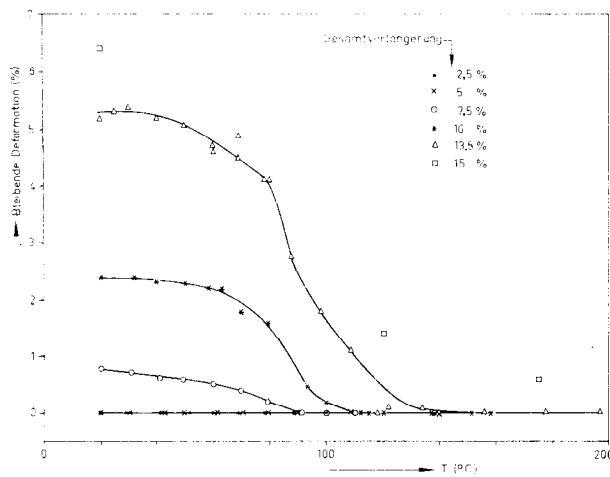


Abb. 4: Die bleibende Deformation von PETP-Textilgarn als Funktion der Temperatur

Abbildung 5 zeigt, daß die bleibende Deformation des PPL-Garnes zunächst abnimmt, bei 60 °C ein Minimum erreicht und danach wieder zunimmt. Dies wird durch eine Änderung der kristallinen Struktur<sup>3</sup> verursacht. Das Nylon 6-Garn zeigt bei etwa 40 °C eine charakteristische Abnahme der bleibenden Deformation. Bei etwa 100 °C nimmt die bleibende Deformation wieder zu; ebenso wie bei PPL hängt diese Zunahme mit Änderungen der kristallinen Struktur zusammen<sup>3</sup>. Das Reyongarn zeigt bei Temperaturen über 180 °C eine leicht abnehmende bleibende Deformation,

während das Triacetatgarn über 150 °C eine starke Abnahme der bleibenden Deformation aufweist.

Im allgemeinen kann man sagen, daß Garne aus Nylon 6, aus PETP oder aus Triacetat bei etwa 40, 80 bzw. 150 °C eine charakteristische Verringerung der bleibenden Deformation aufweisen. Da diese Temperaturen ungefähr mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zusammenfallen, darf geschlossen werden, daß die bleibende Deformation bei  $T_g$  sehr stark abnimmt. PPL- und Reyongarne zeigen diese charakteristische Abnahme nicht, weil ihre  $T_g$  unter 0 ° und über 200 °C liegen.

Bei Messungen bei 20 °C muß man also zwei Gruppen von Garnen unterscheiden, nämlich solche, deren  $T_g$  über 20 °C und solche, deren  $T_g$  unter 20 °C liegt.

**d) Relative Luftfeuchtigkeit**

Um die Konsequenzen der Wahl von 20 °C und 65 % rel. F. für die bleibende Deformation zu ermitteln, wurden Messungen an PPL, PETP, Triacetat, Nylon 6 und Viskosereyon bei 20 °C durchgeführt (Tabelle 1). Diese Garne absorbieren bei 20 °C und 65 % rel. F. 0,23, 0,4, 3,2, 4,3 bzw. etwa 12 % Wasser. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die relative Feuchtigkeit nur bei Nylon 6, das viel Wasser aufnimmt, eine Rolle spielt. Das hängt sicher mit der Abnahme der Glasübergangstemperatur durch die absorbierte Wassermenge zusammen; für trockenes Nylon 6 liegt die  $T_g$  bei etwa 50 °C. Bei Reyon hat nur die Sättigung mit Wasser einen starken Einfluß: die  $T_g$  wird bei relativen Feuchtigkeiten über 80 % oder bei Sättigung mit Wasser überschritten und deswegen ist die Erholung vollständig.

Es darf geschlossen werden, daß die als Standard gewählte relative Feuchtigkeit von 65 % zu keinen großen Schwierigkeiten führt.

**4. Der Einfluß der molekularen Ordnung**

In allen Chemiefasern werden die langen Kettenmoleküle während des Spinnens oder während eines speziellen Streckverfahrens nach dem Spinnen mehr oder

**Tabelle 1: Die bleibende Deformation (in %) als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit bei verschiedenen Gesamtverlängerungen**

Klima	Proben mit Gesamtverlängerung											
	PPL-exp. Garn		PETP-Textilgarn		Triacetat-Textilgarn			Nylon 6-Textilgarn			Reyon-Textilgarn	
	20 %	30 %	10 %	15 %	10 %	15 %	20 %	10 %	15 %	20 %	5 %	10 %
20° C, 15 % r. F.	0,5	5,6	2,5	6,6	4,8	9,7	14,2	0,2	2,2	5,5	1,6	5,3
20° C, 50 % r. F.	0,7	5,7	2,3	6,3	4,9	9,7	14,4	0,1	1	3,8	1,8	5,6
20° C, 60 % r. F.	0,9	5,9	2,3	6,4	5	9,9	14,6	0,1	0,7	3,4	1,9	5,4
20° C, 65 % r. F.	0,9	5,6	2,2	6,2	5,1	9,9	14,7	0,1	0,4	3	1,9	5,4
20° C, 75 % r. F.	1	5,3	2,2	6,3	5,2	10	14,7	0,1	0,6	3,1	1,9	5,6
20° C, 80 % r. F.	1	5,9	2,2	6,2	5,2	10,1	14,6	0,1	0,6	3	1,9	5,4
20° C, wasser-gesättigt	0,9	6,5	2,3	6,3	5,4	10,1		0,1	0,5	2,9	0	0

weniger geordnet. Die wichtigsten Parameter für diese Ordnung sind die Kristallinität und die mittlere Orientierung. Für einen Vergleich von Proben verschiedener Materialien ist es notwendig, über den Einfluß der Ordnung während des Spinnens und des Verstreckens informiert zu sein. Darum wurden zwei Streckreihen untersucht, und zwar eine PETP-Reihe und eine Reihe PETP-Nylon-6-Multifibrillargarne (Mischverhältnis 50 : 50).

Die bleibende Deformation der PETP-Streckreihe ist in Abbildung 6 gegeben; die Gesamtverlängerung wurde von 2 bis 50 % variiert. Die Abbildung zeigt deutlich, daß die bleibende Deformation bei zunehmendem Streckverhältnis abnimmt. Diese Abnahme ist bei Streckverhältnissen zwischen 2,7 und 3,1 erheblich größer als bei Streckverhältnissen zwischen 3,5 und 4,5; auch die Änderung bei Streckverhältnissen zwischen 3,1 und 3,5 ist kleiner als die zwischen 2,7 und 3,1.

Die molekulare Ordnung dieser Garne wurde durch Kristallinitätsmessungen sowie durch Bestimmung der mittleren Orientierung und der kristallinen Orientierung untersucht. Durch Dichte- und Infrarotabsorptionsmessungen sowie durch Röntgenanalyse wurde festgestellt, daß das Grundgarn als nichtkristallisiert betrachtet werden darf. Das Garn mit einem Streckverhältnis 2,77 ist schon kristallin. Die Gesamtkristallinität der verstreckten Garne wird immer größer, die Kristallinitätsunterschiede zwischen den Garnen nehmen jedoch mit zunehmendem Streckverhältnis ab. Diese Annahme wird durch die aus der Dichte berechneten Kristallinitäten bestätigt; für die verstreckten Garne (Streckverhältnisse 2,77, 3,08, 3,56, 4,09 und 4,49) wurden Werte von 22, 37, 40, 41 bzw. 43 %, für das Grundgarn ein Wert von 3 % berechnet.

Die kristalline Orientierung wurde mittels Röntgendiffraktion untersucht, wobei nur geringfügige Unterschiede zwischen den verstreckten Garnen gefunden wurden; sie hatten alle eine stark orientierte Kristallisation. Die mittlere Orientierung wurde durch Doppelbrechungs- und Schallmessungen bestimmt; sie nimmt durch die Verstreckung stark zu.

Bei den verstreckten Garnen ist bis zu einem Streckverhältnis von 3,56 die Zunahme der mittleren Orientierung dem Streckverhältnis proportional. Bei höher verstreckten Garnen nimmt der Einfluß des Streckverhältnisses auf die mittlere Orientierung ab. Diese

Orientierung kann durch die Doppelbrechung charakterisiert werden. Beim Grundgarn ist sie 0,0068 und bei den verstreckten Garnen 0,1061, 0,1126, 0,1288, 0,1368 bzw. 0,1420.

Der erhebliche Unterschied hinsichtlich der bleibenden Deformation von Garnen mit Streckverhältnissen von 2,77 und 3,08 im Vergleich zu jenen von anderen verstreckten Garnen muß mit den Unterschieden in ihrer molekularen Ordnung zusammenhängen. Diese Differenzen gelangen am stärksten in der Kristallinität zum Ausdruck. Die Kristallinität nimmt bei Streckverhältnissen unter 3,1 stark zu; über 3,1 ist die Zunahme viel

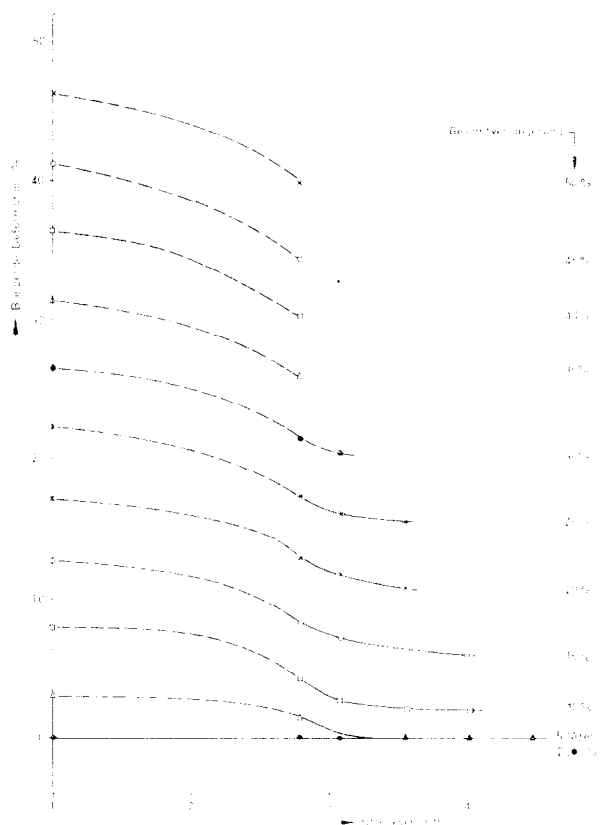


Abb. 6: Die bleibende Deformation der PETP-Streckreihe bei Gesamtverlängerungen zwischen 2 und 50 %

geringer. Die mittlere Orientierung der verstreckten Garne wird bei Streckverhältnissen bis 3,5 dagegen praktisch proportional zum Streckverhältnis größer; erst bei höheren Streckverhältnissen ist diese Steigerung spürbar kleiner.

Vollständigkeitshalber kann erwähnt werden, daß die Garne dieser Streckreihe nicht extrem kristallin sind. In der Literatur werden für PETP-Garne Werte bis 60% erwähnt<sup>1</sup>. In Anbetracht der verhältnismäßig hohen bleibenden Deformation hochkristalliner Fasern, wie PPL-, Polypropylen-(PP) und Polyäthylen-(PE) Fasern, die in diesem Vortrag noch zu besprechen sein werden und die alle eine  $T_g$  unter  $-10^\circ\text{C}$  haben, ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß bei immer größerer Kristallinität das stärker kristallisierte Garn immer die niedrigste bleibende Deformation aufweisen wird. Viele und kleine kristalline Bereiche könnten dann die Erholung verhindern. Während die Kristallite selbst sich nur bei relativ kleinen Deformationen elastisch verhalten, treten bei größeren Deformationen mehrere plastische Effekte auf<sup>2</sup>.

Die Resultate der an den multifibrillären PETP-Nylon-6-Garnen der zweiten Streckreihe gemessenen bleibenden Deformation sind in Abbildung 7 wiedergegeben. Diese Resultate entsprechen innerhalb des beobachteten Bereichs den Messungen an der PETP-Streckreihe. Der Einfluß des Streckverhältnisses auf diese wie Textilgarne verstreckten Proben ist besonders gering; die bleibende Deformation nimmt bei zunehmendem Streckverhältnis nur langsam ab.

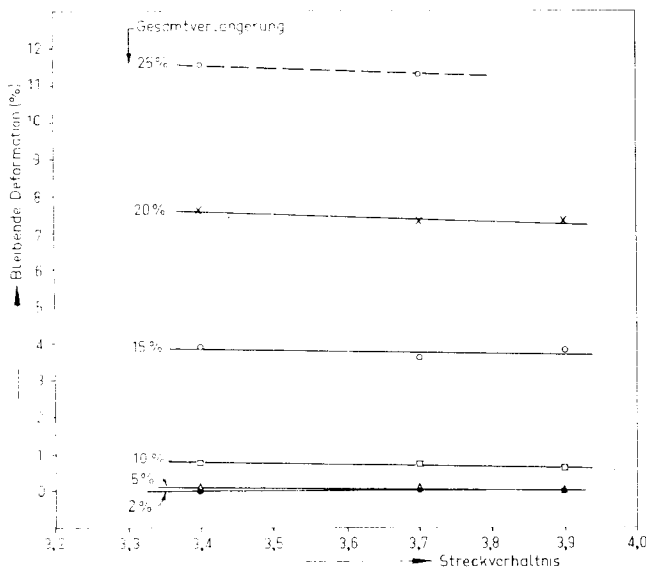


Abb. 7: Die bleibende Deformation der PETP-Nylon-6-multifibrillären Streckreihe bei Gesamtverlängerungen von 2 bis 25%

Auch in Garnen aus anderen Polymeren wurden nur geringe Unterschiede an bleibender Deformation zwischen verschiedenartig verstreckten Proben gefunden. Beispiele sind das PP-Textilgarn, das experimentelle PP-Teppichgarn sowie Nylon 66-Textil- und Reifengarn. Bei PETP und Reyon sind die Unterschiede an bleibender Deformation zwischen Reifengarn und Textilgarn größer als bei Nylon 66. Deutlich kommt bei diesen Proben aber zum Ausdruck, daß die Garne

mit dem höchsten Streckverhältnis, die Reifengarne, die niedrigste bleibende Deformation besitzen. Daß der Einfluß des Streckprozesses bei optimal verstreckten Garnen nicht groß ist, zeigt auch ein Vergleich der bleibenden Deformation von Nylon 6-Textil- und -Reifengarn mit Nylon 66-Textilgarn. Die Unterschiede zwischen den beiden Nylon 6-Garnen sind geringer als die zwischen Nylon 6- und Nylon 66-Textilgarnen (Tabelle 2).

Die wichtigste Folgerung aus diesen Untersuchungen ist, daß bei textilen, technischen oder experimentellen Garnen aus ein und demselben Polymeren, die unter optimalen Bedingungen verstreckt worden sind, der Einfluß des Streckprozesses und des Streckverhältnisses auf die bleibende Deformation gering ist.

5. Der Einfluß der chemischen Struktur auf die bleibende Deformation

Um einen Einblick hinsichtlich des Einflusses der chemischen Struktur eines Polymeren auf die bleibende Deformation zu gewinnen, wurden Messungen an Fasern und Garnen aus verschiedenartigen Polymeren bei  $20^\circ\text{C}$  und 65% r. F. durchgeführt. Außer kommerziellen Garnen wurden auch experimentelle Garne untersucht. Letztere wurden so gesponnen und verstreckt, daß sie den wichtigsten Anforderungen, die an technische oder an textile Garne gestellt werden, entsprechen. Weil die bleibende Deformation oberhalb der Glasübergangstemperatur stark abnimmt, wurden die Proben zur Untersuchung des Verhältnisses zwischen bleibender Deformation und chemischer Struktur in zwei Gruppen geteilt. Die Polymeren mit einer  $T_g$  von mehr als  $20^\circ\text{C}$ , das heißt, diejenigen Fasern und Garne, deren nichtkristallines Material sich bei den Messungen im Glaszustand befindet, werden zuerst besprochen, die Polymeren mit einer  $T_g$  niedriger als  $20^\circ\text{C}$  folgen nach.

Eine Übersicht über die chemische Struktur der untersuchten Proben ist in Tabelle 3 gegeben.

a) Polymere mit einer Glasübergangstemperatur über  $20^\circ\text{C}$

In Tabelle 2 ist die bleibende Deformation in Abhängigkeit von der Gesamtverlängerung gegeben. Bei der graphischen Auswertung der Meßresultate zeigt sich, daß die bleibende Deformation nach einer anfänglich nur langsamen Steigerung zur Gesamtverlängerung oft proportional zunimmt (siehe Abbildungen 8 und 9).

Diese Proportionalität wird durch den Neigungswinkel  $\gamma$  des geraden Teils der Kurve charakterisiert. In der letzten Spalte der Tabelle ist wo möglich der Tangens dieses Neigungswinkels gegeben. Werte, die sich schwer bestimmen ließen, sind in Klammer angeführt. Deutlich ist, daß die Unterschiede in der endgültigen Zunahme der bleibenden Deformation als Funktion der Gesamtverlängerung nur gering sind. Nahezu alle Werte von  $\text{tg } \gamma$  liegen zwischen 0,60 und 0,80; Ausnahmen sind die für Wolle, Nylon 6. T und Acetat- und Triacetatreyon.

Es darf also gefolgert werden, daß bei Fasern und Garnen, die deutlich eine bleibende Deformation zeigen, diese Deformation als Funktion der Gesamtverlängerung jeweils in vergleichbarem Maße zunimmt. Dieses Phänomen ist bei der Rangordnung der Fasern und Garne in der Tabelle berücksichtigt worden. Da die

**Tabelle 2: Bleibende Deformation (in %) und Neigungswinkel der Kurve der bleibenden Deformation von Fasern und Garnen mit einer Glasübergangstemperatur über 20 °C**

Polymertyp	Garnsorte	Gesamtverlängerung									tg $\gamma$
		2 %	5 %	7,5 %	10 %	15 %	17,5 %	20 %	25 %	30 %	
Nylon 4	experimentelles Garn	0	0		0	0,1		1,5	4,8	8,5	0,70
Nylon 6	Textilgarn	0	0		0,1	0,4		3	6,4	10,1	0,75
Nylon 6	Reifengarn	0	0,1		0,2	1,2		3,7			0,60
Nylon 6.6	Textilgarn	0,1	0,1		0,3	1,6		4,4	8	12,3	0,75
PU	experimentelles Garn	0	0,2		0,3	1,6					
Nylon 6.6	Reifengarn	0,1	0,2		0,5	1,7					
MXD 6 (75 %) - PXD 6 (25 %)	experimentelles Textilgarn	0	0		0,1	2,3	3,7				(0,65)
Randomcopolymeres											
PPO®	experimentelles Textilgarn	0	0		0,4	2,2		5,3			(0,70)
PPO®-PS	experimentelles Garn	0	0		0,2	2,9		5,9			0,65
Polymergemisch											
Nylon 11	experimentelles Garn	0	0		0,2	2,9		6,9	11	15,2	0,80
Nylon 6.6 - Nylon 6.1	Reifengarn	0,1	0,1		0,6						
Blockcopolymeres											
PPPO	experimentelles Garn	0	0,1	0,5	1						
PETP	Reifengarn	0	0,3		1,3						
Wolle	Faser	0,3	0,7		1,9	3,6					(0,40)
PACM 9	experimentelles Textilgarn	0	0		1,1	4,5					(0,70)
Nylon 6.T	experimentelles Textilgarn	0	0,5		2	4,8		8,5	14,2		0,90
PMFI	technisches Garn	0	0,4		2,1	5					(0,60)
VICARA®	Kabel	0	0,7		3,1	6,2		9,5	12,2		0,65
PETP	Textilgarn	0	0		2,4	6,4					0,70
PVC	Textilgarn	0	0,5		3,6	6,8		8,8	11,5		0,65
PAN	Textilgarn	0	0,9		4	7,3		10,6			0,65
PVAL	Reifengarn	0,1	1,2		3,8						(0,65)
Reyon	Reifengarn	0,1	1,1	2,3	3,9						(0,65)
Naturseide	Textilgarn	0	1		3,9						(0,65)
Polysulfon	experimentelles Garn		1,5		4,8	8,9		12,3		20,3	0,75
Reyon	Textilgarn	0,1	1,9	3,4	5,5	9		13,1			0,75
ARDIL®	Kabel	0,2	1,8		5,2	9,3		12,7	16,7		0,75
Acetat	Textilgarn	0	0,5		4,6	9,5		14,2	18,3		0,95
Triacetat	Textilgarn	0	0,8		5,2	9,8		14,6	19,4		0,95
Kupferreyon	Textilgarn	0,4	2		5,6						(0,75)
Baumwolle	Faser	0,6	2	4,1							(0,75)

meisten Proben bei einer Gesamtverlängerung von 15 % eine bleibende Deformation zeigen, die dem proportionalen Verhältnis zwischen Dehnung und bleibender Deformation entspricht, ist bei der Bestimmung der Reihenfolge so viel wie möglich die Größe der bleibenden Deformation bei einer Verlängerung von etwa 15 % berücksichtigt worden.

Wie schon nachgewiesen wurde, ist der Einfluß des Streckverfahrens sowie des Streckverhältnisses auf die bleibende Deformation von optimal verstreckten experimentellen, textilen oder technischen Garnen gering. In der Rangordnung der Proben in Tabelle 2 muß also der Einfluß der chemischen Struktur zum Ausdruck kommen. Für eine Betrachtung des Einflusses

der Struktur der betreffenden Polymeren kann von der Rangordnung der zunehmenden bleibenden Deformation ausgegangen werden; andererseits kann diese Betrachtung aber auch auf die Rangordnung der abnehmenden Erholung nach der Deformation gegründet werden. Das ist im wesentlichen dasselbe.

Unter der Erholung nach der Deformation wird in diesem Fall die spontane elastische Erholung plus der verzögerten elastischen Erholung während einer Erholungszeit von fünf Minuten verstanden. Die Erholung nach der Deformation wird dadurch verursacht, daß die molekularen Ketten, die in einen mehr verstreckten Zustand gebracht worden sind, in den günstigen Anfangszustand, in dem sie eine größere Anzahl

Tabelle 3: Übersicht über die chemische Struktur der untersuchten Proben

BEZEICHNUNG	POLYMERTYP	CHEMISCHE STRUKTUR
Nylon 4	Poly(4-amino-butylamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Nylon 6	Polycaprolactam	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Nylon 11	Poly(11-amino-undecanamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Nylon 6.6	Poly(hexamethylenadipamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Nylon 6.1	Poly(hexamethylenisophthalamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Nylon 6.T	Poly(hexamethylen-terephthalamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
PACM 9	Poly(bis-4-aminocyclohexylmethan-azelamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{N}-\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_n$
PMFI	Poly(metaphenylenisophthalamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
MXD 6	Poly(meta-xylylenadipamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
PXD 6	Poly(para-xylylenadipamid)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
PPL	Polypivalolacton	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
PETP	Polyäthylenterephthalat	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
PBEOTP	Poly[(bisäthylenoxi)-terephthalat]	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
PDMCTP	Poly(1,4-dimethylencyclohexan)terephthalat	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad    \quad    \\ -\text{CH}_2-\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_n$
PS	Polystyren	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
PAN	Polyacrylnitril	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$
PVC	Polyvinylchlorid	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
PVAL	Polyvinylalkohol	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$

Konformationen einnehmen können, zurück wollen<sup>6</sup>. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs hängt mit der Kettenflexibilität zusammen. Diese wird durch den

Bau der Hauptkette, durch die Anwesenheit von Seitengruppen und durch die intermolekulare Wechselwirkung bestimmt. Diese Betrachtungen beziehen sich



Tabelle 3 (Fortsetzung)

PE	Polyäthylen	$\left[ -\text{CH}_2- \right]_n$
PP	Polypropylen	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}- \right]_n$
PPG <sup>®</sup>	Poly(2,6-dimethyl-para-phenylenoxid)	$\left[ -\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{O}- \right]_n$
PPPO	Poly(2,6-diphenyl-para-phenylenoxid)	$\left[ -\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}- \right]_n$
Polysulfon		$\left[ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right]_n$
PU	Poly(nonamethylen-harnstoff)	$\left[ -\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_9- \right]_n$
PUR(ester)	Polyurethan auf Polyesterbasis	$\text{H} \left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C} \right]_n -(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ polymerisiert mit $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ und $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (mit $\text{CH}_3$ an den 2,6-Positionen)
PUR(äther)	Polyurethan auf Polyätherbasis	$\text{H} \left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right]_n \text{OH}$ polymerisiert mit $\text{NH}_2-\text{NH}_2$ und $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Baumwolle	natürliche Zellulose	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$
Viskoseroyon und Kupferreyon	regenerierte Zellulose	
Acetat	-----> modifizierte Zellulose	wovon weniger als 92% der OH-Gruppen durch Azetylgruppen ( $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$ ) ersetzt worden sind; wovon
Triacetat	----->	92% oder mehr der OH-Gruppen azetyliert worden sind.
Wolle -----> Seide ----->	$\alpha$ - und $\beta$ -Keratin } natürliches Protein Fibroin }	$\left[ -\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}- \right]_n$ etwa 20 verschiedene Seitengruppen (R) sind bekannt
VICARA <sup>®</sup> --> ARDIL <sup>®</sup> -->	Zein (Mais) } regeneriertes Protein Erdnussprotein }	

allerdings nur auf jenen Teil der bleibenden Deformation, in der der quasispermanente Charakter zum Ausdruck kommt.

Hauptketten, in denen C-C-C, C-N-C und besonders C-O-C-Glieder vorkommen, sind sehr flexibel; eine erhebliche Erstarrung dieser Kette wird durch Ring-

strukturen, wie Benzenringe oder Glukoseringe, verursacht<sup>6</sup>. Gruppen, die permanente Dipole besitzen, können einen Extrabeitrag zur intermolekularen Wechselwirkung liefern. Permanente Dipole werden zum Beispiel vom Cl-Atom, der OH- oder der CN-Gruppe gebildet. Eine wichtige sekundäre Bindung ist die Wasserstoffbrücke: ein H-Atom, das zum Beispiel an ein C- oder an ein N-Atom gebunden ist, kann sich gleichzeitig an ein benachbartes N- oder O-Atom binden. So entstehen starke Bindungen zwischen den Ketten, die auf Bindungstypen, wie N-H---O, N-H---N, O-H---O und C-H---N<sup>7</sup>, beruhen. Seitengruppen an der Hauptkette verursachen eine Erstarrung, indem sie die Rotationsmöglichkeiten innerhalb der Hauptkette und somit die Flexibilität der Kette beschränken. Durch sterische Hinderung und einen eventuellen polaren Charakter können sie zu gleicher Zeit die intermolekulare Wechselwirkung vergrößern.

Auf Grund der vorgenannten Betrachtungen ist es möglich, die Polymeren einer bestimmten Probe zufolge abnehmender Erholung nach der Deformation bzw. zunehmender bleibender Deformation, in vier Gruppen aufzugliedern:

1. Polymere mit flexiblen Ketten, ohne große Seitengruppen, aber mit der Möglichkeit, Wasserstoffbrücken an der Hauptkette zu bilden;
2. Polymere mit Ringstrukturen in den Ketten, ohne Seitengruppen, aber eventuell mit der Möglichkeit, Wasserstoffbrücken an der Hauptkette zu bilden;
3. Polymere mit flexiblen aliphatischen Hauptketten und stark polaren Seitengruppen;
4. Polymere mit Ringstrukturen in der Hauptkette, mit Seitengruppen und starker intermolekularer Wechselwirkung.

Zur ersten Gruppe gehören aliphatische Polyamide (Nylon 4, Nylon 6, Nylon 6.6 und Nylon 11) sowie Polyharnstoff; zur zweiten Gruppe zählen PETP, PACM 9, Nylon 6T und PMFI. Beispiele aus der dritten Gruppe sind PVC, PAN und PVAL. Zur vierten gehören etwa Polysulfon und natürliche, regenerierte und modifizierte Zellulose.

Die beiden Polyamide, das MXD 6-PXD 6-Random-Copolymere und das Nylon 6.6-Nylon 6.I-Blockcopolymer bilden durch ihren partiell aliphatischen, partiell aromatischen Charakter einen Übergang von der ersten zur zweiten Gruppe. Die natürlichen und die regenerierten Proteinfasern haben eine Hauptkette ohne Ringstrukturen, aber mit vielen wasserstoffbrückenbildenden NH-CO-Gruppen, und etwa 20 verschiedenen Seitengruppen. Diese Seitengruppen können sehr kompliziert sein und Wasserstoffbrücken, Salzbrücken und Cystinbrücken bilden<sup>4</sup>. Die Proteinmoleküle sind also einer starken sterischen Hinderung ausgesetzt und müssen deshalb eine ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkung zeigen. Es läßt sich aber erwarten, daß sie eine bedeutende bleibende Deformation besitzen werden. Die bleibende Deformation von Naturseide bzw. von ARDIL<sup>®</sup> ist denn auch mit der bleibenden Deformation der Polymeren aus der dritten Gruppe vergleichbar. Wolle erholt sich viel besser von den auferlegten Verlängerungen als die anderen Proteinfasern. Das wird durch deren Zusammensetzung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Keratin verursacht, die ein Bikomponentensystem bilden. Bei Dehnung ändert sich das spiralförmige  $\alpha$ -Keratin in ein

gestrecktes  $\beta$ -Keratin, während bei Aufhebung der Verlängerung das Material wieder zu seiner  $\alpha$ -Form zurückkehrt<sup>4,5</sup>. Dieser Übergang vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Keratin und umgekehrt gibt der Wollfaser einen besonders elastischen Charakter und eine Erholbarkeit nach Verlängerung, die im Vergleich zu den anderen Proteinfasern sehr gut ist.

Neben Wollgarnen sind die PPO<sup>®</sup>- und die PPPO-Garne sowie die PPO<sup>®</sup>-PS-Mischpolymergarne die einzigen, deren bleibende Deformation nicht mit der gegebenen Einteilung übereinstimmt. In Anbetracht der Anwesenheit von Benzolringen in und von Seitengruppen (Benzolringe und CH<sub>3</sub>-Gruppen) an der Hauptkette sollte die bleibende Deformation dieser Garne mindestens so groß sein wie die der Garne aus der zweiten Gruppe; sie ist aber kleiner. Auch der Elastizitätsmodul dieser Garne liegt unter dem erwarteten Wert. Die Molekülketten dieser Polyphenylenoxidgarne sind offenbar beweglicher als dies auf Grund der Benzolringe in und von den Seitengruppen an der Kette anzunehmen wäre.

Dieses abweichende Verhalten wird jedoch nicht durch die große Flexibilität der C-O-C-Bindung, die die kettenerstarrende Wirkung von Benzolringen und Seitengruppen nur teilweise kompensiert, sondern durch die besondere Form des Rotationspotentials um die C-O-Bindung bei Polyphenylenoxiden verursacht. Bei Dehnung werden mehr gestreckte (trans) Kettenpositionen auftreten; diese wirken sich bei den betreffenden Polymeren durch sterische Hinderung (d. h. durch Wechselwirkung mit Seitengruppen derselben Kette) energetisch ungünstig aus. Nach Aufhebung der Deformation werden die Kettensegmente darum sogleich versuchen, in den Ausgangszustand zurückzukehren. Dieser Mechanismus wird die Retraction bei den PPO-Garnen stark fördern und deshalb die Ursache für eine relativ geringe bleibende Deformation sein.

#### b) Polymere mit einer Glasübergangstemperatur unter 20 °C

Das Verhältnis zwischen der chemischen Struktur der untersuchten Produkte dieser Klasse und der bleibenden Deformation ist hier viel weniger deutlich ausgeprägt als bei den Fasern und Garnen der vorigen Klasse. Daß diese Produkte eine Glasübergangstemperatur unter 20 °C besitzen, wird zwar durch ihre chemische Struktur bedingt, die bleibende Deformation wird aber bei Polymeren dieser Klasse in starkem Maße durch die molekulare Ordnung beeinflusst.

Die Meßresultate sind in Tabelle 4 erwähnt. Die beiden Elastomergarne haben die niedrigste bleibende Deformation. Das Polyurethanäthergarn hat eine T<sub>g</sub> bei -68 °C und das Polyurethanestergarn eine solche bei -33 °C. Wie aus der Bezeichnung schon hervorgeht, haben diese Materialien eine kautschukartige Elastizität, die die besonders geringe bleibende Deformation der Polyurethangarne bewirkt. Bei großen Verlängerungen nimmt die bleibende Deformation zu.

Die Glasübergangstemperaturen der anderen Garne sind: von PE -123 °C, von PP -13 °C und von PPL -15 °C. Auch diese Garne sollten bei 20 °C einen kautschukartigen Charakter haben und also eine sehr niedrig bleibende Deformation aufweisen. Ein Vergleich der bleibenden Deformation dieser Garne mit der bleibenden Deformation

Tabelle 4: Die bleibende Deformation (in %) von Garnen aus Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter 20° C

Polymertyp	Garnsorte	Gesamtverlängerung										
		2 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	50 %	75 %	100 %
PUR (ester)	Elastomergarn	0	0	0	0	0	0	0,1		0,3	0,4	0,6
PUR (äther)	Elastomergarn	0	0	0	0	0	0	0,2		0,3	0,5	0,8
PPL	experimentelles Textilgarn	0	0	0	0	0,2	1,4	4,8	8			
PP	experimentelles Teppichgarn	0	0	0,5	2,1	4,3						
PP	Textilgarn	0	0	0,8	2,3	4,6	7,9	11,5				
PE	experimentelles Garn (Ziegler-PE)	0,2	0,5	1,6	4							

der Produkte aus der ersten Klasse (Tab. 2) zeigt aber, daß sie nicht extrem niedrig ist; sicher nicht bei den PE- und PP-Garnen, was auf die Kristallinität dieser Garne zurückzuführen ist.

Die experimentellen Garne (PPL und PE) sind ebenso wie das PP-Textilgarn beim Spinnen und Verstrecken so optimiert worden, daß sie den meisten Anforderungen an Textilgarne entsprechen. Das wird nur durch eine sehr hohe Kristallinität ermöglicht, wodurch die Deformation selbst bei kleinen Verlängerungen der Garne nicht auf das nichtkristalline Material beschränkt bleibt.

Die Kristallinität dieser Garne war tatsächlich sehr hoch: Für das PE-Garn wurden aus der Dichte etwa 83 % berechnet, während für das PPL-Garn ein Vergleich auf Basis von Faserdiagrammen eine Kristallinität von 70 bis 80 % ergab; für PP wurde mit Hilfe der Dichte ein Anteil von 68 % berechnet<sup>3</sup>. Bei Dehnung werden in diesen extrem kristallinen Garnen schon bald Deformationen in den Kristalliten auftreten. Diese sind aber nur bei relativ kleinen Deformationen elastisch; bei größeren treten plastische Effekte auf, welche bleibende Deformation verursachen. Dadurch zeigen die PE-, PP- und PPL-Garne eine viel größere bleibende Deformation als die Polyurethangarne, die zwar zur selben Klasse gehören, aber praktisch amorph sind und durch ihren Aufbau aus kleinen

kristallinen Konglomeraten, welche die Kette zusammenbinden, eben eine Struktur besitzen, die für eine gute Erholung nach Deformation sehr günstig ist.

### 6. Der Einfluß von Sonderbehandlungen während der Erholungszeit

Wie schon bei der Besprechung des Einflusses der Erholungszeit erwähnt wurde, weist die bleibende Deformation eine Zeitabhängigkeit auf. Es handelt sich dabei eigentlich um eine quasipermanente Deformation. Mit dem Zweck, den Einfluß eventueller Veränderungen der Umgebungsverhältnisse und von Sonderbehandlungen während der Erholungszeit zu untersuchen, wurden die in Tabelle 5 erwähnten Experimente durchgeführt.

Die Resultate waren wie folgt:

1. Eine Befeuchtung verringert die bleibende Deformation hygroskopischer Materialien (Wolle, Reyon) erheblich. Bei Nylon 6 ist der Effekt weniger groß, während die Retraction hydrophober Garne (PETP, PPL) durch Befeuchtung nicht beeinflusst wird.
2. Eine Heißluftbehandlung (bei 100° C) beschleunigt die Retraction von PPL, PETP, Wolle und Nylon 6 sehr stark. Die bleibende Deformation von Reyon wird davon viel weniger beeinträchtigt, weil die T<sub>g</sub> über 200° C liegt.

Tabelle 5: Der Einfluß von Nachbehandlungen während der Erholungszeit auf die bleibende Deformation

Garnproben	Gesamtverlängerung	Bleibende Deformation					
		Bleibende Deformation bei 20° C, 65 % r. F.; Erholungszeit 5 min	Befeuchtet: 1 min; getrocknet mit Luft: 1 min 50° C, 1 min 20° C, 65 % r. F. Retraction während 5 min	Befeuchtet: 1 min; getrocknet mit Luft von 20° C und 65 % r. F.; Retraction während 5 min	Ständig befeuchtet während der Erholungszeit (5 min)	Behandelt mit Luft: 1 min 50° C, 1 min 20° C, 65 % r. F.; Retraction während 5 min	Behandelt mit Heißluft von 100° C während 1 min; Retraction: 5 min
PPL-exp. Garn	31 %	6	1	6	6,1	1	0
Nylon 6-Textilgarn	25 %	6,2	1,1	3,3	3,4	3,9	0,8
Wolle	20 %	6	0,4	0,4	0,3	3,3	0,3
PETP-Textilgarn	15 %	6,3	4,5	6,1	6,1	4,7	0,1
Reyon-Textilgarn	11 %	6,1	1,1	1,5	3,4	5,2	4,4

3. Nach einer erheblichen zeitweiligen Verlängerung wird die Retraction von Fasern und Garnen aus thermoplastischen Polymeren durch Erwärmung und die von hydroplastischen Fasern und Garnen durch Befeuchtung beschleunigt.

**7. Der Einfluß von normalen thermischen Nachbehandlungen**

Die bisher besprochenen Messungen sind alle an nicht nachbehandelten Garnen ausgeführt worden. Vollständigkeitshalber und besonders, weil nur die physikalischen Eigenschaften der Garne in thermisch-mechanisch nachbehandeltem Zustand das Verhalten von Geweben und Strickwaren im Gebrauch bestimmen, wurde eine Reihe textiler Garne (u. zw. Nylon 6, PETP und Reyon) unter praktischen Bedingungen nachbehandelt. Diese Bedingungen werden in Tabelle 6 erwähnt; die Meßergebnisse werden in den Abbildungen 8, 9 und 10 gezeigt.

**Tabelle 6: Die Spezifikation der Nachbehandlungen**

A	B	C	D
50° C, 30 min in Wasser; 7,5 mg/dtex	A + Behandlung in Heißluft	100° C, 30 min in Wasser; spannungslos	1 min in Heißluft; 1 mg/dtex
	PETP 170° C, 30 sec, 2% Schrumpf		PETP 170° C
	Nylon 6 190° C, 20 sec, 2% Schrumpf		Nylon 6 190° C

Wie man sieht, hat Verfahren A (50° C, 30 min in Wasser, 7,5 mg/dtex) nur bei Nylon 6-Garn einen erheblichen Einfluß auf das Kraft-Dehnungsverhalten (Abbildung 8). Bei PETP und Nylon 6 bewirkte eine anschlie-

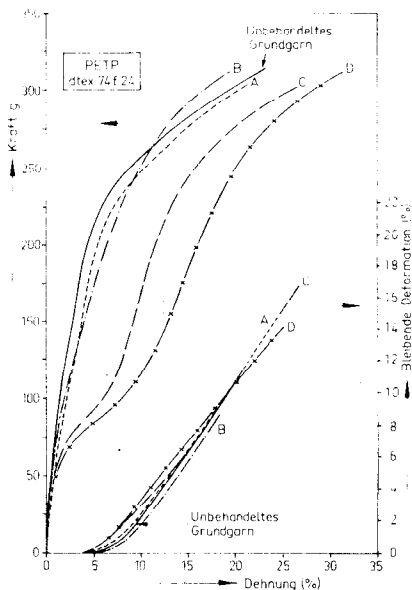


Abb. 8: Der Einfluß thermischer Nachbehandlungen auf das Kraft-Dehnungsverhalten sowie auf die bleibende Deformation von PETP-Textilgarn

ßende Heißluftbehandlung bei 170 bzw 190° C noch kaum eine Änderung des Kraft-Dehnungsverhaltens. Die Form der Kraft-Dehnungskurven nach spannungsloser Schrumpfung in kochendem Wasser hat sich allerdings stark geändert, besonders bei Nylon 6. Die charakteristische Änderung der Kraft-Dehnungskurve ist bei PETP nach Verfahren D (Heißluftbehandlung bei 170° C) sogar größer als nach Schrumpfung in kochendem Wasser.

Wie die Meßresultate in Abbildung 9 zeigen, haben die Nachbehandlungen nur einen relativ geringen Einfluß auf die bleibende Deformation von PETP-Garn; nur im Dehnungsbereich zwischen 5 und 10 % zeigen die gemäß Verfahren C und D nachbehandelten Garne eine bleibende Deformation, die ein wenig höher ist als bei den anderen Garnen. Bis zu einer Verlängerung von 15 bis 20 % ist die bleibende Deformation der nachbehandelten Nylon 6-Garne (Abb. 8) größer als die des nichtbehandelten Grundgarns; bei höheren Dehnungen verschwinden diese Unterschiede, außer bei dem Garn, das in kochendem Wasser geschrumpft worden war (C). Das letztgenannte Garn zeigt endgültig eine geringere bleibende Deformation als das Grundgarn.

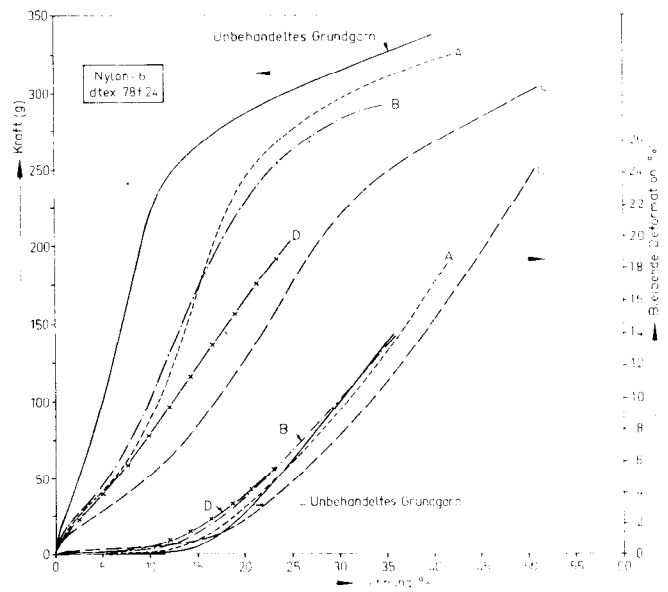


Abb. 9: Der Einfluß thermischer Nachbehandlungen auf das Kraft-Dehnungsverhalten sowie auf die bleibende Deformation von Nylon 6-Textilgarn

Bei Reyon (Abbildung 10) wird kaum ein Einfluß der Nachbehandlungen (A und C) auf die bleibende Deformation gefunden.

Daraus darf geschlossen werden, daß die Nachbehandlungen, deren Einfluß auf die Kraft-Dehnungskurven erheblich war, nur relativ kleine Änderungen in der bleibenden Deformation verursachen. Diese Resultate entsprechen den Meßergebnissen für Garne aus nachbehandelten PETP-, Nylon 6- und Reyongeweben<sup>3</sup>.

**8. Schlußbemerkungen**

Die wichtigsten Folgerungen sind:

- a) Bei 20° C zeigen Polymere mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  unter 20° C eine besonders niedrige bleibende Deformation, jedenfalls wenn sie nicht

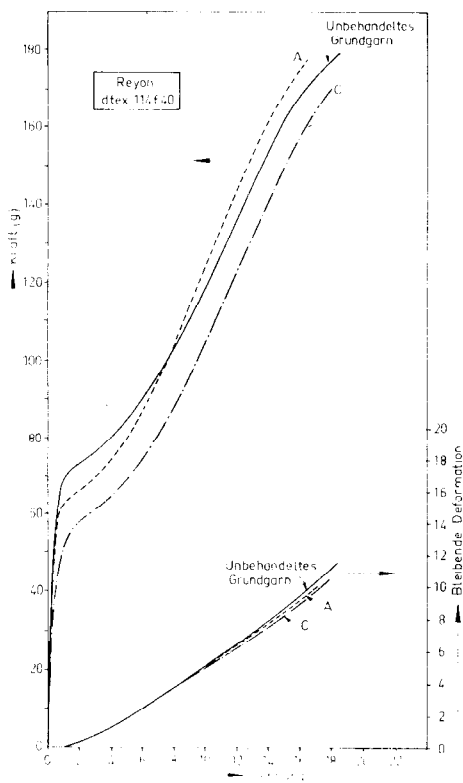


Abb. 10: Der Einfluß thermischer Nachbehandlungen auf das Kraft-Dehnungsverhalten sowie auf die bleibende Deformation von Reyon-Textilgarn

**Literatur:**

- 1) L. F. Beste, R. M. Hoffman; Text. Res. J. **20**, 441—453 (1950)
- 2) G. Susich, S. Backer; Text. Res. J. **21**, 482—509 (1951)
- 3) S. J. van der Meer: „Dynamisch-mechanische Eigenschaften und bleibende Deformation von Garnen, Korden und Geweben“; Dissertation; TH Delft, 1970
- 4) E. W. Morton, J. W. S. Hearle: “Physical Properties of Textile Fibres“; The Textile Institute, Butterworths, Manchester & London (1962)
- 5) J. W. S. Hearle, R. H. Peters: “Fibre Structure“; The Textile Institute, Butterworths, Manchester & London (1963)
- 6) T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn: “Conformation of Macromolecules“; Interscience Publishers; New York, London, Sydney (1966)
- 7) F. W. Billmeyer jr.: “Textbook of Polymer Science“; Interscience Publishers; New York — London (1964)

**Diskussion**

hochkristallin sind. Wenn die mechanischen Eigenschaften der Garne dieser Klasse durch eine sehr starke Kristallisation optimiert worden sind, sodaß sie den wichtigsten Anforderungen für normale Textilgarne entsprechen, können diese Garne bei Zimmertemperatur eine bleibende Deformation aufweisen, die ebenso groß oder noch größer ist als die von Nylon 6-Garn.

- b) Auf Garne, die optimal verstreckt worden sind und deren  $T_g$  über  $20^\circ\text{C}$  liegt, hat die molekulare Ordnung nur einen geringen Einfluß; die bleibende Deformation wird durch die chemische Struktur der Polymeren bestimmt. Auch die gebräuchlichen thermischen textilen Nachbehandlungen haben einen sehr geringen Einfluß, sodaß das Verhalten von Garnen und Fasern in Endprodukten in bezug auf die bleibende Deformation hauptsächlich durch deren chemische Struktur bestimmt wird.

Beim Entwurf einer neuen Faser durch Modifikation oder durch systematische Entwicklung — und auch bei der Wertbestimmung einer gegebenen, neuen oder modifizierten, Faser — sollten die Resultate dieser Arbeit und die von vergleichbaren Studien anderer physikalisch-chemischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Die Vernachlässigung fundamentaler physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten kann leicht zu Enttäuschungen führen; die bewußte Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten dagegen kann erhebliche Vorteile bieten.

**Albrecht:** Ich glaube, dieser Vortrag wird so manchen Polyolefinchemiker oder Polyolefinbesessenen zum Nachdenken angeregt haben, doch auch für den Einsatz dieser Fasern gewisse Überlegungen anzustellen. Würden Sie aus Polypropylen gute Bekleidungsfasern machen können, nach Ihrem Vortrag?

**van der Meer:** Da wird es bei großen Deformationen Schwierigkeiten geben, ich glaube aber nicht, daß Polypropylen schlechter abschneiden würde als Polyester.

**Albrecht:** Nicht viel schlechter?

**van der Meer:** Sicher nicht viel schlechter!

**Albrecht:** Sie meinen, daß der Textilkonstrukteur doch noch einiges retten kann?

**van der Meer:** Ja, davon bin ich überzeugt.

**Albrecht:** Sie hatten eingangs auf die Bedeutung der Luftfeuchtigkeit aufmerksam gemacht. Ist das einzig und allein eine Frage, die mit dem Glasumwandlungspunkt zusammenhängt, das heißt, daß die Luftfeuchtigkeit den Glasumwandlungspunkt beeinflusst? Oder hat es noch andere Gründe?

**van der Meer:** Nein, das ist die einzige Ursache. Wenn Sie beispielsweise die Luftfeuchtigkeit während der Erholungszeit erhöhen, dann sehen Sie, daß die Retraktion schneller wird und daß die bleibende Deformation stark erniedrigt wird. Wenn Sie beispielsweise eine Reyonfaser einklemmen, sie stark deformieren und Sie dann die Faser naß machen, dann erholt sie sich augenblicklich. Im nassen Zustand ist ein Reyongarn ein ausreichend elastisches Material. Dann ist es gequollen und der Glasumwandlungspunkt von nassem Reyon liegt unter null Grad Celsius. Das gilt natürlich auch für andere hydrophile Polymere. Sie können sagen: Es gibt Hydroplaste und Thermoplaste. Bei den Hydroplasten hat auf Grund der Wasserstoffbrücken die Feuchtigkeit einen ziemlich großen Einfluß auf die bleibende Deformation, was mit einer Verschiebung des  $T_g$  zusammen hängt.

## Welche Eigenschaften der Synthefasern werden seitens ihrer Verarbeiter und Verbraucher gefordert?

Dipl.-Ing. Bohumil Reichstädter CSc  
Forschungsinstitut für Wollindustrie, Brno, ČSSR

Bedingt durch den ständig steigenden Lebensstandard, gewinnen textile Erzeugnisse — teils aus Naturfasern, teils aus Synthefasern — immer mehr an Bedeutung.

Zum besseren Verständnis der Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Einzelfasern und den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes ist es angebracht, eine Einteilung aller Textilmaterialien in Bekleidungstextilien, Heimtextilien und Industrietextilien vorzunehmen. Für jede dieser Gruppen sind andere Eigenschaftskombinationen wesentlich, zu denen sich die Ansprüche des Verarbeiters gesellen.

Eine neue Wissenschaftsdisziplin, genannt „Textilographie“, versucht, diese Zusammenhänge aufzuklären.

With the constantly rising standard of living, textiles — both of natural fibres and of synthetic fibres — are gaining more and more importance.

For a better understanding of the relations between the properties of the individual fibres and the properties required of the end product, it is useful to divide all textile materials into home textiles, clothing textiles and industrial textiles. For each of these groups a different combination of properties is necessary, to which are added the different requirements of the manufacturers.

A new branch of science called „textilography“ is attempting to explain these correlations.

### 1. Einleitung

Der stets ansteigende Lebensstandard, den die menschliche Gesellschaft auf der ganzen Welt anstrebt, geht Hand in Hand mit höheren Ansprüchen an die Bekleidung und an den Wohnkomfort. Damit steht natürlich in gewissem Ausmaß auch die Forderung nach Weiterentwicklung von Textilerzeugnissen, die für die beiden genannten Einsatzgebiete bestimmt sind, in Zusammenhang.

Tatsächlich können wir in den letzten Jahrzehnten feststellen, daß Textilerzeugnisse stets weitere Einsatzgebiete finden. Sogar neu entstehende und sich in Entwicklung befindende industrielle Gebiete benötigen verschiedene Textilerzeugnisse. Ursprünglich wurde vorausgesetzt, daß die Funktion der Textilerzeugnisse voll — oder wenigstens zum großen Teil — durch verschiedene Kunststoffe ersetzt werden kann. Die Praxis hat jedoch bewiesen, daß diese Voraussetzungen in vielen Fällen leider falsch waren. Kunststoffe können nämlich auf Grund ihrer inneren Struktur nicht all das, was uns Textilerzeugnisse bieten, ersetzen. Daher leisten die in der chemischen Industrie erzielten Ergebnisse gleichzeitig auch einen Beitrag zur Entwicklung der Rohstoffbasis für die Textilindustrie.

Die theoretische Entwicklung der makromolekularen Chemie bildet hierfür in ihrer konkreten Anwendung

auf die Faserstoffe stets weitere neue Möglichkeiten. Diese Möglichkeiten sind allerdings in letzter Zeit von keiner so revolutionären Rasanz, wie dies in der Mitte dieses Jahrhunderts der Fall war. Umso intensivere Forschungsarbeit wird jedoch auf allen Gebieten der einzelnen Chemiefasertypen, insbesondere derjenigen der Synthefasern, geleistet, und es ist meiner Meinung nach vor allem notwendig, die Ziele zu kennen, die die Faserstoffindustrie erreichen soll.

Es handelt sich dabei zweifellos um zwei Arten von Zielen, nämlich um

- die End-Ziele, die den Einsatz der Textilfaserstoffe in Fertigwaren bedeuten, und um
- die Teil-Ziele, die durch die Möglichkeiten der optimalen Faserverarbeitung zu diesen Endprodukten spezifiziert werden.

Auf diese Ziele soll sich nun der Inhalt meines Vortrages konzentrieren.

### 2. Textilerzeugnisse

Textilerzeugnisse können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden. Für unsere Zwecke genügt eine einfache Gliederung, und zwar je nach dem Einsatz der Erzeugnisse, in

- Bekleidungsartikel,
- Heimtextilien und
- technische Textilien.

Das von den einzelnen Produkten anzustrebende Ziel ist vor allem die Erfüllung der Funktionen, denen sie dienen sollen. Diese Definition ist sehr einfach und hat allgemeine Gültigkeit; deren konkreter Inhalt ist jedoch oft sehr schwer definierbar. Wenn wir in diesem Zusammenhang an die Gebrauchseigenschaften des Erzeugnisses denken, dann handelt es sich bei den Bekleidungstextilien vor allem um physiologische und ästhetische (Repräsentations-) Eigenschaften, bei den Heimtextilien um Repräsentations- und Funktionseigenschaften und bei den technischen Textilien fast ausschließlich um Funktionseigenschaften. Jede der genannten Kategorien ist jedoch — was den Inhalt anbetrifft — recht umfangreich und in bezug auf ihre konkreten Spezifikationen nicht immer eindeutig.

Bei den einzelnen Hauptgruppen der textilen Erzeugnisse können wir unterschiedliche Trends sowohl in deren gegenwärtiger als auch perspektiver Entwicklung feststellen.

In den meisten industriell hochentwickelten Ländern ist die Produktion und der Verbrauch von Bekleidungstextilien praktisch gesättigt worden. Es kommt lediglich zu Veränderungen durch den Einfluß der Mode und zur Rationalisierung der verwendeten Herstellungstechnologien. Auch die Anregungen zur Änderung der Mode sind wandelbar; wir können dabei den Einfluß des technischen Fortschritts, der unsere Lebensweise und unseren Bekleidungsstil ständig ändert, nicht übersehen. Besonders der Einfluß der verkürzten Arbeitszeit macht sich bemerkbar (mehr Freizeit), Anwachsen des Automobilitäts usw. sowie das Verlangen nach größerem Wohnkomfort und vielem anderem.

Die stets wachsenden Ansprüche im Hinblick auf den Wohnkomfort sind von erheblichem Einfluß auf die Entwicklung der Herstellung von Heimtextilien. So konnte zum Beispiel die große Nachfrage nach Fußbodenbelägen, die in den letzten zwanzig Jahren

ständig wuchs, nur durch den breiten Einsatz neuer Technologien — besonders der Tufting- und Nadel- filztechnologie, die auf recht vorteilhafte Weise an die zu jener Zeit parallel laufende Entwicklung der Synthefasern anknüpfen konnten — befriedigt werden. Diese Tendenzen haben nicht nur den Wohn- sektor betroffen, sondern auch den Objektsektor, wo diese Erzeugnisse überall eine verbreitete Anwen- dung gefunden haben und auch weiterhin finden. Das- selbe kann auch von den Möbel- und Dekorstoffen ge- sagt werden.

Wie es scheint, kann jedoch der größte Aufschwung vor allem bei technischen und industriellen Erzeug- nissen erwartet werden. Die spezifischen Eigenschaften der nach beliebiger Technologie — nach traditionellen oder modernsten Herstellungsverfahren — erzeugten Textilien, geben, betont durch die charakteristische Makrostruktur des Produkts, die Möglichkeit eines umfangreichen Einsatzes.

Die hohe Porosität der textilen Gebilde, die auf dem Aufbau aus individuellen Miniaturfäserchen basiert, bestimmt im voraus deren Einsatz für Wärme- und Schallisolationsmaterialien, für Filterstoffe u. a. m. Andererseits ist dies natürlich mit einer bestimmten Kompliziertheit der Herstellung dieser Gebilde ver- bunden.

Für die meisten Textilerzeugnisse gilt jedoch, daß deren Produkteigenschaften zu einem gewissen Maße eben durch diese Einzelfasern, aus denen die Produkte bestehen, bestimmt werden. Diese Tatsache dürfen wir nie außer Acht lassen, sondern müssen sie möglichst optimal zu nutzen versuchen.

### 3. Die Fasereigenschaften

Die Naturfasern werden vom Menschen bereits Jahr- hunderte — man kann sagen Jahrtausende — verwen- det. Aber erst in diesem Jahrhundert ist es dem Men- schen gelungen, in die Feinstruktur der Fasern einzu- dringen und die Ursachen einiger ihrer Eigenschaften zu klären. Hierbei wurde erkannt, daß die Natur- fasern eine ungemein komplizierte Struktur besitzen — höchstwahrscheinlich auf Grund ihres sehr lang- samen Entstehens während des organischen Wachstums —, ganz gleich, ob es sich dabei um animalische oder um pflanzliche Fasern handelt. Auch besitzen diese Fasern eine breite Skala von Eigenschaften. Durch das Erkennen dieser Eigenschaften und be- sonders durch die Klärung ihres Ursprungs wurden nicht nur Voraussetzungen für eine vollkommene Verarbeitungsart sowie einen zielbewußten Einsatz für diese Fasern geschaffen, sondern auch bestimmte Änderungsmöglichkeiten ihrer von der Natur ver- liehenen Eigenschaften gegeben. Diese Erkenntnisse werden bis zu einem gewissen Maße auch bei der heutigen Textilerzeugung genützt.

Die Chemiefasern — ob Regenerat- oder Synthese- fasern — entstehen im Gegensatz dazu unvergleich- bar schneller, woraus auch ihre deutlich einfachere Struktur folgt. Auch weisen sie keine so große An- zahl von Eigenschaften auf wie die Naturfasern. Plan- mäßig und gewollt können Fasern mit erwünschten spezifischen Eigenschaften hergestellt werden, wenn wir bereits die entsprechende Gesetzmäßigkeit ken- nen und genau wissen, welches Ziel wir anstreben. Und so sind wir nun beim Kern der Sache angelangt.

Es ist unbestreitbar, daß die resultierenden Eigen- schaften der Chemiefasern vor allem von drei Fak- toren beeinflusst werden:

- erstens ist es die chemische Struktur,
- zweitens die innere Anordnung der Faserstruktur, sowohl der Grob- als auch der Feinstruktur, und
- drittens die Oberflächenstruktur.

Es ist schwer zu sagen, welcher dieser drei Faktoren der wichtigste ist. Tatsache ist, daß die chemische Struktur eine ganze Reihe spezifischer Fasereigen- schaften beeinflusst. Die konkreten wertvollen Para- meter werden jedoch durch die Feinstruktur be- stimmt. Es sind diejenigen Werte, die insbesondere in den Gebrauchseigenschaften der Fasern zur Aus- wirkung kommen, während die Oberflächenstruktur — wie es scheint — vor allem die Verarbeitungseigen- schaften beeinflusst.

Ich muß gewiß nicht betonen, daß die Faserstruktur wie auch die Oberflächeneigenschaften der Fasern vor allem von der Art der Vorbehandlung des Poly- merisats und der gesamten Herstellungstechnologie sowie der Nachbehandlung der Fasern beeinflusst wird. Die Möglichkeiten verschiedenster Varianten sind hier fast unbegrenzt. Und eben deren gegen- seitige Wirkungsweise bedingt die Eigenschaften der fertigen Fasern, die dann die Grundeinheit für die Erzielung mannigfaltigster Textilprodukte bilden. Diese können selbstverständlich auch nach sehr un- terschiedlichen Verfahren hergestellt werden.

Es entsteht danach eine ganze Reihe von Fragen, die beantwortet werden sollten. Können wir beispiels- weise den Gebrauchswert eines jeden Textilproduktes spezifizieren und sind uns dessen einzelne Elemente bekannt? Existiert eine optimale Herstellungstechnologie für jedes Textilprodukt? Welche sind die geeignetsten Fasereigenschaften, die die wirtschaft- lichste Verarbeitungsweise und den höchsten Ge- brauchswert des Erzeugnisses gewährleisten können? Dies sind gewiß sehr schwierige Fragen, aber — ob wir nun wollen oder nicht — wir müssen uns be- mühen, sie zu beantworten.

Ich möchte noch bemerken, daß jede Textilfaser eine Vielzahl von Eigenschaften besitzt. Obwohl wir ver- suchen, dieselben aufzugliedern, beispielsweise nach geometrischen, chemischen, physikalischen, physika- lisch-chemischen Eigenschaften, haben wir dennoch noch kein Ziel erreicht. In unserem Forschungsinsti- tut in Brno haben wir zur Klassifizierung einzelner Faserarten und -typen etwa fünfunddreißig soge- nannte *Grundeigenschaften* spezifiziert. Dies ist je- doch eine zu große Anzahl, um jede einzeln anzufüh- ren und daraus Schlußfolgerungen nach den laufend verwendeten Methoden ziehen zu können. Immer müssen wir den Weg einer bestimmten, möglichst maximalen Vereinfachung suchen.

So haben wir zum Beispiel für die Polyesterfasern von allen typisierten Haupteigenschaften nur zwei ausgewählt, die wir für die Beurteilung von Beklei- dungsartikeln in bezug auf den Gebrauchswert als wichtig betrachteten:

- die Knitterfestigkeit und
- die Ermüdungsbeständigkeit.

Ich erwähne dies aus dem Grunde, um zu zeigen, daß beispielsweise die erstgenannte Eigenschaft bei der Einzelfaser vorläufig praktisch nicht meßbar ist.

Daraus folgt eine weitere Schwierigkeit, die wir nicht unbeachtet lassen können, nämlich daß viele Eigenschaften der Einzelfasern erst im weiteren Stadium bzw. im verarbeiteten Gebilde bestimmbar sind, das heißt also erst im Garn oder im textilen Flächengebilde. Dadurch entstehen aber weitere Komplikationen, da die ursprünglichen Fasereigenschaften durch die Verarbeitung zum fertigen Produkt mehr oder weniger beeinflußt werden können.

#### 4. Der Gesichtspunkt des Verarbeiters

Welche Anforderungen stellt der Textilverarbeiter an die Eigenschaften der Chemiefasern?

Gleich zu Beginn muß ich sagen — obwohl mir das als Textilfachmann nicht leicht fällt —, daß sich der Gesichtspunkt des Verarbeiters immer nur auf eine Zwischenstufe zwischen Rohstoff und Fertigprodukt, das für den Verbraucher bestimmt ist, bezieht. Demzufolge ist auch die Hauptforderung jedes Technologen, daß die Chemiefaser leicht verarbeitbar sein soll, immer relativ und mit Vorbehalt zu verstehen. Diese Forderung kann nur unter der Voraussetzung, daß dadurch weder die Eigenschaften des ursprünglichen Fasermaterials, noch die resultierenden Eigenschaften des fertigen Erzeugnisses betroffen werden, erfüllt werden.

Es ist allgemein bekannt, daß die Synthesefasern auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften, vor allem ihrer hohen Festigkeit, Reinheit, Festigkeits- und Dehnungsgleichmäßigkeit, die Entwicklung und vollkommene Ausnutzung neuer Technologien und neuer Maschinen ermöglicht hatten. Die hohe Festigkeit der Synthesefasern — vor allem soweit sie in Form von Endlos Garnen oder Faserbändchen vorliegen, erlaubt es, eine nie dagewesene hohe Produktivität auf Weberei- und Wirkereimaschinen sowie auf verschiedenen nichtkonventionellen Maschinenvorrichtungen zu erzielen.

Trotz aller Bemühungen, den Endlosfäden durch Texturierung neue Eigenschaften und eine maximale Bauschigkeit zu verleihen und sie dadurch den Spinnfasern anzunähern, wird angenommen, daß in Zukunft noch lange ein erheblicher Anteil der Textilfasern in traditioneller Art versponnen werden muß. Denn das Grundprinzip dieser Technologie, das auf der Haftfähigkeit der Einzelfasern auf Grund gegenseitiger Oberflächenreibung beruht, ist so genial einfach, daß es vorläufig noch nicht im vollen Maße gelungen ist, dasselbe zu ersetzen, nicht einmal mittels verschiedener chemischer Eingriffe.

Natürlich beruht andererseits auf eben diesem Prinzip die gesamte Problematik der guten oder schlechten Verarbeitbarkeit der Fasern in den Spinnereien. Und wenn wir den Einfluß all der vielen Eigenschaften jeweils einer Analyse unterwerfen, kommen wir zum Schluß, daß es sich in erster Linie um die Oberflächeneigenschaften der Fasern handelt, die die bereits erwähnte Reibung und Haftfähigkeit beeinflussen. Beide konnten jedoch vorläufig noch nicht genau spezifiziert und objektiv gemessen werden. Wir müssen uns daher vorläufig mit einigen weniger bekannten Prüfmethode behelfen, und was die Technologie anbetrifft, verschiedene Präparationen und Avivagen anwenden, deren Wirkung jedoch bestimmten Einschränkungen unterliegt.

Eine weitere wichtige Anforderung des Verarbeiters ist, daß sich die Fasereigenschaften — entweder durch Vermischung mit anderen Fasern oder durch Nachbehandlung modifizieren lassen sollen. Beide Varianten haben ihre Vor- und Nachteile, die ich hier gewiß nicht näher erwähnen muß. Es scheint jedoch, daß die Problematik der Fasermischungen immer größer wird; sie hat bereits sogar schon in der Baumwollverarbeitung Fuß gefaßt, wo früher das Problem der Fasermischung im wahrsten Sinne des Wortes gar nicht bekannt war.

Auf die verschiedenen geometrischen Faserformen, die von einzelnen Technologien gefordert werden, muß ich gewiß auch nicht näher eingehen, ganz gleich, ob es sich dabei um Kabel oder um Faserbändchen, um spezielle Schnittlängen oder um den Titer usw. handelt. Niemals dürfen wir jedoch den Wert des Endprodukts außer Acht lassen, denn dieser muß stets das Ziel aller unserer Bemühungen im Rahmen der Textilproduktion bleiben.

Die Anforderungen, die der Verarbeiter an die Eigenschaften der Chemiefasern stellt, können also folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- geeignete geometrische Form,
- maximale Reinheit,
- Gleichmäßigkeit aller Eigenschaften,
- leichte Verarbeitbarkeit und selbstverständlich auch
- ein angemessener Preis.

#### 5. Der Gesichtspunkt des Verbrauchers

Welche Anforderungen werden nun von seiten des Verbrauchers der Textilwaren an die Eigenschaften der Chemiefasern gestellt?

Die Antwort auf diese Frage ist nicht so einfach, denn die Gebrauchseigenschaften der Textilprodukte sind tatsächlich recht mannigfaltig. Deren grundlegende Definition ist einfach: Sie sollen die Anforderungen des Verbrauchers in maximalem Maße befriedigen. Umso komplizierter ist jedoch deren Analyse und die Spezifizierung der einzelnen Faktoren, die den Gebrauchswert des Erzeugnisses bestimmen.

Am einfachsten ist die Situation bei technischen und industriellen Erzeugnissen, deren Funktion überwiegend eindeutig festgelegt werden kann. Sie ist meistens auch nicht so kompliziert, obzwar es oft recht schwierig ist, diese Funktion labormäßig nachzuahmen und dadurch ihren wirklichen Wert zu bestimmen.

Wesentlich komplizierter ist die Situation bei den Heimtextilien und bei der Oberbekleidung. Hier beteiligen sich neben den technischen auch ästhetische Parameter, die aber oft beide schwer spezifizierbar sind. Besonders bei der Oberbekleidung tritt die eigentliche schützende Funktion der Bekleidung in den Hintergrund, und es dominieren die Repräsentation bzw. die ästhetischen Eigenschaften. Hierbei steht jedoch die Forderung nach Pflegeleichtigkeit an erster Stelle, aber nicht nur in bezug auf die Waschbarkeit, sondern auch auf das Gesamtaussehen der Ware. Dies gilt in erheblichem Maße auch für die Heimtextilien.

Eine selbständige Kategorie ist die Dauerhaftigkeit (Gebrauchstüchtigkeit) der Erzeugnisse. Diese hat ihre absolute Berechtigung bei technischen und bei industriellen Erzeugnissen, wo eine maximale Dauerhaf-



tigkeit gefordert wird, eventuell eine solche, die den anderen Komponenten des Erzeugnisses, falls eine davon ein Textilprodukt ist, entspricht.

Ganz anders verhält es sich bei den Bekleidungs- und Heimtextilien. Dort können wir oft einen Widerspruch zwischen der physischen und der moralischen Gebrauchstüchtigkeit feststellen. Besonders Synthefasern zeichnen sich durch einen hohen physischen Wert der Dauerhaftigkeit aus. Deutlich niedrigere Werte werden jedoch bei den ästhetischen und den Repräsentationseigenschaften verzeichnet, die dann auch die moralische Gebrauchstüchtigkeit bzw. die Haltbarkeit beeinflussen. Hierzu kommt noch die Änderung des Erzeugnisses durch den Einfluß der Mode, besonders bei Bekleidungsartikeln. Diese Frage wurde vorläufig theoretisch nur wenig bearbeitet, wobei nicht ganz sicher ist, ob sie überhaupt von allgemeiner und objektiver Gültigkeit sein kann.

Es ist jedoch klar, daß alle diese Faktoren des Gebrauchswertes vom Lebensstandard der Gesellschaft, die diese Textilerzeugnisse verwendet, beeinflußt werden. Mit dem Anwachsen des Lebensstandards tritt die Gebrauchstüchtigkeit in den Hintergrund, und es überwiegen die ästhetischen wie die Repräsentationseigenschaften — manchmal bis zur Absurdität. Immer häufiger müssen wir feststellen, daß oft nur ein kleiner Teil der Eigenschaften, die die Fasern in das Textilerzeugnis mitbringen, ausgenutzt wird. Ein markantes Beispiel hierfür sind die Wegwerfartikel; aber auch auf anderen Gebieten können wir eine ähnliche, oft ausgesprochen unwirtschaftliche, ja auch unlogische Verschwendung des verwendeten Faserrohstoffes beobachten.

Ich nehme an, daß es wichtig ist, noch auf eine Tatsache hinzuweisen: Den Verbraucher interessiert es in der Regel gar nicht, aus welchen Rohstoffen das Erzeugnis, das er kauft, hergestellt wurde. Das Erzeugnis hat nur die von ihm erwarteten Voraussetzungen zu erfüllen. Deren detaillierte Spezifikation ist manchmal sehr schwierig, sie kann jedoch für den Großteil der Textilerzeugnisse konkretisiert und verallgemeinert werden. So ist es zum Beispiel bei Unterwäsche absolut notwendig, daß sie vorerst ihre physiologische Funktion erfüllt. Auf ähnliche Weise ist es bei Oberbekleidung wesentlich, daß sie den Repräsentationswert, charakterisiert durch Knitterfestigkeit und Formbeständigkeit, erfüllt. Bei Heimtextilien, besonders bei Teppichen, Fußbodenbelägen und Möbelstoffen, wird vor allem eine bestimmte minimale Gebrauchstüchtigkeit, die sowohl dem Aussehen als auch dem Preis des Erzeugnisses entspricht, gefordert.

In einigen Fällen sind die Beziehungen zwischen dem auf diese Weise definierten Gebrauchswert und den Eigenschaften der verwendeten Faserstoffe ganz klar und deutlich zu erkennen. Vielfach existiert jedoch keine einfache und eindeutige gegenseitige Beziehung. Umso schwieriger ist dann die Spezifizierung der Fasereigenschaften, die vom Konsumenten verlangt werden.

Es scheint, daß bei den Heimtextilien, bei technischen und industriellen Erzeugnissen der Faktor Gebrauchstüchtigkeit sehr oft durch die Biege- bzw. die Scheuerfestigkeit bestimmt wird. Gleich darauf folgt die Elastizität der Fasern, die durch den Anfangsmodul cha-

rakterisiert wird und die bis zu einem gewissen Grad auch den Repräsentationswert der aus diesen Fasern hergestellten Erzeugnisse vorbestimmt. Dies gilt für die Bekleidungstextilien und teilweise auch für die Heimtextilien. An nächster Stelle erwähnen wir die Variabilität in bezug auf die Veredlungsmöglichkeiten, ob es sich dabei um das Färben, die Modifizierung durch Nachbehandlung oder um die Vermischung verschiedener Fasern handelt. Und schließlich kann ich die bereits erwähnte Problematik der Oberflächeneigenschaften nicht unbeachtet lassen, die vom Gesichtspunkt der Anschmutzbarkeit sowie der Reinigungsmöglichkeit der Erzeugnisse (was die Voraussetzung für deren leichte Pflege ist) betrachtet werden.

## 6. Zusammenfassung

Schlußfolgerungen aus dem Gesagten zu ziehen, ist also nicht so einfach und eindeutig, sollen sie doch der gesamten Kompliziertheit, die der Textilproblematik eigen ist, entsprechen. Es scheint paradox zu sein, daß die Textilerzeugnisse, besonders für Bekleidungszwecke, die doch zum Hauptbedarf des Menschen gehören, bisher verhältnismäßig wenig erforscht wurden. Es bestehen nämlich sehr komplizierte Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Fasern, ihrer Verarbeitungsart und den Eigenschaften der fertigen Textilerzeugnisse.

Die Textilfaser allgemein und daher auch die Chemiefaser ist schon selbst ein sehr kompliziertes Gebilde, so wie viele organische Stoffe. Ihr Aufbau vom Grundmolekül über das Makromolekül, die Mikrofibrille, die lamellaren und mizellaren Gebilde bis zu den Makrofibrillen und zum Gesamtaufbau der individuellen Fasern, einem überwiegend in einer Richtung orientierten Gebilde mit mehr oder weniger angeordneten Bereichen und mit verschiedenartig geformten Oberflächenschichten, das alles ist die Kompliziertheit selbst. Und dabei handelt es sich hier erst um das Grundelement, aus dem dann durch Verwendung einer oft sehr komplizierten und langwierigen Technologie das eigentliche Textilerzeugnis entsteht. Ja, sogar sein Entstehen selbst ist nicht einfach, wenn wir in Betracht ziehen, daß aus einer großen Menge einzelner Fäserchen erst nach oft recht umständlichen bzw. mehrstufigen Prozessen ein Halbfertigprodukt — das Garn — entsteht. Das Garn selbst hat dann gleichfalls seine eigene Struktur, die bis zu einem gewissen Grad die Eigenschaften der individuellen Faser entweder unterstreicht bzw. betont oder zerstört. Aus dem Garn entsteht dann das eigentliche Textilgebilde entweder durch Weben, Wirken oder unter Anwendung anderer nichtkonventioneller Technologien. Verschiedene äußere Einflüsse kommen ebenfalls noch dazu, die auf die organische Faser Masse oft recht intensiv einwirken, wie beispielsweise Wärme, Feuchtigkeit, verschiedene chemische Stoffe usw.

Aus dem Gesagten folgt, daß es keinesfalls leicht ist, kurz und eindeutig zu formulieren, welche Eigenschaften der Chemiefaser vom Verarbeiter und welche vom Verbraucher gefordert werden. Immer müssen wir die Auswirkung der Fasereigenschaften im Endprodukt, das eine bestimmte Funktion erfüllen muß, im Auge behalten. Obzwar viele Probleme in dieser Hinsicht bereits gelöst wurden, verbleiben noch viele weitere, die erst noch bewältigt werden müssen.

Wir alle, die wir auf dem Gebiete der Faser- und Textilforschung arbeiten, sind verpflichtet, Schritt für Schritt die notwendigen Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen, die zwischen der Faser und den fertigen Erzeugnissen bestehen, zu erkennen versuchen, das heißt diejenigen Beziehungen, die durch die Verarbeitungstechnologien, die von vielen äußeren Einflüssen begleitet werden, nur noch komplizierter werden.

Erst dann werden wir die Möglichkeit haben, eine genaue und klare Antwort auf die Fragen, deren Schwierigkeiten ich hier andeuten wollte, zu finden. Es entsteht gegenwärtig eine neue Wissenschaftsdisziplin — die Textilographie, zu deren Entwicklung wir alle beitragen sollten. Ich bin überzeugt, daß diese Wissenschaftsdisziplin eines Tages ihren berechtigten Platz an der Seite anderer, heute bereits allgemein eingeführter und anerkannter Wissenschaftsdisziplinen einnehmen wird, daß sie die traditionelle Textilproduktion in eine Sphäre führen wird, die der modernen Rohstoffbasis, die von der Textilindustrie stets mehr und mehr genutzt wird — den Chemiefasern, dem Produkt der chemischen Wissenschaft — entsprechen wird. Dann werden auch die Textilerzeugnisse zu einem Produkt dieser neuen Textilwissenschaft — der Textilographie.

## Diskussion

**Köb:** Herr Reichstädter hat ein Problem angesprochen, das uns alle immer wieder beschäftigt hat und dessen Klärung sicher noch lange brauchen wird. Welche Vorstellung haben Sie von dem Begriff 'Textilographie'? Soll das heißen: 'Beschreibung der Funktionen, die sich ergeben, wenn man Fasereigenschaften irgendwo einbaut?'

**Reichstädter:** Das ist die Theorie der Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Einzelfasern, der Halbprodukte und der fertigen Textilien.

**Seiche:** Sie haben die verschiedenen Ungereimtheiten aufgezeigt, die im Verlauf eines Textilherstellungsprozesses zweifellos vorhanden sind. Auf der anderen Seite haben Sie aber gesagt, daß es nicht nötig ist, den Verbraucher über die textilen Eigenschaften im Detail aufzuklären. Das erscheint mir als ein Widerspruch. Wir wissen doch, daß zwar bei dem Textilhersteller sehr viele Kenntnisse über die Eigenschaften der Fasern, über ihre Veredlung usw. vorliegen, aber bereits beim Handel und beim Letztverbraucher diese Kenntnisse nicht vorhanden sind. Es erscheint mir schon ganz wesentlich, daß diese Kenntnisse bis zu dem Endverbraucher weitergegeben werden müßten.

**Reichstädter:** Diese Kenntnisse beziehen sich mehr auf die Praxis als auf die Theorie. Die theoretischen Erkenntnisse über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der einzelnen Fasern, ihre Verarbeitung zum Halbprodukt und weiter zum Fertigprodukt werden den Verbraucher kaum interessieren, wohl aber die Eigenschaften des fertigen Textilerzeugnisses.

**Weber:** Ich arbeite in der Waschmittelindustrie, und es interessiert mich, ob Sie mit 'Fertigprodukt' die Ware meinen, die dem Verbraucher angeboten wird. Es scheint mir nämlich sehr wichtig, daß in den Begriff 'Textilographie' der langzeitige Gebrauch von Textilien miteinbezogen wird. Denn das Textilgut wird ja nicht nach nur einmaligem Tragen abgelegt und nicht mehr benutzt, manche Wäschestücke finden einen Einsatz bis zu 150mal! Wird sich diese Disziplin, die Sie erwähnt haben, auch mit dem langzeitigen Gebrauch befassen?

**Reichstädter:** Natürlich. In vielen Forschungsinstituten werden bereits praktische Trageversuche durchgeführt. Bei diesen Prüfungen müssen wir auch Fragen der wiederholten Reinigung lösen. Dies ist besonders für Länder, wo die Textilerzeugnisse teuer sind, sehr wesentlich. Dort muß man auch darauf achten, daß die Dauerhaftigkeit der Textilerzeugnisse möglichst sehr gut ist.

**Weber:** Beim Fertigtextil spielen ja nicht nur die Fasereigenschaften eine Rolle, sondern es kommt neben der Verarbeitung auch noch die Färbung dazu, aber häufig auch noch irgendwelche Unzulänglichkeiten, die durch Gebrauchsverschmutzungen eingebracht werden und die bei einmaligem Waschen oft gar nicht ganz entfernt werden können, was unter dem Phänomen 'Akkumulationserscheinungen' zusammenzufassen ist. Diese Erscheinungen sind natürlich für den Verbraucher sehr wichtig.

**Reichstädter:** Selbstverständlich, und das verkompliziert alle diese Untersuchungen sehr. Man kann nicht nur die Eigenschaften der Chemiefasern und die des Fertigproduktes vergleichen. Man muß dabei die ganze Technologie der Verarbeitung beachten, ebenso wie die Gebrauchstüchtigkeit, das heißt das Tragen, das Benützen und das Reinigen.

**Weber:** Ich würde Ihre Meinung unterstützen und sagen, den Verbraucher interessiert nicht die genaue Definition des Fasermaterials, sondern den Verbraucher interessiert das Textil erst dann näher, wenn er irgendwelche Schwierigkeiten feststellt, das heißt, wenn der Tragekomfort nicht entsprechend ist oder das entsprechende Waschverhalten nicht gewährt wird. Auch die Technologien, die sich mit dem Wiederveredeln verschmutzter Textilien befassen, betreffen den Verbraucher ja nicht direkt, sondern nur am Rande, für den Verbraucher ist nur wichtig, daß er keine Probleme hat.

**Reichstädter:** Selbstverständlich. Man ist ja bemüht, die Chemiefasern so zu erzeugen, daß eine nachträgliche Pflege des Fertigartikels möglichst einfach ist. Ich glaube aber, daß es noch einige Zeit dauern wird, bis man Chemiefasern herstellen kann, die sowohl für den Verbraucher als auch für den Verarbeiter optimale Eigenschaften besitzen.

**Heim:** Mir ist aufgefallen, daß die Eigenschaften, die Sie für den Hersteller sowie für den Verbraucher als wünschenswert bezeichneten, alles Eigenschaften sind, in denen die synthetischen Fasern den Naturfasern überlegen sind. Ich habe aber leider eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der Naturfasern vermißt, die uns immer vorgehalten werden und die man den Chemiefasern auch noch verleihen sollte. Sie haben auf Technologie und Textilmechanik abgezielt, auf Festigkeit, Scheuerfestigkeit, Biegefestigkeit und Pflegeleichtigkeit, darin sind ja die synthetischen Fasern den Naturfasern überlegen. Es müßte einem dann wundern, daß die Naturfasern heute noch immer eine so große Bedeutung haben.

**Reichstädter:** Ich habe natürlich nicht alle Eigenschaften der Textilfasern bzw. der Textilfertigprodukte genannt. Es gibt eine Reihe von Eigenschaften, die für den Tragekomfort wesentlich sind. Es spielt aber auch die Mode eine große Rolle; so zeigte sich in den letzten Jahren ein Aufschwung der Wolle für Oberbekleidung — ich komme ja vom Institut der Wollindustrie. Alle Fasern haben sowohl günstige als auch ungünstige Eigenschaften. So müssen Sie beispielsweise der Wolle durch eine Nachbehandlung Filzbeständigkeit oder bessere Formbeständigkeit verleihen.

Unter dem Begriff 'Wolle' verstehe ich kein so heikles Produkt wie unter dem Begriff 'Polyesterfaser'. Zwar gibt es große Unterschiede zwischen den einzelnen Arten von Naturfasern, ebenso wie es Unterschiede zwischen den einzelnen Produktionen von Chemiefasern gibt —, das ist ja das Problem der Markenprodukte. Dazu kommen noch die modifizierten Fasern, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich abheben.

Ich glaube also nicht, daß man in der Zukunft allein mit den Chemiefasern auskommen, aber auch nicht, daß man wieder vollständig zu den Naturfasern zurückgehen wird.

**Kleinheims:** Wenn ich das Ziel der Textilographie richtig interpretiere, würde das sicher eines fernen Tages so aussehen, daß ein Endartikel definiert wird und aus der Definition dieses Endartikels und der Textilographie sich dann zwingend der Einsatz einer bestimmten Faser oder

Fasermischung ergibt; selbstverständlich basierend auf der technischen Beschreibung dieses Rohstoffs. Birgt das nicht die Gefahr, daß die Verfügbarkeit dieses Rohstoffs nicht beachtet wird? Zum Beispiel Wollverknappung oder Engpaß in der Verfügbarkeit von Caprolactam, sodaß Sie dann zwar ganz genau wissen, welche Ausgangsprodukte für diesen Artikel optimal einzusetzen wären, daß man das aber nicht kann, weil der Rohstoff nicht in dieser Menge zur Verfügung steht bzw. zu teuer ist.

**Reichstädter:** Ich bin überzeugt, daß die Textilographie als Wissenschaft schon eine Zukunft hat. Es laufen viele theoretische Arbeiten in dieser Hinsicht, beispielsweise in unserem Land oder in der Sowjetunion, wo diese Arbeiten schon sehr weit gediehen sind. Es gibt dort schon gewisse Erzeugnisse, die mit Hilfe von Computern berechnet werden. Aus den Zieleigenschaften der Fertigprodukte werden die Einzelfasern im Hinblick auf ihre Verarbeitungstechnologie ausgewählt. Vor allem werden diese Rechenverfahren mehr für technische Produkte eingesetzt und weniger für Oberbekleidung. Es wird aber auch die Zeit kommen, wo diese Erzeugnisse mit Hilfe eines Computers erstellt werden können. Dies ist natürlich sehr schwierig, weil dabei eine sehr große Anzahl von Eigenschaften berücksichtigt werden muß.

**Sikar:** Ich stimme zwar mit Ihrer Formulierung überein, habe aber doch das Gefühl, daß Sie der Faserindustrie, die doch ungefähr 3 bis 4% ihres Verkaufsumsatzes in die Promotion und Propagierung der Fasereigenschaften steckt, eigentlich ins Gesicht schlagen, wenn Sie formulierten, daß der Verbraucher ja nur an den Eigenschaften des Fertigartikels interessiert ist. Ist es nun absichtlich oder unabsichtlich?

**Reichstädter:** Wenn der Verbraucher beispielsweise ein Terylen- oder Treviraerzeugnis kauft, so braucht er doch

im Grunde nicht zu wissen, welche Eigenschaften die Trevira- oder die Teryleneinzelfaser besitzt. So war das gemeint. Der Verbraucher will nur die Eigenschaften des fertigen Produktes kennen, die er auch bezahlt. Sicher wird das Geld, das die Chemiefaserindustrie in die Reklame steckt, nicht verlorengehen.

**Hering:** Sie haben formuliert, daß die Faser durch die chemische Struktur, die Faserstruktur und die Oberflächenstruktur bestimmt wird. Wir arbeiten auch an diesem Problem und unterscheiden nur nach Substanzeigenschaften und nach Formeigenschaften. Mit einer Trennung in eine dritte Gruppe würden wir hier nicht ganz zurechtkommen.

**Reichstädter:** Am besten wäre es, wenn man alle Eigenschaften der Fasern messen und erkennen könnte. Doch gibt es so viele Eigenschaften, daß dies fast unmöglich ist. Die Gliederung in diese drei Gruppen ist nur eine formale Sache. Wir versuchen die Gesamtheit aller Eigenschaften zu erkennen und nicht nur die oben genannte Gliederung in innere Struktur, Grobstruktur, Feinstruktur, Oberflächeneigenschaften usw.

**Hering:** Um überhaupt weiterzukommen, scheint uns eine Gliederung nötig. Substanzeigenschaften werden durch die Substanz bestimmt und können im Verarbeitungsteil nicht mehr weiter beeinflußt werden. Die Eigenschaft, die beim Faserhersteller bei der Gestaltung der Faser sowie beim Verarbeiter beeinflußt werden kann, bezeichnen wir als Formeigenschaft. Selbstverständlich müssen alle Eigenschaften erfaßt werden. Aber zur Konstruktion von textilen Erzeugnissen mußten wir die erste Gruppe abtrennen, nämlich die, die als gegeben und unbeeinflussbar angenommen werden muß.

**Reichstädter:** Ihre 'Substanzeigenschaften' dürften sich mit meinem Begriff 'Chemieeigenschaften' decken.

# BÖHLER

Im Jahre 1972 wurden von GBC nachstehende Apparate an die Chemiefaser Lenzing AG geliefert und an Ort und Stelle montiert bzw. aufgestellt.

Alle Einrichtungen wurden aus rost- und säurebeständigem Edelstahl der Marke \* Antinit SAST 4 (Werkstoff Nr. 4571) gefertigt.

- 1 Blastank 400 m<sup>3</sup>,  $\phi$  10 000, Höhe 6000 mm, Gewicht ca. 15 t
- 2 Ablaugebehälter je 133 m<sup>3</sup>,  $\phi$  5500, Höhe 5600 mm, Stückgewicht  
1 Behälter ca. 6,5 t, 1 Behälter ca. 8,4 t
- 2 Stapeltürme je 900 m<sup>3</sup>,  $\phi$  7000, zylindr. Höhe 24 000 mm,  
Stückgewicht ca. 33 t

Gebr. Böhler & Co., AG, Wien I, Elisabethstraße 12, Tel. 57 35 35, Lager:  
Wien XVII, Comeniusg. 11

## Herstellung von Mischzwirnen aus Polyester/Flachs nach einem neuen Verfahren

Dr. Hendrik J. Selling  
Vezelinstituut TNO, Delft

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Möglichkeiten, Mischgewebe aus Flachs und Polyester mit optimalen Produktions- und Gebrauchseigenschaften herzustellen, zu erforschen.

Zur Erzielung akzeptierbarer Knittererholungseigenschaften bei Mischung aus Polyester und Flachs müssen relativ hohe Prozentsätze (80 %) Polyester zugesetzt werden. Das attraktive Leinenansetzen geht hierbei aber größtenteils verloren; die Pflegeleichteigenschaften dieser Mischgewebe bleiben aber dennoch unbefriedigend.

Werden Mischungen mit niedrigem Polyestergehalt einer anschließenden Knitterfrei-ausrüstung unterworfen, so kann man gute Knittererholungs- und Pflegeleichteigenschaften erreichen. Da aber die Flachsfaser gegen eine derartige Ausrüstung sehr empfindlich ist, nützt sie sich in der Mischung schnell ab.

Vergleicht man die Schrumpfkraft der Flachsfaser mit der von synthetischen Hochschrumpffasern, so kann man feststellen, daß die der ersten dreimal größer ist als die der letzteren. Durch diese Eigenschaft des Flachs ist es daher möglich, aus Flachs/Polyestermischungen (50 : 50) Garne herzustellen, die in hohem Maß die gestellten Anforderungen erfüllen.

Verschiedene Gewebe wurden auf dieser Basis hergestellt und untersucht.

Experiments have been performed to check the possibilities to produce fabrics of flax/polyester blends with optimum properties in production and use.

To achieve acceptable crease resistance properties in polyester/flax blends it is necessary to add a relative high quantity polyester fibre (80 %).

The attractive linen-aspect get then however nearly lost and the wash-wear properties of such a mixture are still rather unsatisfactory.

Combination of blending with a lower part of polyester and a crease resistance treatment of the fabrics deliver satisfactory easy-care properties. However, as the flax fibre is very sensitive for the crease resistance-treatment the flax fibre will soon be worn out.

Comparing the shrinking-power of the flax fibre with that of the synthetic high-shrinkage fibres, it could be observed that the first is at least three times greater than the last one. By utilizing this property of flax it was possible to make 50/50 polyester/flax blends, yarns which satisfy, at a high rate, all the conditions.

On this basis different fabrics were produced and tested.

### 1. Einleitung

Es wurden Untersuchungen mit dem Zweck durchgeführt, die Möglichkeiten zur Herstellung von Mischgeweben aus Flachs und Polyester mit optimalen Produktions- und Gebrauchseigenschaften zu erforschen. Die Flachsfaser, bekannt als Rohstoff des alten Leinens, ist in hohem Maß orientiert, was zu ihrem schönen Glanz, ihrer schnellen Feuchtigkeitsabsorption, hohen Festigkeit und niedrigen Bruchdehnung beiträgt. Wegen des mehr oder weniger hexagonalen Querschnitts der Elementarfasern verkleben sich diese

infolge der anwesenden Hemizellulosen (Pektin), so daß ein sehr kompakter Garnkörper entsteht und das Leinengewebe immer einen kühlen Griff hat.

Das steil verlaufende Stapeldiagramm der Elementarfasern gibt das charakteristische unregelmäßige Aussehen des Leinens wieder, verursacht aber auch eine relativ große Anzahl von Brüchen während des Spinnens. Der kompakte Charakter des Garns, kombiniert mit der niedrigen Dehnung (und Elastizität) der Faser, ist nicht nur die Ursache für die starke Knittertendenz des Leinengewebes, sondern beeinflußt auch den Einsatz von Knitterfrei- und Pflegeleichtausstattungsverfahren, die in der Praxis bei Baumwolle angewandt werden.

Die Eigenschaften von Polyesterfasern werden als bekannt vorausgesetzt. Es kann aber noch bemerkt werden, daß auch Polyesterstapelfasern — wenn diese versponnen werden — zu ziemlich „mageren“ Garnen führen. Auch aus Flachs werden Mischungen mit Polyesterfasern, wie diese bei der Baumwolle üblich sind, hergestellt.

Um durch Mischen allein akzeptable Knittererholungseigenschaften des fertigen Stoffes zu erzielen, müssen im Zusammenhang mit den oben genannten charakteristischen physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Flachs relativ hohe Prozentsätze an Polyester (80 %) eingesetzt werden. Das attraktive Leinenansetzen geht hierbei aber größtenteils verloren, und die Pflegeleichte („Wash- and Wear“-Verhalten) ist noch nicht befriedigend.

Mischungen aus Flachs und Polyesterfasern mit einer anschließenden Knittererholungsausrüstung bieten aber die Möglichkeit, auch mit niedrigeren Prozentsätzen an Polyesterfasern gute Knittererholungs- und Pflegeleichteigenschaften zu erreichen. Wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber dieser Ausrüstung nützt sich der Flachs allerdings schnell in der Mischung ab und Degeneration des Textilprodukts tritt auf.

In diesem Zusammenhang wurden in unserem Institut Untersuchungen über das Knitterverhalten derartiger Gewebe durchgeführt. Auch der Verschleiß des Gewebes im Gebrauch wurde untersucht.

Einige der erhaltenen Resultate dieser Untersuchungen werden kurz zusammengefaßt, da diese die Voraussetzungen für die Entwicklung eines „idealen“ Flachs/Polyestergewebes waren. Die Flachsfaser wurde bei diesen Untersuchungen als Schrumpffaser eingesetzt.

### 2. Die Knittererholung

Die meisten der in der Literatur erwähnten Untersuchungen im Zusammenhang mit der Knittererholung von Geweben und den Fasereigenschaften beziehen sich auf Chemiefasern. Das ist an sich nicht verwunderlich, denn die Chemiefasern haben den ersten Anstoß zur Herstellung von Geweben mit Pflegeleichteigenschaften gegeben. Überdies bietet ihre Homogenität zur Berechnung von Spannungen und die dazugehörenden Materialdeformationen den Naturfasern gegenüber bessere Möglichkeiten.

Eine der meistbekanntesten Studien wurde in der Vergangenheit von Hamburger<sup>1</sup> unternommen. Wie die meisten anderen Forscher ist Hamburger auch von den Biegeformeln der klassischen Mechanik ausgegan-

gen. Diese Formeln, die auf kleine Materialdeformationen Bezug haben, sollten bei einer konsequenten Anwendung im Fall einer starken Biegung, wie sie beim Falten eines Gewebes auftritt, zu extrem großen Materialdeformationen führen. Abhängig vom Krümmungsradius müssen Dehnungen im Bereich von 50 bis 100 Prozent in der äußeren Schicht des gebogenen Materials auftreten. Schon aus der Tatsache, daß sich Gewebe aus Flachs- und Ramiefasern mit einer Bruchdehnung von 2,5 bis 1,2 Prozent ganz ohne Faserbruch falten lassen, geht hervor, daß die Realität in hohem Maße von den klassischen Biegetheorien abweicht.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß die genannten Forscher sich das auch so vorstellten, und unterschiedliche Faktoren, die diese Abweichung erklären könnten, als Motiv anführten. In diesem Zusammenhang wird in erster Linie die relative Beweglichkeit der Fasern aneinander entlang genannt. Die bei der Biegung auftretende Spannung wird hierdurch vermindert. Auch wird das Garn abgeplattet, sodaß sich der Krümmungsradius vergrößert. Wegen ihrer großen „Schlankheit“ knicken die Fasern schließlich an der Druckseite des gebogenen Garnes, wodurch eine Stauchung des Garnes auftritt und die Spannung an der Zugseite abnimmt. Als Reaktionskraft zur Erholung nach dem Falten wird im allgemeinen die unmittelbare Elastizität der Fasern vorausgesetzt. Zugfestigkeitsproben haben gezeigt, daß diese Elastizität bei Erholung der angewandten Gesamtdehnung der Faser relativ abnimmt.

Es ist allgemein bekannt, daß Gewebe aus Wolle und Polyester nach dem Falten eine Knittererholung von 80 bis 90 Prozent haben können. Auf Grund dieser Tatsache kann die Folgerung gezogen werden, daß — wenn man die relative Verminderung der Elastizität der betreffenden Fasern bei steigender Dehnung berücksichtigt — die in Wirklichkeit beim Falten von Geweben in den Fasern auftretenden Dehnungen nur auf einige Prozentsätze beschränkt bleiben.

Im Hinblick auf die bestehenden Unsicherheiten wurde untersucht, was in Wirklichkeit geschieht, wenn ein Gewebe gefaltet wird. Hierzu wurde ein gefaltetes Gewebe in Harz eingegossen. Nach dieser Behandlung wurden Querschnitte gemacht, die man dann photographierte (Abbildung 1a). Abbildung 1b zeigt die stilisierte Form dieses Gewebes.

Es ist daraus ersichtlich, daß durch die bestehende Einwebung die angewandte Biegung durch die relativ große Materiallänge aufgenommen wird. Die Einwebungswelle hat sich nämlich an verschiedenen Stellen geandert; an der einen Stelle ist sie aufgebogen und an der anderen Stelle weiter dichtgebogen.

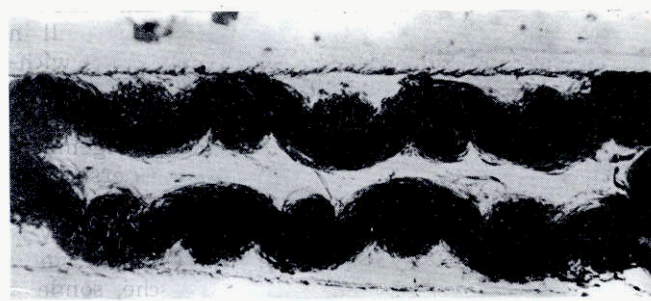


Abb. 1 a: Querschnitt eines gefalteten Gewebes

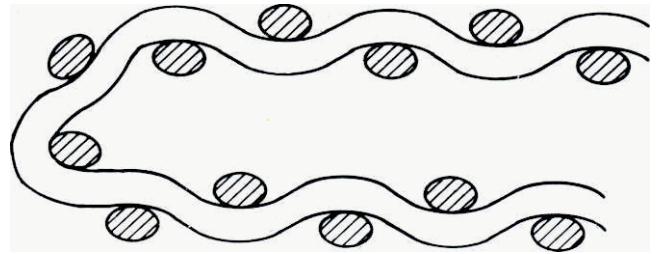
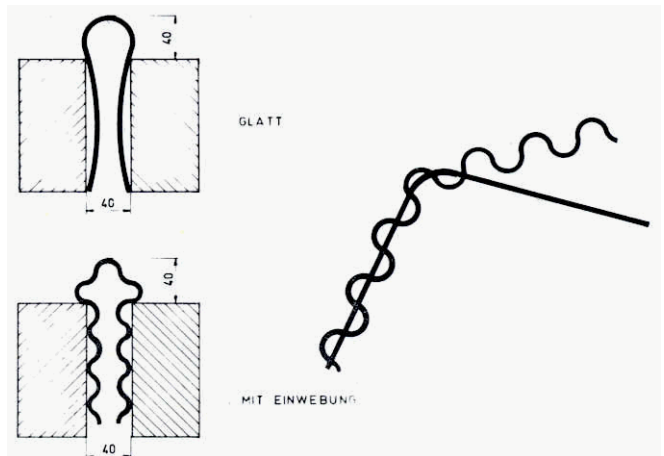


Abb. 1 b: Gewebequerschnitt, schematisch

Geht man davon aus, daß die Einwebung in einem Fertiggewebe ein spannungsloser Ruhezustand des Garnes ist, so bedeutet das, daß beim Falten eines Gewebes die Deformation der Einwebung und deren Erholung — wobei die ursprüngliche Lage erreicht wird — in hohem Maße bestimmend für das Knitterverhalten des Gewebes sind.

Mit dem Zweck, eine Vorstellung von der Wichtigkeit dieser Einwebung zu erhalten, sind in Abbildung 2 das Knitterverhalten eines glatten Stahldrahtes und das eines solchen „mit Einwebung“ dargestellt worden. Die Materialeigenschaften beider Drahte sind gleich. Deutlich kann man sehen, daß bei Biegung um den gleichen Krümmungsradius die Erholung des Drahts „mit Einwebung“ größer ist. Die aufgezwungene Biegung ist bei dem Draht „mit Einwebung“ auf dieselbe Weise aufgenommen worden, wie dies aus dem Gewebedurchschnitt ersichtlich war.



bb. 2: Deformation eines glatten Stahldrahtes und eines solchen „mit Einwebung“

Auch auf Grund dieser Prüfung kann gefolgert werden, daß das Knitterverhalten von Geweben nicht nur von den elastischen Eigenschaften des Materials, sondern auch von der Einwebungsstabilität abhängt. Um einen Eindruck zu erhalten, in welchem Ausmaß dies der Fall ist, wurde das Knitterverhalten einer Reihe ganz unterschiedlicher Gewebe (trocken und naß) mit dem Stabilisationsvermögen der Einwebung von gedehnten Drahten verglichen. In Abbildung 3 ist die Meßmethode schematisch wiedergegeben worden.

Die Abbildungen 4 a und 4 b zeigen die Ergebnisse von zwei Probeserien. Wenn man alle möglichen Begleit-



Nach Coffin<sup>4</sup> kann der Zusammenhang zwischen der Anzahl von wechselnden Spannungen, denen das Material widerstehen kann, und der bleibenden Deformation ( $\Delta E_p$ ), die bei einer bestimmten Belastung entsteht, durch die Formel  $n = \gamma \Delta E_p^{-2}$  wiedergegeben werden, wobei  $\gamma$  eine Konstante ist. Für ein gegebenes Material kann man also annehmen, daß die Größe der angewandten Spannung für die Anzahl der wechselnden Belastungen, die das betreffende Material „vertragen“ kann, bestimmend ist.

Auf dem Gebiet der Textilien bestehen relativ wenige Publikationen hinsichtlich der Relation zwischen der Ermüdung und den Fasereigenschaften. Untersuchungen von Lefferdink und Briar<sup>5</sup>, Hamburger<sup>6</sup> und Susich<sup>7</sup> beziehen sich zwar auf diese Aspekte, aber die allgemeinen experimentellen Schwierigkeiten, denen man gewöhnlich bei der Bestimmung der Materialeigenschaften von Fasern unter Druck- und Biegebeanspruchung begegnet, sind wahrscheinlich die Ursache davon, daß ein quantitativer Zusammenhang — wie dies bei Metall der Fall ist — für Textilien schwer zu erkennen ist.

Im Rahmen dieser Übersicht genügt aber der Schluß, daß die Faserermüdung eine wichtige Rolle beim Verschleiß im Gebrauch spielt. Die Amplitude der variierenden Faserbelastungen und die permanente Deformation, die sich hierbei ergibt, sind deshalb auch hierfür bestimmend.

**5. Die Konsequenzen für Textilmaterialien**

Die mikroskopischen Untersuchungen von Clegg haben sich nicht allein auf die Studien von Beschädigungsformen, wie sie an Fasern während des Verschleißes im Gebrauch auftreten, beschränkt. Dieselbe Publikation gibt auch einen Eindruck über die Art, wie der Verschleiß im Gebrauch bei einer Gewebefläche anfängt und fortgesetzt wird. Der Verschleiß entsteht durch einen Kontakt mit einer externen Fläche und eine relative Bewegung zu dieser Fläche. Deshalb ist es klar, daß die meisten vorspringenden Teile des Gewebes in erster Linie dem Verschleiß ausgesetzt sind.

Abbildung 6 zeigt eine Figur aus der Veröffentlichung von Clegg, aus der der Ablauf des Verschleißes ersichtlich ist. Diese Abbildung illustriert, daß der Verschleiß bei den äußeren Fasern beginnt. Erst wenn diese vernichtet worden sind, greift er die tiefer gelegenen Fasern an.

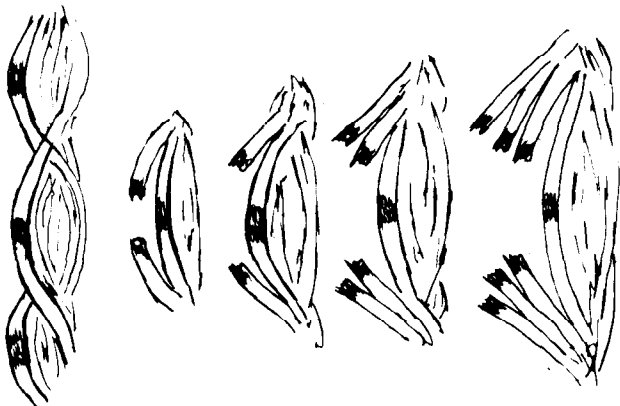


Abb. 6: Abnutzung eines Baumwollgewebes

Auf Grund dieser allgemeinen Ermüdungsaspekte kann man feststellen, daß

- eine elastische Faser mit einem niedrigen Elastizitätsmodul,
- ein voluminöses Garn sowie
- eine nicht zu feste Bindung des Garnes im Gewebe dazu beitragen, den Verschleiß durch Ermüdung hinauszuhalten.

Ausgehend von ihren Eigenschaften werden Gewebe aus Wolle, Nylon bzw. aus Polyester, was die Ermüdungserscheinungen betrifft, relativ günstig sein, während die mit Kunstharz ausgerüsteten Zellulosegewebe wegen ihrer Sprödigkeit gegen den Ermüdungsverleiß sehr empfindlich sind.

**6. Modifikation von Flachsfasern**

Wie bereits erwähnt, ist die Dehnung der Flachsfaser gering (ungefähr 1,5%) und die Festigkeit durch die hohe Orientierung relativ hoch. Der Energieinhalt dieser ziemlich steifen Faser ist hierdurch verhältnismäßig klein. Im allgemeinen wird durch eine Kunstharzausrüstung die Festigkeit und die Dehnung von Zellulosefasern vermindert. Bei Flachs findet im Prinzip derselbe Prozeß statt, aber wegen der schon niedrigen Dehnung in der Ausgangsposition ist diese Verminderung doch von sehr großer Bedeutung.

Mit Rücksicht auf die Resultate, die in unserem Institut<sup>8</sup> durch Modifizierung von Baumwolle zur Knittererholungs-ausrüstung schon erreicht wurden, ist es klar, daß man versuchte, auch für die Flachsfaser mittels Quellbehandlungen mit anschließender Orientierung durch Dehnung der gequollenen Fasern eine Verbesserung des Energieinhalts zu erzielen. In den Abbildungen 7 a, 7 b, 7 c ist eine Übersicht über den Verlauf von Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei Quell-

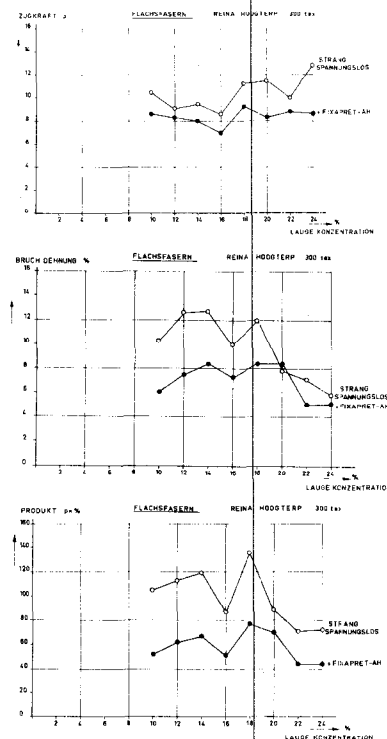


Abb.7a-c: Übersicht über den Verlauf von Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei Quellbehandlungen mit unterschiedlichen Laugenkonzentrationen

behandlungen mit unterschiedlichen Laugenkonzentrationen gegeben.

Vergleicht man den Energieinhalt (Zugfestigkeit  $\times$  Bruchdehnung) des Rohmaterials mit dem Energieinhalt der gequollenen Fasern im allgemeinen, so zeigt sich in jedem Fall, daß dieser ungefähr verdoppelt werden kann. Nach einer Kunstharzausrüstung der Fasern geht diese Verbesserung allerdings wieder teilweise verloren, aber ihr Energieinhalt übertrifft noch immer den des Rohmaterials.

Es wurden Prüfungen durchgeführt, um festzustellen, inwieweit dieser verbesserte Energieinhalt nun auch auf den Verschleiß eines mit Kunstharz ausgerüsteten Leinengewebes Einfluß hat. Zu diesem Zweck stellte man aus Garnen, bei denen die Fasern einmal einer Verbesserung des Energieinhaltes unterzogen worden waren und einmal nicht, Probegewebe her. Als Maßstab für den Verschleiß wählte man die Gewichtsverluste, die bei den Prüfungen mit dem Accelerator entstehen. In Tabelle 1 ist anhand dieser Probegewebe eine Übersicht über die Resultate dieser Tests wieder gegeben.

**Tabelle 1: Der Einfluß der Modifikation von Flachs im Vergleich mit Flachs/Polyestermischungen**

Zusammensetzung	Gewicht g	Blanko			Kunstharzausrüstung mit 75 g/l			Kunstharzausrüstung mit 150 g/l		
		Knitterwinkel trocken	Knitterwinkel nass	Verschleiss- verlust %/min	Knitterwinkel trocken	Knitterwinkel nass	Verschleiss- verlust %/min	Knitterwinkel trocken	Knitterwinkel nass	Verschleiss- verlust %/min
75 % Flachs (normal) + 25 % Polyester	ca. 250	148	208	0,55	262	271	4,0	263	284	7,3
75 % Flachs (mod.) + 25 % Polyester	ca. 250	165	178	0,7	229	235	1,26	260	245	1,6
50 % Flachs (normal) + 50 % Polyester	ca. 250	190	275	0,65	266	290	2,1	280	288	3,4
50 % Flachs (mod.) + 50 % Polyester	ca. 250	230	205	0,50	265	285	0,60	275	270	0,92

Um zu untersuchen, welchen Einfluß diese Verbesserung hat, wurden übereinstimmende Gewebe aus 50 : 50 und 75 : 25 Flachs/Polyester hergestellt. Auch diese Gewebe wurden mit Kunstharz ausgerüstet. Die festgestellten Verschleißverluste erlauben den Schluß, daß die Verbesserung des Energieinhalts der Flachsfaser einen sehr günstigen Einfluß auf die Verschleißfestigkeit von Leinengeweben hat, wenn diese knitterfrei ausgerüstet werden. Diese Verbesserung ist derart, daß diese — was die Größe betrifft — mit einem Ersatz von 50 Prozent Flachs durch Polyesterfasern vergleichbar ist. Obwohl die erhaltenen Knitterwinkel bei einer Kunstharzausrüstung von 150 g/l als „ziemlich gut“ betrachtet werden können, gelten sie leider noch nicht als „sehr gut“.

Eine Erhöhung des Kunstharzanteils würde zwar eine Verbesserung ergeben, aber es ist dann zu erwarten, daß auch der Verschleißverlust zunehmen und hierbei akzeptable Grenzen überschreiten würde, weil man nämlich davon ausgeht, daß bei einer guten Haltbarkeit ein Verschleißverlust von ungefähr 2 Prozent pro Minute auftreten kann. Die Knitterwinkel der 50 : 50 Flachs/Polyestermischung sind deutlich besser als die des reinen Flachsfasergewebes, obwohl der Verschleißverlust auch in diesem Fall noch ziemlich hoch ist.

**7. Neue Erwägungen**

Aus den mikroskopischen Aufnahmen von Clegg ist

zu erkennen, daß der Gewebeverschleiß bei den äußeren Fasern anfängt. Nach deren Zerstörung sind auch die tiefer gelegenen Fasern dem Verschleiß ausgesetzt. Die Betrachtungen hinsichtlich der Bedingungen zur Knittererholung von Geweben haben gezeigt, daß hierbei besonders die Stabilität und die Elastizität der Einwebung eine wichtige Rolle spielen. Auf Grund dieser beiden Erwägungen sollte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß noch eine weitere Verbesserung des Zusammenhangs zwischen den Knitterwinkeln und der Verschleißfestigkeit zu realisieren wäre, wenn man dafür Sorge trüge, daß bei der Kunstharzausrüstung der Stoffe die äußeren Fasern wenig oder kein Kunstharz enthielten.

Experimentell stellte sich heraus, daß diese Annäherung — besonders auch wegen der Migrationserscheinungen von Kunstharz — eine sehr schwere Aufgabe bedeutete.

In verschiedenen Publikationen über die Anwendungsmöglichkeiten von Polyesterschrumpffasern<sup>9,10</sup> wird auf die Vorteile, die diese Fasern bei Mischung mit Naturfasern besitzen, hingewiesen. Durch das Schrumpfverhalten von Polyester werden die Zellulosefasern zur Außenseite des Garnkörpers gedrängt. Aus Cleggs Beobachtungen der Verschleißform geht hervor, daß — jedenfalls für diesen Gewebetyp — die Anwendung von Polyesterschrumpffasern vom Standpunkt des Verschleißes bei Kunstharz- (oder Reaktant-)Ausrüstung prinzipiell unrichtig ist und nur zu einer starken Verminderung der Lebensdauer des Stoffes führt.

Bei der Modifizierung von Flachsfasern konnte festgestellt werden, daß — im Gegensatz zu den Prüfungen an Baumwolle — die Verstreckung einer gequollenen Flachsfaser über ihre ursprüngliche Länge unmöglich war und daß die Kräfte, die zur Orientierung der gequollenen Flachsfaser notwendig sind, viel größer waren als bei Baumwolle.

Weiters konnte gezeigt werden, daß die Flachsfaser in Abhängigkeit von der angewandten Laugenkonzentration während der spannungslosen Quellung zu sehr hohen Prozentsätzen schrumpfen kann. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde der Gedanke geäußert, die Flachsfaser als Schrumpffaser ähnlich wie zum Beispiel Polyester HSR einzusetzen. Die hierzu nötigen Messungen wurden nach den Vorschriften, die Gernhardt und Geitel<sup>11</sup> in diesem Zusammenhang entworfen haben, vorgenommen. In Abbildung 8 sind die Resultate dieser Vergleichsprüfung dargestellt.

Die Leinen- und Baumwolllinien sind Resultate eigener Messungen, während die Linie für Polyester HSR der Literatur entnommen worden ist. Aus der Graphik wird ersichtlich, daß die Schrumpfkraft von Flachs (Leinen) mehr als viermal so groß ist wie die von Polyester HSR.

Der größte Einsatz der Schrumpffasern liegt auf dem Gebiet der Mischungen mit nichtschrumpfenden Fasern, weil sich hierbei die Möglichkeit, voluminöse Garne herzustellen, eröffnet.

Es wurde schon auf die prinzipielle Unrichtigkeit hingewiesen, die Polyester-HSR-Faser in Mischungen mit Zellulosefasern, die zugleich einer Kunstharzausrüstung unterworfen werden, anzuwenden, und auf Grund derselben Annahme sollte auch im Hinblick auf



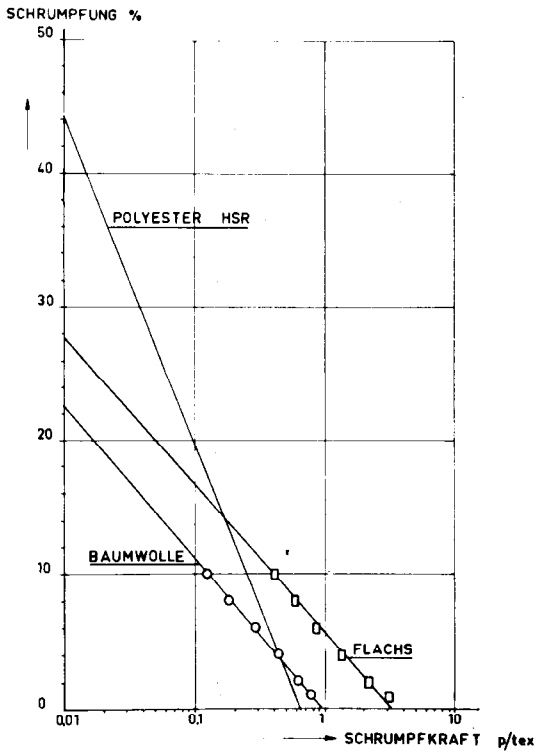


Abb. 8: Die Schrupfkraft von Baumwolle, Flachs und Polyester HSR im Vergleich

die Verschleißfestigkeit eine ideale Garnkonstruktion entstehen, wenn (z. B. in einer Flachs/Polyestermischung) die Flachsfaser als Schruppfaser benutzt wird. Die Polyesterfaser wird in diesem Fall zur Oberfläche gedrängt. Aus diesem Grund lag es nahe, im Rahmen der Flachsuntersuchungen Kombinationen von Flachsfasern mit normalen Polyesterfasern genau zu überprüfen. Um einen Einblick zu erlangen, in welchem Maße die schrumpfende Flachsfaser die Voluminösität des Mischgarns erhöht und die Polyesterfaser beim Schrumpfen zur Oberfläche drängt, ist in den Abbildungen 9 a und 9 b der Querschnitt eines 50 : 50 Flachs/Polyestergarns vor und nach der Schrupfbehandlung dargestellt worden.

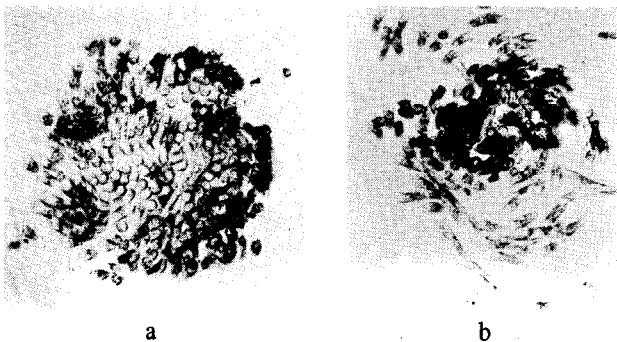


Abb. 9 a: Garnquerschnitt Flachs/Polyester (50 : 50) vor der Schrupfung des Flachses

Abb. 9 b: Garnquerschnitt Flachs/Polyester (50 : 50) nach der Schrupfung des Flachses

Der größere Luftanteil zwischen den Fasern nach dem Schrumpfen weist auf eine starke Erhöhung der Garnvoluminösität hin. Außerdem kann festgestellt werden,

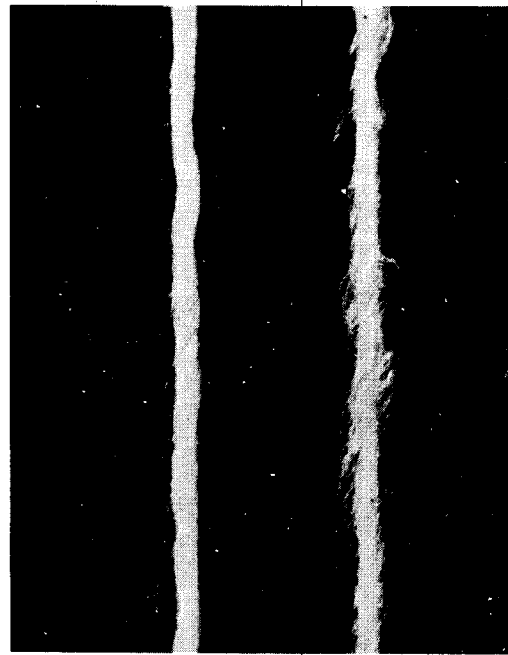


Abb. 10: Längsansicht des Garnes aus 50 : 50 Flachs/Polyester vor und nach der Schrupfung des Flachses

daß die Polyesterfaser durch das Schrumpfen wirklich in hohem Maße zur Oberfläche gebracht worden ist.

Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 10 auch noch eine Längsansicht des betreffenden Mischgarns vor und nach der Schrupfbehandlung gegeben. Auch dieses Bild bestätigt, daß sich die Garnvoluminösität bedeutend erhöht hat

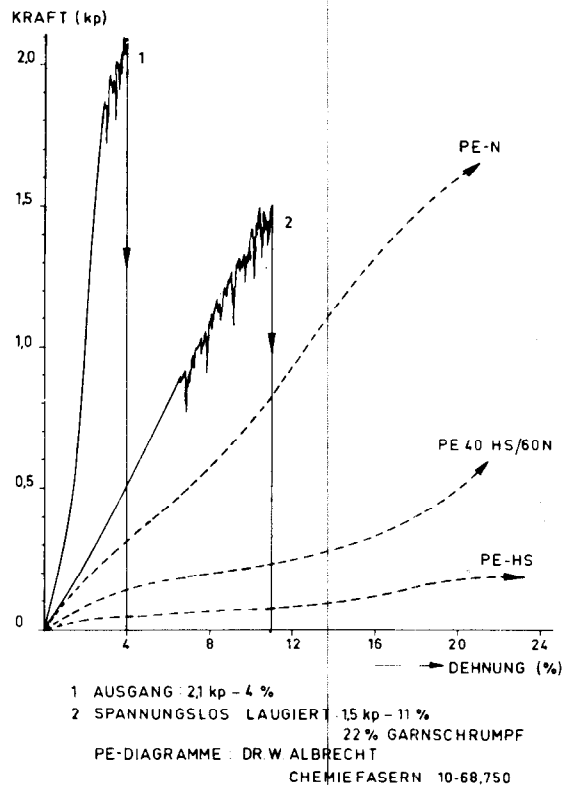


Abb. 11: Kraft-Dehnungskurven für geschrumpfte Flachs/Polyesterfasern

Bei der Verarbeitung von Garnen, die mit Hilfe der Schrumpffasern voluminös gemacht worden sind, ist der Zusammenhang zwischen dieser entwickelten Voluminösität und der Garnbelastung von großer Bedeutung. Werden jedoch diese Garne bei der weiteren Verarbeitung mit zu hohen Spannungen belastet, so geht die erhaltene Voluminösität größtenteils wieder verloren. In „Chemiefasern“, Oktober 1968, weist W. Albrecht<sup>10</sup> auf die Bedeutung der oben genannten Eigenschaft hin und gibt in einer Graphik für verschiedene Mischungen den Verlauf der Kraft-Dehnungskurven an. Wir haben zum Vergleich die Kraft-Dehnungskurven für geschrumpfte Flachs/Polyesterfasern hinzugefügt (Abbildung 11).

Für verschiedene Mischungen aus Diolen HS mit Diolen normal ist die kritische Belastungsgrenze ungefähr 5 km Reißlänge. Daraus folgt, daß die kritische Grenze für Flachs/Polyester bedeutend höher liegt.

**8. Flachs/Polyestergewebe, hergestellt aus Schrumpffasern**

In den vorhergehenden Überlegungen wurden die Bedingungen festgelegt, die zur Erhaltung knitterfreier Gewebe nötig sind, damit diese nach der Kunstharzausrüstung gute Pflegeeigenschaften und auch noch einen guten Widerstand gegen Verschleiß besitzen. Es kann angenommen werden, daß die bis jetzt erreichten Resultate, nämlich die Verbesserung des Energieinhalts der Flachsfaser und der Bausch des Flachs/Polyestergarns durch Benutzung der Flachsfaser als Schrumpffaser, in hohem Maße den gestellten Bedingungen entsprechen.

Infolge des Bausches nehmen einerseits die angreifenden Kräfte und die dazugehörige Verlängerung der Fasern beim Falten ab — was zur Knittererholung beiträgt —, andererseits verbessert der größere Energieinhalt der Flachsfaser und der Bausch des Garns die Verschleißfestigkeit, da die Polyesterfaser an die Oberfläche gedrängt wird und dadurch eine schützende Wirkung ausübt. Um dies zu beweisen, wurden in kleinem Umfang neue Probegewebe auf die in Tabelle 1 erwähnte Weise hergestellt. Die Daten dieser neuen Serie sind in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2: Vergleich von normalem mit modifiziertem Flachs in Flachs/Polyestermischungen**

Zusammensetzung	Gewicht %	Blanke		Verschleissverlust %/min	Kunstharzausrüstung mit 75 g/l		Kunstharzausrüstung mit 150 g/l			
		Knitterwinkel trocken	nass		Knitterwinkel trocken	nass	Knitterwinkel trocken	nass	Verschleissverlust %/min	
100 % Flachs (normal)	ca. 250	129	116	0,8	214	213	6,0	260	240	11,5
100 % Flachs modifiziert	ca. 250	159	166	3,9	195	224	2,4	255	245	3,7
75 % Flachs (normal)	ca. 250	148	208	0,55	252	271	4,0	263	284	7,3
25 % Polyester										
50 % Flachs (normal)	ca. 250	190	225	0,65	265	290	2,1	280	288	3,4
50 % Polyester										

Ungeachtet der Streuung der Resultate, die wahrscheinlich auf die primitive Weise, nach der diese ersten Schrumpfgarne und Probegewebe hergestellt worden waren, zurückzuführen ist, kann in jedem Fall die Folgerung gezogen werden, daß diese Resultate die gestellte Hypothese bestätigen und daß dieser Weg eine echte Möglichkeit zur Herstellung von Ge-

weben mit guten Pflegeeigenschaften bietet, die eine mehr als ausreichende Verschleißfestigkeit aufzuweisen haben.

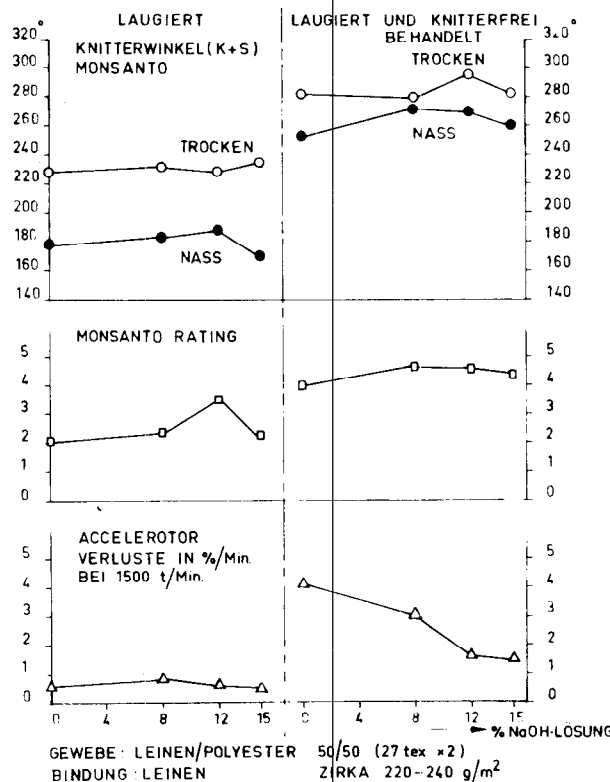
Die niedrigen Verschleißverluste von Geweben, hergestellt aus den modifizierten und gebauschten Flachs/Polyestergarnen, erlauben es überdies, den Kunstharzanteil noch zu erhöhen, was auch noch zu einer Verbesserung der Einwebungsstabilität führt. Ferner können noch bessere Knittererholungseigenschaften realisiert werden.

In Tabelle 3 sind anhand einer Übersicht die Eigenschaften einer Anzahl von Geweben dargestellt. Diese Gewebe werden in Zukunft mit dem Namen vi-o'lin-Gewebe gekennzeichnet werden.

**Tabelle 3: Eigenschaften verschiedener vi-o'lin-Gewebe**

Code	A	B	C	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	E	E <sub>1</sub>	F	F <sub>1</sub>	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
Garnnummer No. (Tex)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)	50/2 (126/2)
Anzahl Fäden 10 cm													
Kette	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Schuss	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Gew. m	240	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330
Versteilungsverlust Klein Accel. (mln/1500 t)	1,3	1,3	1,7	1,7	1,7	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4
Knitterwinkel Monsanto													
Trocken	157	148	137	164	148	113	123	111	155	142	131	154	138
Nass	157	148	137	164	148	113	123	111	155	142	131	154	138
Monsanto Rating	3,9	2,6	2,75	3,16	3,02	3,75	3,4	3,2	3,3	3,3	3,4	3,4	3,1
Accel. (mln/1500 t)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Washwear rating	3,0	4,4	3,8	3,9	4,1	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,4	4,7

In Abbildung 12 sind die oben genannten Daten nochmals graphisch zusammengefaßt.



**Abb. 12:** Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Knittereigenschaften und Verschleißwerte vor und nach der Vernetzung mit 150 g/l Reaktant (5 min bei 150° C)

**Literatur:**

- 1) W. J. Hamburger, M. M. Platt und H. M. Morgan: "Mechanics of elastic performance of textile"; Text. Res. J. 11, 695, (1952)
- 2) G. G. Clegg: "Microscopical examination of worn textile articles"; J. Text. Inst. 40, T 449-480 (1949)
- 3) M. L. Rollings, I. V. de Gruy, T. R. Hensar und J. H. Carra: "Abrasion phenomena in durable-press cotton fabrics"; Text. Res. J. p. 903-916, October 1970
- 4) L. F. Coffin: "Symposium on internal stresses and fatigue of metals"; Elsevier Publishing Co. (1959)
- 5) T. B. Lefferdink und H. P. Briar: "The role of single fibre flax fatigue in abrasion resistance of fabrics"; Text. Res. J., 477-482, June 1959
- 6) W. J. Hamburger: "Mechanics of abrasion of textile material"; Text. Res. J. 15, 169 (1945)
- 7) G. Susich: "Abrasion damage of textile fibres"; Text. Res. J. 24, 210-228 (1954)
- 8) J. J. de Boer und H. Borsten: "Relation of intermicellar bonding and some mechanical properties of swollen cotton fibres"; Text. Res. J. 39 (4), 346-351 (1969)
- 9) V. Decker: „Verarbeitung von Polyester-HSR in Mischung mit Flachsanteilen für Obertrikotagen“; Textiltechn. 23, 158 (1973)
- 10) W. Albrecht: „Über die Eigenschaften der Diolen-Hochschrumpffasern“; Chemiefasern 10, 746 (1968)
- 11) S. Gernhardt und K.-H. Geitel: „Untersuchungen über die Schrumpfbestimmung bei hochschrumpfenden Polyesterfasern“; Deutsche Textiltechn. 20, 11 (1970)

**Diskussion**

**Köb:** Darf ich der allgemeinen Diskussion einige Fragen vorausschicken, die meiner Meinung nach offen waren und unbedingt kommen müßten.

Hat das Spinnverfahren, das eine ganz besondere Art ist, auf Ihr Verfahren einen nennenswerten Einfluß, oder könnte man auch Polyester und Flachs nach einem normalen Spinnverfahren verarbeiten und anschließend Ihrer beschriebenen Behandlung unterziehen? Ist ein innerer Zusammenhang vorhanden zwischen dem Nachbehandlungsverfahren und dem Spinnprozeß, der nicht unbedingt unterstrichen wurde?

**Selling:** Nein, Sie können das Verfahren im Prinzip auch auf ganz normal gesponnenes Flachsgarn anwenden, aber die Drehung hemmt das Nachaußentreten der Polyesterfaser. Hier geht es aber vor allem um den Preis. Wenn man beispielsweise ein 60/2 Garn normal aufbereitet, so setzt sich der Preis aus Spinnen, Doublieren und Zwirnen zusammen, so daß Sie zu Herstellungskosten von 18 Gulden kommen. Wenn man nun nach unserer neuen Methode zwirnlos arbeitet, liegen die Produktionskosten viel niedriger. Die hohen Kosten waren immer schon ein Nachteil für die Verarbeitung von Flachsfasern, darum mußte die Technologie eben geändert werden.

**Köb:** Es ist von Laugenbehandlung die Rede, aber es wurde keine Andeutung gemacht, wo diese Behandlung erfolgt. Wird sie am Garn, auf der Spule, durchgeführt, oder liegt hier ein besonderes Verfahren vor?

**Selling:** Im Prinzip muß diese Behandlung nur spannungslos erfolgen. Am besten kann man es natürlich an

den Garnen bewirken — aber jede Garnbehandlung ist teuer. Es gibt aber auch die Möglichkeit, ein spezielles Gewebe herzustellen und — dies ist zwar nicht ideal — diese Behandlung am fertigen Gewebe vorzunehmen.

**Köb:** Bisher wurde es aber nur am Garn, auf Spulen, gemacht.

**Selling:** Ja.

**Köb:** Über die Behandlungsmedien wollen Sie sich nicht äußern? Müssen wir bei Lauge bleiben?

**Selling:** Darüber zu reden, ist noch nicht angebracht.

**Köb:** Es war ein Knitterwinkel von über 200 angegeben. Ist das etwas anderes als der nach der Monsanto-Methode bestimmte?

**Selling:** Das bezieht sich auf Kette und Schuß gemeinsam.

**Falzhansl:** Da Sie zwirnlose Garne herstellen, nehme ich an, daß Sie sehr hohe Spinnengeschwindigkeiten erreichen. In welcher Größenordnung liegen diese?

**Selling:** Beim normalen Spinnen ist die Geschwindigkeit von der Garnnummer abhängig. Normale Mittelwerte für die Spinnengeschwindigkeit liegen zwischen 10 und 12 m/min. Beim zwirnlosen Spinnen erreichen wir normalerweise Werte von 150 m/min.

**Köb:** Könnten Sie uns dafür vielleicht irgendwelche Literaturangaben geben?

**Selling:** Auf verschiedenen Kongressen habe ich schon über das Zwirnlosspinnen gesprochen, zum Beispiel in Paris. Sonderdrucke darüber können Sie von mir erhalten.

**Kleber:** Sie haben sich auf die Verschleißfestigkeit von Flachs bezogen. Aus Arbeiten des Instituts für Leinenforschung aus Bielefeld ist bekannt, daß der Acceleratorwert bzw. das, was Sie mit Verschleißfestigkeit bezeichnen, und die sogenannte Waschmaschinenfestigkeit in keinerlei Relation zueinander stehen. Wie sieht das bei Ihrem Gewebe aus? Ist es in der Gebrauchsfestigkeit, das heißt in der Maschinenfestigkeit, auch deutlich verbessert?

Es wurde ja von Frau Dr. Lambrino gefunden, daß ein hoher Scheuerverlust, das heißt ein hoher Acceleratorwert, mit der sogenannten Gebrauchstüchtigkeit nicht korreliert werden kann, so daß Scheuerverluste von 10, 15 ja sogar 25 % keinerlei Beeinträchtigung des Leinengewebes in der Waschmaschine nach sich ziehen.

**Selling:** Ich bin damit ganz einverstanden. Ich habe aber auch nicht über die Waschbeständigkeit gesprochen. Vielleicht kann ich Ihnen das erklären, denn auch wir haben darüber sehr viele Untersuchungen gemacht — Leinen ist demnach als Gewebe, hergestellt aus feinen Garnen, sehr gut waschbar und hat eine sehr hohe Waschbeständigkeit, nur ist Leinengarn heute in höheren Nummern viel zu teuer. Deshalb muß man grobe Garne machen, und aus den groben Garnen kann man nur grobe Gewebe herstellen. Grobe und lockere Gewebe verlieren aber während des Waschens so viele Fasern, die absplittern, daß die Beständigkeit zurückgeht. Das Leinen verliert daher nicht durch einen chemischen Abbau seine Eigenschaften beim Waschen, sondern es verliert Fasern aus dem Gewebe. Wir machen aber nur Gewebe mit Garnnummern, die sehr hoch sind, weil wir ja sehr schnell spinnen können. Wenn man beispielsweise ein Gewebe aus einem Garn mit der Nummer 20 und eines mit der Nummer 40, das ist ein feines Garn, vergleicht, dann ist die Lebensdauer des feinen Gewebes nach dem Waschen fünfmal größer als die des groben. Das sind nur ökonomische Aspekte.

So ist die „ewige“ Lebensdauer des Leinens verlorengegangen. Das hat aber nichts mit dem chemischen Abbau oder irgend etwas anderem zu tun. Da unsere Garne mit sehr hohen Garnnummern gemacht sind, fürchten wir keinen Festigkeitsverlust durch das Waschen.

**Köb:** Denken Sie für dieses Verfahren auch Lizenzen zu geben?

**Selling:** In den Niederlanden haben bereits zwei Textilfirmen dieses Verfahren in ihr Programm aufgenommen. Wenn aber jemand daran interessiert ist, so habe ich Muster da und könnte gerne darüber sprechen.

**Köb:** Ich danke Ihnen für Ihre interessanten Ausführungen. Das war ja ein Gebiet, das nicht nur von der Modifizierung und dem Einsatz des Flaches her interessant war, sondern auch von der Art der Technologie, die hier eingesetzt wird.

## Die mechanische Verfestigung von Vliesen aus Chemiefasern durch Vernadeln — einige neuere Erkenntnisse

Professor Dr.-Ing. Joachim L ü n e n s c h l o ß  
Institut für Textiltechnik  
der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen

Obwohl die Anfänge der Nadelfilztechnik bis in das Jahr 1870 zurückreichen, hatte diese Technologie bis Mitte dieses Jahrhunderts für die industrielle Großproduktion eine untergeordnete Bedeutung. Mit der zunehmenden Verwendung synthetischer Fasern vollzog sich ein grundlegender Wandel. Während früher vorwiegend Jute und Faserabfälle vernadelt wurden, gelang es mit dem Einsatz hochwertiger Chemiefasern, neue Produkte höherer Qualität herzustellen.

Das Nadeln von Vliesen hat eine Reihe von Anwendungsgebieten gefunden, zu denen als wichtigstes die genadelten Fußbodenbeläge zählen. Weiter zu nennen sind als Nadelfilzprodukte Filter, Papiermaschinenfilze, Syntheseleder und anderes.

Die in dem Referat behandelten Untersuchungen befassen sich mit dem Vernadelungsvorgang und mit den Eigenschaften der Produkte bei hohen Einstichfrequenzen, wobei gleichzeitig die Wechselwirkung dieser Maßnahme mit der Variation anderer wichtiger Einflußgrößen untersucht wird. Es wird aufgezeigt, daß es vom Vernadelungsvorgang und vom Ergebnis her durchaus möglich ist, mit sehr hohen Einstichfrequenzen zu arbeiten, wobei die Erhöhung der Einstichfrequenzen maschinenbaulich mit erheblichen Schwierigkeiten und erhöhtem Aufwand verbunden ist.

In einem zweiten Teil befaßt sich der Referent mit dem kurzfristigen und dem langfristigen Nadeleinstich-Kraftverlauf sowie mit den Beziehungen zum Nadelverschleiß und zu den Masseschwankungen des Vlieses.

Though the first elements of the needle-felting technique may be found already in 1870, this technology up to the middle of our century remained unimportant with regards to the industrial production. Together with the increasing use of synthetic fibres, a fundamental change took place. Whilst formerly mainly jute and waste fibres had been needle-felted, now by using first-class synthetic fibres new products of higher quality could be manufactured.

The needle-felting of fibre fleeces has found various fields of application, the most important of which are the needle-felted floor coverings; further more there are filters, paper machine felts, synthetic leather etc. which may be mentioned.

The researches reported on deal with the needle-felting process and the properties of the products made by high punching frequencies, being examined at the same time the interrelation between this measure and the variation of other important influencing factors. The present study of the needle-felting process and the obtained results show that it is quite possible to manufacture by high punching frequencies; which however would cause considerable difficulties regarding engineering and increased costs.

The second part of the researches deals with the short-term- and long-term-registration of the needle punching force as well as with its interrelation to needle wear and the variations of the fleece weight.

### 1. Einleitung

Die Nadelfilztechnik ist bedeutend älter, als zunächst angenommen wird. Ihre Anfänge reichen zurück bis

in das Jahr 1870. Noch bis etwa 1950 hatte die Nadelfilztechnik jedoch für die industrielle Großproduktion eine untergeordnete Bedeutung. Erst dann vollzog sich ein grundlegender Wandel. Man begann, sich in größerem Maße mit der Technologie von Vliesstoffen zu beschäftigen. Während früher vorwiegend Jute und Faserabfälle vernadelt wurden, gelang es mit dem Einsatz von hochwertigen Chemiefasern — vorerst hauptsächlich Polyamidfasern —, neue Produkte von hoher Qualität herzustellen. In der Mitte der 60er Jahre wurden die Nadelfilzmaschinen entscheidend verbessert. Die Bauweise wurde wesentlich schwerer und präziser. Zugleich wurde es möglich, die Nadelfilzmaschinen im Dauerbetrieb laufen zu lassen und die Hubzahl außerordentlich zu steigern, nämlich von ca. 400 U/min auf ca. 800 bis 1000 U/min. Die Ziele der dargelegten Entwicklung bestehen in einer Erhöhung der Produktion sowie in einer Verbesserung der hergestellten Nadelvliesstoffe.

Das Nadeln von Vliesen hat verschiedene Anwendungsgebiete gefunden. Das wichtigste Einsatzgebiet sind die Nadelfilzbodenbeläge. Bis etwa zum Jahre 1971 konnte man nur glatte und weitgehend unstrukturierte Nadelfilzbodenbeläge herstellen. Sie besaßen im Hinblick auf ihr Aussehen, ihr Trittverhalten etc. nur einen begrenzt textilen Charakter und nahmen deshalb eine Zwischenstellung zwischen nichttextilen Belägen und den konventionellen Teppichen ein. Seit ungefähr zwei Jahren ist es möglich, eine polartige Strukturierung der Oberfläche mit entsprechenden Musterungseffekten zu erzielen. Dies geschieht mit Hilfe der Loop- und Musterungstechnik und ergibt Velours-, Rippenware oder eine profilierte Warenoberfläche.

Weitere Einsatzgebiete für die Nadeltechnik sind bei der Produktion von Filtern für flüssige und gasförmige Medien, als Produktionsstufe bei der Herstellung von Syntheseleder sowie bei der Herstellung von Papiermaschinenfilzen anzutreffen.

Über die Nadelfilztechnik liegt eine große Anzahl von Untersuchungen und Veröffentlichungen vor, von denen die wichtigsten aus den letzten zwei bis drei Jahren genannt seien<sup>1-13</sup>. Eine Zusammenstellung mehrerer Original-Arbeiten wird von Lennox-Kerr<sup>6</sup> gegeben. In einer Reihe von eigenen Veröffentlichungen<sup>8-11</sup> berichteten wir über Untersuchungen des Vernadelungsvorganges, insbesondere die Einstichkräfte sowie über die Eigenschaften des genadelten Vlieses.

Der Ablauf der Nadelfilztechnik sowie die Eigenschaften des Produktes werden von dem verwendeten Fasermaterial<sup>9,10</sup> und der Nadelfilzmaschine<sup>3</sup> beeinflusst.

Die wichtigsten, von seiten des Fasermaterials gegebenen Einflußgrößen sind:

- die Faserart (wie z. B. Polyamid und Polypropylen als wichtigste Substanzen, daneben Polyester und Polyacrylnitril);
- Faserlänge, Faserfeinheit, Kräuselung, Mattierungsgrad, Querschnittsform, Avivierung;
- die vorgelegte Vliesmasse u. a.

Die wichtigsten Einflußgrößen von seiten der Nadelfilzmaschine sind:

- Nadelform, Nadelfeinheit, Nadelstellung, Einstichtiefe, Einstichdichte und Hubfrequenz.

Die zu ermittelnden Zielgrößen erfassen einerseits den Vernadelungsvorgang und andererseits die Eigenschaften

der vernadelten Ware. Interessierende Zielgrößen sind u. a.:

- die Kraft und ihr Verlauf an einzelnen oder mehreren Nadeln,
- die Dimensionsänderungen in Längs- und Querrichtung,
- Quadratmetergewicht, Luftdurchlässigkeit, Filzdicke sowie
- Reißkraft, Reißlänge und Reißdehnung in Längs-, Quer- und Diagonalrichtung.

In der Vergangenheit wurden bereits umfangreiche Untersuchungen des Vernadelungsablaufes und der Zusammenhänge bei niedrigen Einstichfrequenzen durchgeführt.

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich nun mit dem Vernadelungsvorgang und den Eigenschaften der Produkte bei hohen Einstichfrequenzen, wobei gleichzeitig die Wechselwirkung dieser Maßnahme mit der Variation anderer wichtiger Einflußgrößen untersucht wird. Ferner wird in diesem Vortrag dem Nadeleinstichkraftverlauf während eines Einstichs und über längere Nadelbenutzungszeiten in Verbindung mit auftretendem Nadelverschleiß bei der Herstellung von Papiermaschinenfilzen nachgegangen.

**2. Die Untersuchung des Vernadelungsvorganges bei hohen Einstichfrequenzen**

**2.1 Die Durchführung der Untersuchungen**

In der Bewertung der Nadeleinstichfrequenzen sind bis in die jüngste Zeit zwei differierende Ansichten anzutreffen: die eine Richtung vertritt eine Begrenzung der Hubzahl mit 800 U/min und fordert die Intensivierung der vliesverfestigenden Wirkung der einzelnen Nadeln, die andere Richtung verfolgt mit konstruktiven Maßnahmen, so der Verbesserung des Massenausgleiches und Maschinenstabilität, eine erhebliche Erhöhung der Einstichfrequenzen. In der Vergangenheit wurde vielfach die Ansicht geäußert, daß eine Erhöhung der Hubzahl über 800 Hübe/min ungünstig sei, weil sie zu häufiger auftretenden Faserbrüchen und nachteiligen Nadelwärmungen führen müsse.

Die Erhöhung der Hubzahl erfordert eine Verkürzung des Hubes der Maschine, um die Massenkräfte zu reduzieren. Damit wird auch eine Verkürzung der Nadel mit dem Vorteil einer verbesserten Stabilität und ge-

ringerer Biegeeigenschwingungen möglich. Die Untersuchungen wurden dementsprechend auf einer Maschine mit nur 35 mm Hub und mit Nadeln von nur 2,5" Länge durchgeführt.

Abbildung 1 gibt Auskunft über die Maschinendaten und das verwendete Fasermaterial. Der Abstand zwischen Niederhalter und Stichplatte wurde so eng wie möglich eingestellt, um bei dem verlangten Hub von nur 35 mm ausreichend Zeit für den Materialvorschub zu haben. Aus demselben Grunde mußte die Einstichtiefe auf max. 15 mm reduziert werden. Bei den verwendeten close-barb-Nadeln mit ihren geringen Bartabständen und einer Dreikantschaftlänge von nur 22,5 mm bliebe eine größere Einstichtiefe ohnehin wirkungslos.

Die Eigenschaften der lediglich vorgenadelten Faservliese werden in Abbildung 2 angegeben. Diese Werte ermöglichen einen Vergleich mit denen der fertiggenadelten Vliese und gestatten Rückschlüsse auf den Verfestigungseffekt. Für eine sichere Transportierbarkeit von der Vliesherstellung zur Vliesverfestigung waren die Vliese mit 35 Einstichen/cm<sup>2</sup> vorgenadelt worden.

Vliesmasse	200 g/m <sup>2</sup>	350 g/m <sup>2</sup>	500 g/m <sup>2</sup>
<i>Eigenschaften</i>			
Reißkraft längs [kp]	0,5	3,5	15,2
Reißkraft quer [kp]	0,9	5,7	14,7
Reißkraft diagonal [kp]	0,8	3,9	14,9
Luftdurchlässigkeit $\frac{l}{\text{min. } 20\text{cm}^2}$	348	282	248
Filzdicke bei 2 p/cm <sup>2</sup> [mm]	4,66	6,06	6,70
Filzdicke bei 20 p/cm <sup>2</sup> [mm]	3,01	4,66	5,38
genaues Filzgewicht [g/m <sup>2</sup> ]	182,5	348	476

Abb. 2: Eigenschaften des vorgenadelten Vlieses

Maschinendaten

- Besetzungsdichte : 1900 Nadeln / m
- Hub : 35mm
- Vorschub / Hub : 4 mm
- Nadellänge : 2 1/2"
- Vorschub : kontinuierlich
- Abstand Niederhalter - Stichplatte : Vliesdicke + 1mm

Material

- PA 17,0 dtex , 80 mm , halbmatt , unfixiert
- Einkräuselung : 22 - 26 %
- Bogenzahl / 100mm : 100 - 130
- Vlies vorgenadelt mit 35 Einstichen / cm<sup>2</sup>

Abb. 1: Maschinendaten und Fasermaterial

Die Planung, Durchführung und Auswertung der Versuche erfolgte nach dem Prinzip von Faktorversuchen mit n Einflußgrößen (Faktoren). Der verwendete Versuchsplan mit 5 Faktoren ist dem früherer Arbeiten ähnlich<sup>8-11</sup>. Die Untersuchungen wurden als Vergleich zwischen geprägten Nadeln und konventionellen (gestochenen) Nadeln angelegt, indem die gleichen Versuchspläne auf beide Nadelformen angewendet wurden. Die geprägte Nadel stellt eine Entwicklung von Singer dar und ist durch die Art der Herstellung und die Form der Bärte gekennzeichnet (Abbildung 3). Als Vorteile sind die exaktere Herstellung, der wegen des fehlenden kick-up geringere Verschleiß und die damit höheren Standzeiten und schonende Vernadelung zu nennen.

Im Versuchsplan (Abbildung 4) werden die variierten unabhängigen Einflußfaktoren genannt. Die Einflußfaktoren (Einstichtiefe, Einstichdichte, Hubzahl, Vlies-

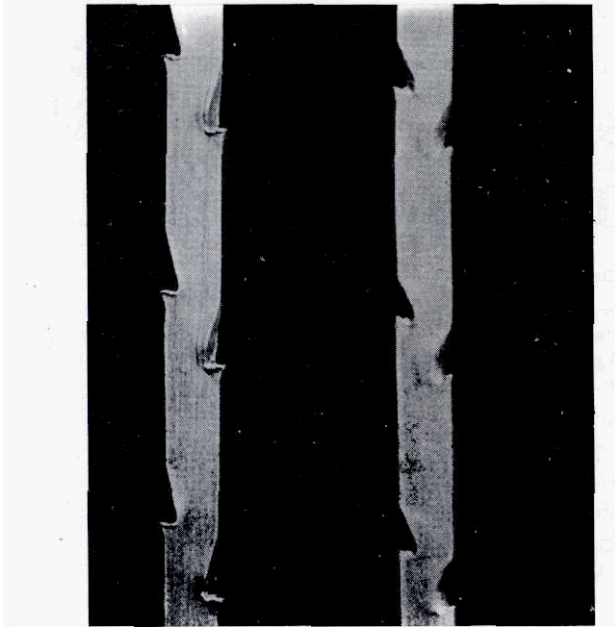


Abb. 3: Ansicht von Filznadeln  
 A = konventionelle (gestochene) Nadel  
 B = geprägte Nadel

masse und Nadelfeinheit) wurden dabei in drei gleichdistanten Stufen variiert. Die Einstichtiefe mußte gegenüber früheren Versuchen<sup>8,10</sup> reduziert werden. Als Einflußfaktor „Nadelfeinheit“ wählten wir anstelle der gauge-Angaben eine gleichmäßige Stufung der Höhe des dreikantförmigen Schaftquerschnitts.

Für die Durchführung der Untersuchungen stand eine schnellaufende Labor-Nadelfilzmaschine der Firma Singer GmbH, Würselen, zur Verfügung, der an dieser

Faktoren	Stufen		
	-1	0	1
Einstichtiefe [mm]	7	11	15
Einstichdichte [E/cm <sup>2</sup> ]	100	200	300
Hubzahl [U/min]	800	1800	2800
Vliesmasse [g/m <sup>2</sup> ]	200	350	500
Nadelfeinheit [10 <sup>-2</sup> mm]	80	65	50
[gauge]	25	32	38

Nadeln: A = konventionelle Nadeln (gestochene Nadeln)  
 B = geprägte Nadeln  
 Material: PA 6, 16,7 dtex, 80mm

Abb. 4: Versuchsplan: Variation der Einflußfaktoren in drei Stufen

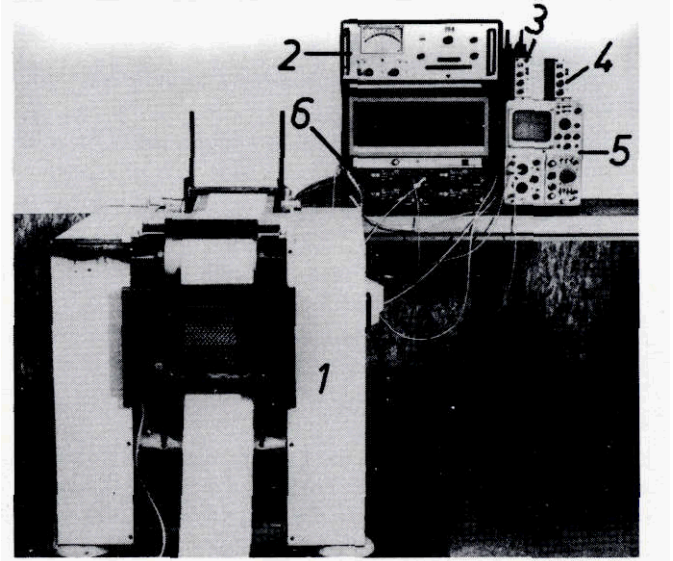


Abb. 5: Ansicht der Labormaschine mit Meßgeräten für die Aufzeichnung von Nadelkraft, Nadelweg und einer Zeitmarkierung  
 1 Labor-Nadelfilzmaschine  
 2 Präzisions-Trägerfrequenzmeßbrücke für Kraftmessung  
 3,4 Trägerfrequenzmeßbrücke für Zeitmarkierung und Nadelweg  
 5 Oszillograph  
 6 4-Kanal-Analogbandspeicher zur Registrierung der Signale

Stelle unser Dank für die Unterstützung gesagt sei. An die Maschine wurden Meßeinrichtungen zur Erfassung der Nadelkraft, des Nadelweges und einer Zeitmarkierung im unteren Totpunkt adaptiert. Die gesamte Meßanordnung geht aus Abbildung<sup>5</sup> hervor.

2.2 Ergebnisse

Die Arbeiten ergaben, daß die Vernadelung mit 1800 bis 2800 U/min zu gleich guten Eigenschaften wie eine Vernadelung mit 800 U/min führt. Bei schweren Vliesen können höhere Frequenzen auch bessere Ergebnisse zur Folge haben. Schwierigkeiten ergaben sich — entgegen den Erwartungen — vor allem bei leichten Vliesen. Diese neigen bei hohen Frequenzen zum „Zernadeln“. Bei ungünstigsten Kombinationen der Einflußfaktoren traten Dimensionsänderungen in Längsrichtung über 200% auf, wobei die schlechte Einbindung der Fasern im Vlies und die Kräfte beim Vliesvorschub die Hauptursachen für die Längsdehnung sind.

Die Vernadelung bei hohen Einstichfrequenzen soll angeblich zu unzulässigen Erwärmungen führen. Bei unseren Arbeiten wurde eine fühlbare, jedoch nicht storende Erwärmung des Vlieses nur bei 2 von 27 Versuchskombinationen beobachtet. Sie tritt bei der Kombination von hohen Einstichfrequenzen, schweren Vliesen und groben Nadeln auf. Erwartungsgemäß wird es bei feineren Fasern infolge des größeren Fasertransportes und damit größeren Einstichkräften eher zu einer Erwärmung kommen.

Den Abbildungen 6 und 7 ist der prozentuale Anteil der untersuchten Einflußfaktoren auf die Zielgrößen zu entnehmen. Als wichtigste Einflußfaktoren für die Nadelkräfte wurden die Vliesmasse, die Einstichtiefe

Versuchsreihe A, konventionelle Nadel

	Vlies- masse	Hub- zahl	Ein- stich- tiefe	Ein- stich- dichte	Nadel- fein- heit	Regres- sions- grad R <sup>2</sup>
Einzelkraft aus Gesamtkraft	(37,8)	1,5	(42,4)	2,3	(13,7)	97,7
Dimensionsän- derung längs	16,5	14,5	(26,6)	16,5	(24,1)	98,2
Dimensionsän- derung quer	(37,1)	—	(39,8)	1,4	9,7	88,0
Filzgewicht	(84,1)	0,6	5,3	0,9	(7,6)	98,5
Filzdicke 2p/cm <sup>2</sup>	(75,6)	1,4	(13,4)	1,8	4,6	96,8
Filzdicke 20p/cm <sup>2</sup>	(79,8)	0,5	(10,7)	1,9	4,3	97,2
Luftdurch- lässigkeit	(85,2)	0,4	3,8	1,2	(4,9)	95,5
Reißkraft längs	(47,2)	2,0	(24,6)	2,6	(17,9)	94,3
Reißkraft quer	(44,2)	2,9	(24,1)	3,3	(22,0)	96,5
Reißkraft diagonal 1	(49,0)	2,3	(20,7)	2,7	(19,3)	94,0
Reißlänge quer	(33,4)	—	(33,2)	—	(21,4)	88,0
Reißlänge längs	(37,8)	—	(33,9)	—	(14,4)	86,1
Reißlänge diagonal 1	(38,7)	—	(29,8)	—	(20,4)	88,9

Abb. 6: Prozentualer Anteil der Einflußfaktoren

und die Nadelfeinheit ermittelt; dagegen ergibt sich ein nur geringer Einfluß der Einstichfrequenz für die beiden Nadelformen.

Versuchsreihe B, geprägte Nadel

	Vlies- masse	Hub- zahl	Ein- stich- tiefe	Ein- stich- dichte	Nadel- fein- heit	Regres- sions- grad R <sup>2</sup>
Einzelkraft aus Gesamtkraft	(35,9)	3,0	(35,5)	3,1	(20,0)	97,5
Dimensionsän- derung längs	12,7	9,0	(31,8)	15,9	(29,8)	99,2
Dimensionsän- derung quer	(20,9)	4,6	(52,6)	5,9	12,6	96,6
Filzgewicht	(88,9)	0,4	1,5	0,3	(7,8)	98,9
Filzdicke 2p/cm <sup>2</sup>	(66,7)	—	(14,7)	2,4	8,5	92,3
Filzdicke 20p/cm <sup>2</sup>	(78,1)	—	(8,9)	1,3	6,5	94,8
Luftdurch- lässigkeit	(87,1)	0,8	1,4	0,9	(6,7)	96,9
Reißkraft längs	(57,6)	0,9	(25,2)	1,7	9,5	94,9
Reißkraft quer	(54,9)	1,2	(24,6)	2,0	10,5	93,2
Reißkraft diagonal 1	(62,4)	0,8	(24,0)	0,5	6,3	94,0
Reißlänge quer	(45,2)	—	(31,1)	—	11,6	87,9
Reißlänge längs	(46,9)	—	(34,2)	—	10,0	91,1
Reißlänge diagonal 1	(51,3)	—	(28,8)	—	9,3	89,4

Abb. 7: Prozentualer Anteil der Einflußfaktoren

Einstichtiefe und Nadelfeinheit sind maßgebend für die Dimensionsänderung in Längsrichtung. Hier ist der Einfluß der Hubzahl vergleichsweise groß, das heißt 14,5 % für konventionelle und 9,0 % für geprägte Nadeln. Die Längsdehnung nimmt dabei mit steigender Hubfrequenz stark zu. Diese Längsdehnung bei höheren Einstichfrequenzen ist mit dem Vliesvorschub zu erklären, da der Transport des Vlieses in kürzerer Zeit erfolgen muß. Die Dimensionsänderung in Querrichtung enthält als Haupteinflüsse die Einstichtiefe und die Vliesmasse. Der Einfluß der Hubzahl ist dagegen gering.

Filzgewicht, Filzdicke (bei 2 p/cm<sup>2</sup> bzw. 20 p/cm<sup>2</sup> Druck) und Luftdurchlässigkeit werden in hohem Maße von der Vliesmasse bestimmt. Bei beiden Nadelformen ist der nächstwichtigste Einfluß auf das Filzgewicht und die Luftdurchlässigkeit die Nadelfeinheit; bei den Filzdicken hat dagegen der Einfluß der Einstichtiefe größeres Gewicht.

In der nächsten sachlogisch zusammengefaßten Eigenschaftsgruppe zeigt die Reißkraft der Vliese einen starken Einfluß in bezug auf Vliesmasse und Einstichtiefe. Auch hier ist der Einfluß der Hubzahl sehr gering. Bei der Versuchsreihe A mit konventionellen Nadeln ist gegenüber der Versuchsreihe B mit geprägten Nadeln ein größerer Einfluß der Nadelfeinheit festzustellen; die Reißkraft steigt bei Verwendung feinerer Nadeln stärker als bei einer solchen mit geprägten Nadeln an.

Bei den Reißlängen kann kein Einfluß der Hubzahl nachgewiesen werden. Die Unabhängigkeit der Reißlänge von Hubzahl und Einstichdichte erlaubt eine einfachere Darstellung. Es können diese Zielgrößen (Achse z) in Abhängigkeit von den drei verbleibenden Einflußfaktoren in nur einem Raumdiagramm mit den zwei Achsen (x, y) für die Einflußfaktoren Nadelfeinheit und Vliesmasse sowie dem Parameter Einstichtiefe dargestellt werden. Die Reißlänge als Quotient von Reißkraft und Filzgewicht zeigt sonst ähnliche Abhängigkeiten wie die Reißkräfte.

In den Abbildungen 8 bis 20 sind einige Ergebnisse für die 32 gg-Nadeln, das 500 g/m<sup>2</sup>-Vlies und die zwei Einstichtiefen 7 und 15 mm in Abhängigkeit von der Hubzahl, der Einstichdichte und der Nadelform wiedergegeben. Die Abbildungen stellen nur einen Aus-

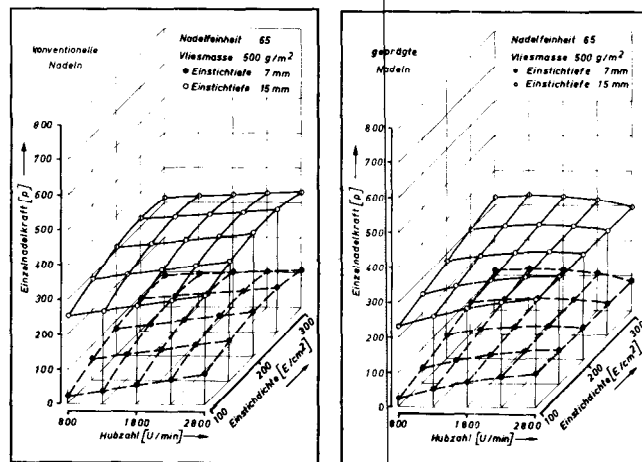


Abb. 8: Einzelkraft aus Gesamtkraft in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

schnitt aus den gesamten Meßergebnissen dar. Die nachfolgenden erläuternden Ausführungen beziehen sich darüberhinaus auf die Diskussion der wichtigsten Tendenzen der gesamten Meßergebnisse.

Abbildung 8 zeigt die Nadeleinstichkräfte. Mit der Hubzahl steigen die Kräfte bei beiden Nadelformen leicht an. Ein Anstieg ist auch mit der Erhöhung der Einstichdichte zu verzeichnen, wobei allerdings bei der konventionellen Nadel infolge faserzerstörender Effekte mit größeren Einstichdichten die Kräfte wieder abnehmen. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Nadelformen ist aus früheren Untersuchungen bekannt<sup>12</sup>. Die Nadelkräfte steigen weiterhin mit der Vliesmasse, Einstichtiefe und größerer Nadel an. In der Größenordnung ergeben sich keine gravierenden Unterschiede zwischen der konventionellen und der geprägten Nadel.

hohen Einstichdichten — hohen Einstichtiefen — leichten Vliesen und groben Nadeln. Schwere Vliese in Kombination mit feinen Nadeln zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft einer Abnahme der Längsdehnung mit zunehmender Einstichtiefe. Die bessere Verfestigung des Vlieses bei größerer Einstichtiefe überwiegt hier den nachteiligen Einfluß des Vorschubs.

Die Dimensionsänderungen in Vliesquerrichtung werden aus Abbildung 10 sichtbar. Bei konventionellen Nadeln besteht keine Abhängigkeit von der Hubzahl, während bei geprägten Nadeln die Dimensionsänderung in Querrichtung mit zunehmender Hubzahl sinkt, also günstiger wird. Die Dimensionsänderung des Vlieses in Querrichtung steigt darüberhinaus mit zunehmender Vliesmasse an und sinkt mit zunehmender Einstichtiefe und Nadelfinheit. Die Werte liegen bei beiden Nadelformen in demselben Bereich.

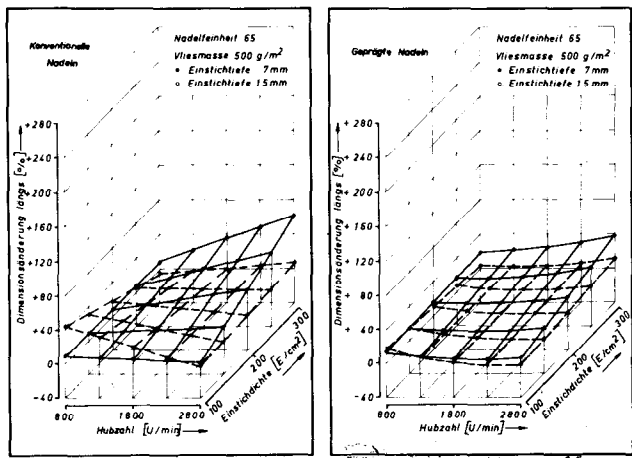


Abb. 9: Dimensionsänderung längs — in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

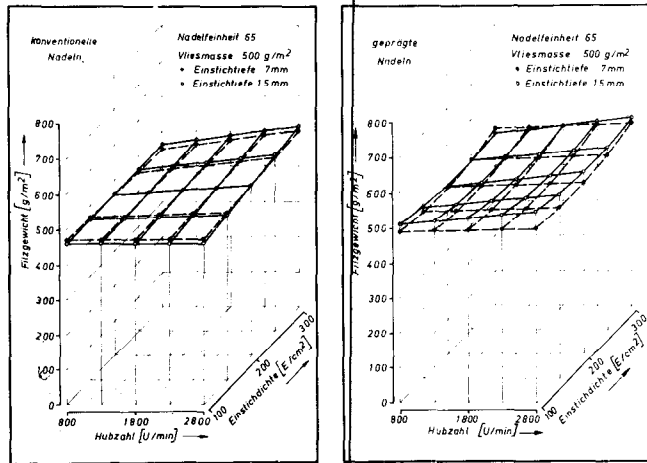


Abb. 11: Filzgewicht in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

Deutliche Unterschiede zeigen die Dimensionsänderungen in Längsrichtung für beide Nadelformen (Abbildung 9). Von ungefähr gleichen Werten bei 800 Hüben/min ausgehend, steigen die Längsdehnungen bei den konventionellen Nadeln mit der Hubzahl viel stärker an als bei geprägten Nadeln. Maximale Längsdehnungen ergeben sich übereinstimmend für beide Nadelformen bei der Kombination von hohen Hubzahlen —

Die höheren Werte des Filzgewichtes (Abbildung 11) bei den geprägten Nadeln lassen die verdichtende Wirkung dieser Nadeln erkennen. Darüberhinaus wird das Filzgewicht selbstverständlich von der Vliesmasse beeinflusst; im übrigen steigt es mit der Nadelfinheit. Eine größere Einstichtiefe bewirkt lediglich bei der 38 gg-Nadel eine Erhöhung des Filzgewichtes.

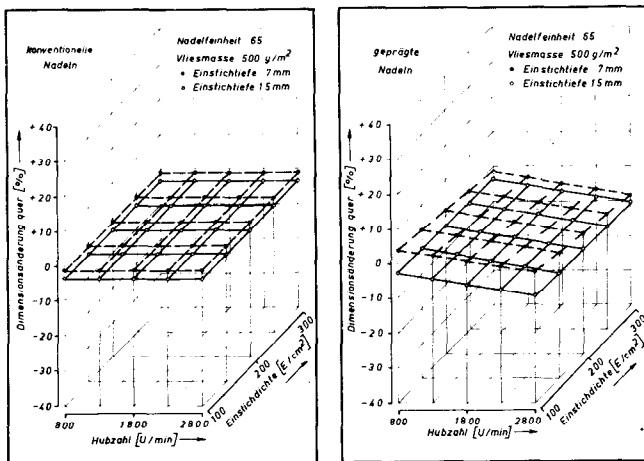


Abb. 10: Dimensionsänderung quer — in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

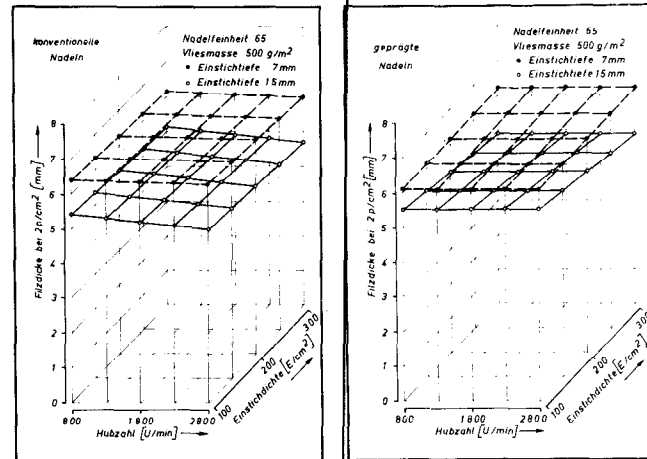


Abb. 12: Filzdicke bei 2 p/cm² in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe



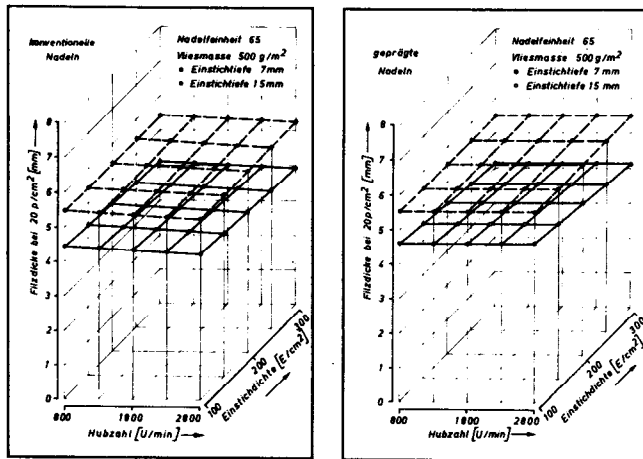


Abb. 13: Filzdicke bei 20 p/cm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

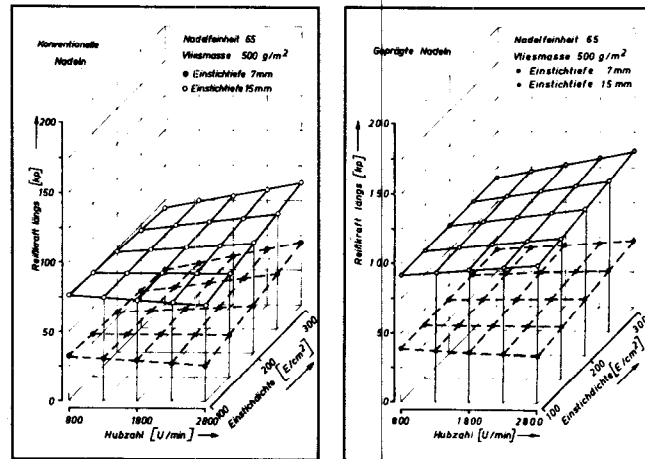


Abb. 15: Reißkraft längs — in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

Die Filzdicken bei 2 und 20 p/cm<sup>2</sup> (Abbildung 12 und Abbildung 13) zeigen weitgehend gleiche Einflüssen, darüberhinaus ist der Einfluß der Vliesmasse trivial. Die Filzdicke sinkt mit der Einstichtiefe und nimmt mit der Verwendung feinerer Nadeln zu.

Die Luftdurchlässigkeit (Abbildung 14) weist eine Analogie zum Filzgewicht auf. Die geprägte Nadel ergibt infolge der höheren Verdichtung die geringere Luftdurchlässigkeit. Die Verwendung feinerer Nadeln führt auch zu einer geringeren Luftdurchlässigkeit. Dieses ist einmal auf die höhere Dimensionsstabilität der so genadelten Vliese und zum anderen auf das Fehlen luftdurchgängiger Nadeldurchstichkanäle zurückzuführen.

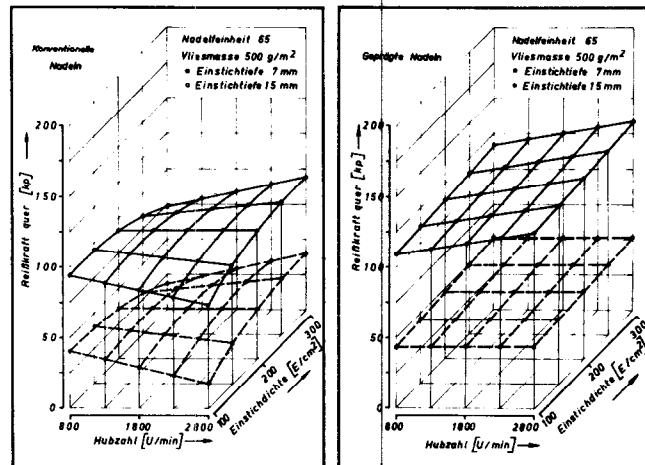


Abb. 16: Reißkraft quer — in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

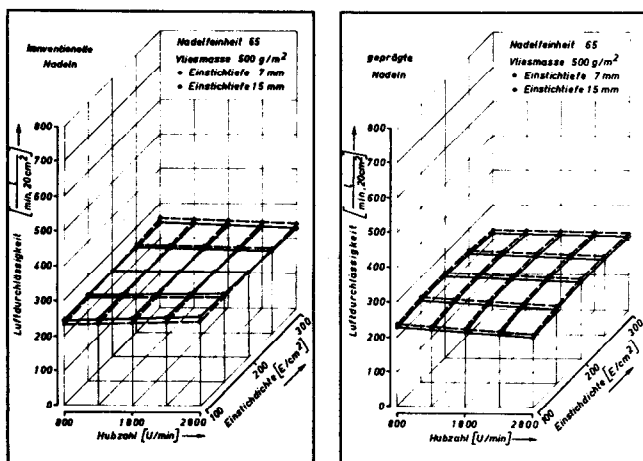


Abb. 14: Luftdurchlässigkeit in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

Nadelformen mit höherer Vliesmasse und größerer Einstichtiefe an. Während die Reißkraft bei Verwendung konventioneller Nadeln mit zunehmender Nadelfeinheit erheblich steigt, wird bei geprägten Nadeln

Die Reißkraft in Längs-, Quer- und Diagonalrichtung stellt die nächste Eigenschaftsgruppe dar (Abbildungen Nr. 15, 16, 17). Bei geprägten Nadeln liegen die Reißkräfte allgemein höher als bei konventionellen Nadeln. Die geprägten Nadeln scheinen für höhere Hubzahlen besser geeignet zu sein, weil die Reißkräfte mit zunehmender Hubzahl ansteigen, während sie bei konventionellen Nadeln mit zunehmender Hubzahl abnehmen. Darüberhinaus steigt die Reißkraft bei beiden

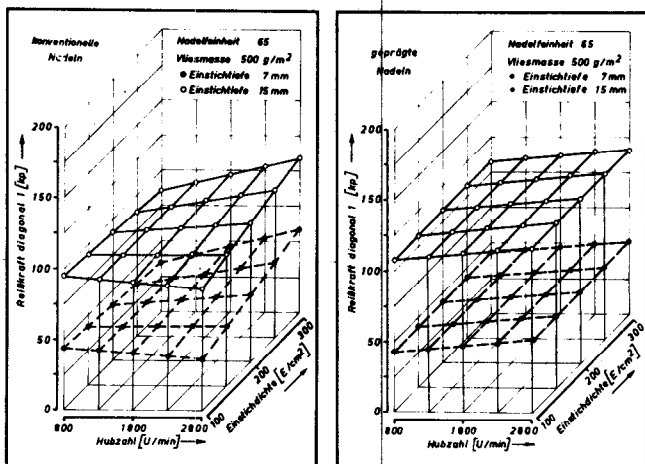


Abb. 17: Reißkraft diagonal 1 — in Abhängigkeit von Hubzahl, Einstichdichte und Einstichtiefe

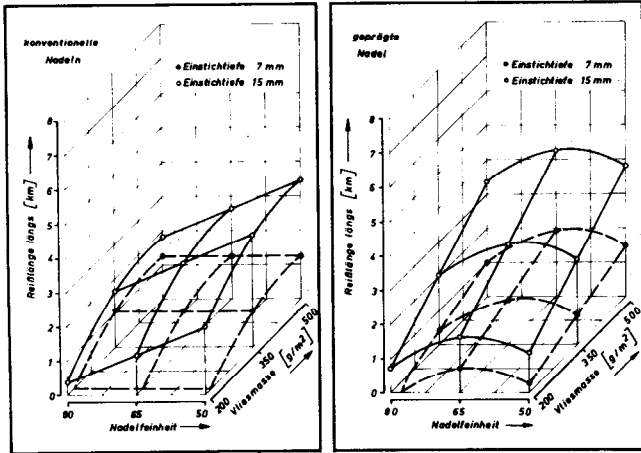


Abb. 18: Reißlänge längs — in Abhängigkeit von Nadel-feinheit, Vliesmasse und Einstichtiefe

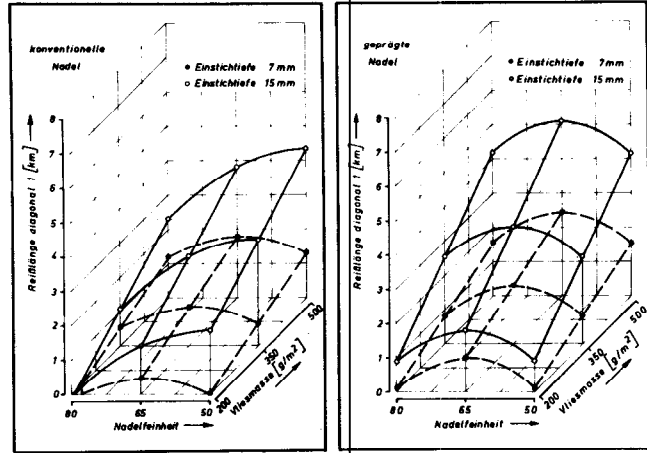


Abb. 20: Reißlänge diagonal I — in Abhängigkeit von Nadel-feinheit, Vliesmasse und Einstichtiefe

das Optimum schon etwas oberhalb der mittleren Feinheit (32 gg) erreicht. Die geprägte 38 gg-Nadel bringt infolge ihres geringeren Fasertransportvermögens keine weiteren Verfestigungseffekte, die sich in der Festigkeit niederschlagen.

Bei den Reißlängen in Längs-, Quer- und Diagonalrichtung konnte kein Einfluß von Hubzahl und Einstichdichte festgestellt werden. Das erlaubt eine Darstellung der gesamten Versuchsergebnisse in jeweils einem einzigen Diagramm anstelle von jeweils neun Diagrammen (Abbildungen 18, 19, 20). Die Reißlänge nimmt mit größerer Vliesmasse und Einstichtiefe zu.

Die anhand der Abbildungen 8 bis 20 diskutierten Ergebnisse verdeutlichen, daß es vom Vernadelungsvorgang und vom Vernadelungsergebnis her durchaus möglich ist, mit sehr hohen Einstichfrequenzen zu arbeiten und so die Produktionsleistung der Maschine beträchtlich zu erhöhen. Die Erhöhung der Einstichfrequenzen ist allerdings maschinenbaulich mit erheblichen Schwierigkeiten und erhöhtem Aufwand verbunden. Daher gilt es, neben technologischen Problemen auch maschinentechnische Probleme zu lösen.

### 3. Der kurzfristige und langfristige Nadeleinstichkraftverlauf sowie Beziehungen zum Nadelverschleiß bzw. den Masseschwankungen des Vlieses\*

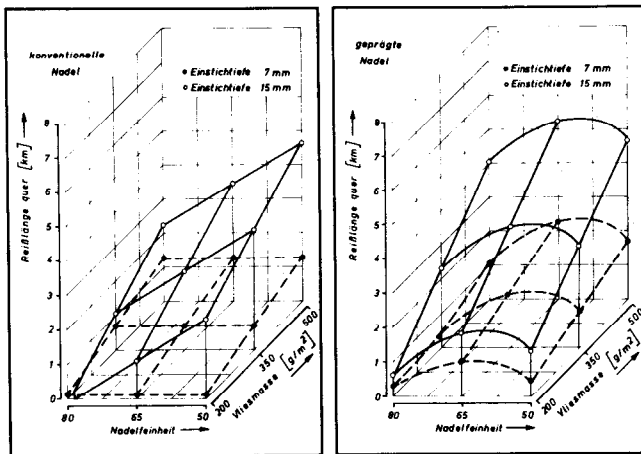


Abb. 19: Reißlänge quer — in Abhängigkeit von Nadel-feinheit, Vliesmasse und Einstichtiefe

Nadelverbundstoffe (genadelte Papiermaschinenfilze) haben sich in den letzten 15 Jahren an Papiermaschinen als Naß- und Trockenfilze durchgesetzt und die konventionellen Wollfilzzeuge weitgehend substituiert. Die Nadelfilze bieten im besonderen Vorteile bezüglich ihres Verschleißwiderstandes, so des Abriebes und der Druckbeständigkeit, der Dimensionsstabilität, des Anschmutzverhaltens, der geringeren Veränderungen ihres prometrischen Verhaltens, das heißt, allgemein ausgedrückt, der Lebensdauer. Deshalb sind genadelte Papiermaschinenfilze eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz schnellaufender Papiermaschinen. Die Nadelfilztechnik führte gleichzeitig zur Verwendung von vollsynthetischen Fasermaterialien. Um die Produktion dieser Papiermaschinenfilze weiter verbessern zu können, erscheint es notwendig, über den Nadeleinstichkraftverlauf während eines Einstiches und über längere Benutzungszeit der Filznadeln Einblick zu gewinnen. Darüberhinaus interessiert die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Benutzungszeit der Filznadeln und dem Nadelverschleiß.

Der Einflußfaktor „Nadelfeinheit“ verdient besondere Beachtung. Bei konventionellen Nadeln ist eine erhebliche Verbesserung der Reißlänge mit steigender Nadelfeinheit festzustellen. Dagegen erreicht bei geprägten Nadeln die Reißlänge mit einer Nadelfeinheit von rd. 34 gg (60/100 mm) ein Optimum. Die 38 gg-Nadel kann so bereits als unnötig fein angesehen werden. Die Ergebnisse bestätigen die Erfahrung, daß man bei Umstellung von konventionellen auf geprägte Nadeln in der Feinheit um rd. 3 gg zurückgehen soll.

Die verwendete Nadelfilzmaschine wurde von der Firma Dr. Fehrer, Linz, hergestellt. Auf ihr können endlose Papiermaschinenfilze mit einer max. Breite von 10,5 m vernadelt werden. In Verbindung mit meinen vorangegangenen Ausführungen über die Vernadelung mit hohen Einstichfrequenzen muß an dieser

\* Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden in einer engen Zusammenarbeit mit dem Verband der Filztuchhersteller und der Firma Th. J. Heimbach durchgeführt, denen an dieser Stelle gedankt sei.

Stelle erwähnt werden, daß bei den großen Abmessungen dieser Maschine die Hubzahlen mit max. 700 U/min begrenzt sind. Diese Begrenzung ist durch die Schwingungen am Maschinenrahmen und an den Fundamenten gegeben.

Das Aufnadeln des Vlieses auf das Grundgewebe erfolgt in mehreren Passagen, wobei man zwischen Heft- und Verdichtungspassagen unterscheidet. Die Vliesauflage wird von beiden Seiten des Grundgewebes (linke und rechte Seite) aufgebracht. Es ist erforderlich, den Nadelfilz zwischen einzelnen Produktionsstufen zu wenden. Aus diesem Grunde muß der Nadeltisch ausgeschwenkt werden.

Das Grundgewebe der untersuchten Papiermaschinenfilze besteht in Längsrichtung des Filzes aus PA-Multifilament. Als Vliesauflage wurden PA-Fasern von ca. 50 bis 100 mm Länge mit einer Feinheit von 13 bis 23 dtex verwendet. Die Untersuchungen wurden an diversen Papiermaschinenfilzen der gleichen Qualität durchgeführt. Diese Filze sind ein Teil aus der Gesamtproduktion, die während der gesamten Versuchsdauer hergestellt wurden. Während dieser Versuchsdauer führten die Filznadeln 4,2 Mio. Einstiche vom Einsetzen bis zum Auswechseln der Nadeln aus.

lung der *Summe* von Nadelkräften und Massenkräften ermöglichten. Durch einen Quarzkristallgeber konnten die Massenkräfte erfaßt und in einem Differenzverstärker aus der vorgenannten Summe eliminiert werden, so daß daraus die Nadelkräfte resultierten.

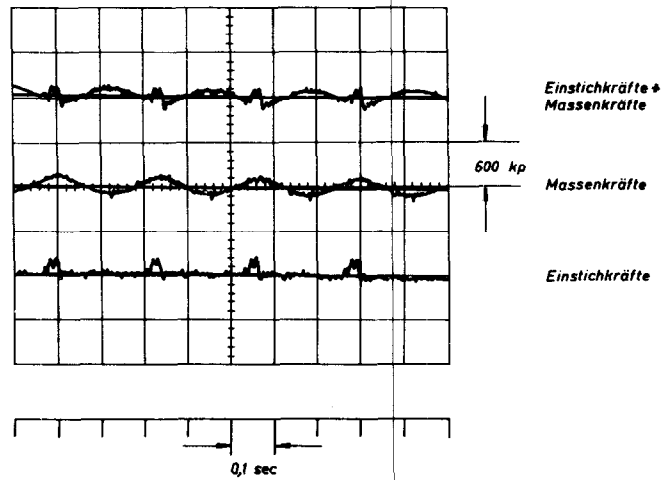


Abb. 23: Beispiel für ein Oszillogramm der Nadelkräfte über mehrere Einstiche der 1. Passage

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen Oszillogramme der Nadelkräfte über mehrere Einstiche. Vertikal ist die Kraft in Abhängigkeit von der Zeit (horizontal) dargestellt. Die Kraft ist auf drei verschiedene Nulllinien bezogen. Der obere Strahl zeigt den Verlauf der Gesamtkraft a am Nadelbalkenelement, der mittlere Strahl zeigt den Verlauf der Massenkraft b, der untere Strahl gibt als Differenz  $c = a - b$  die Einstichkraft der Filznadeln wieder.

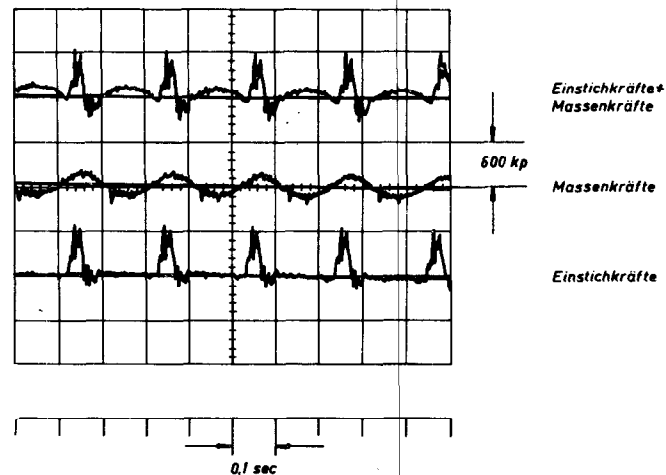


Abb. 24: Beispiel für ein Oszillogramm der Nadelkräfte über mehrere Einstiche der Endpassage

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen Ausschnitte aus dem Nadeleinstichkraftverlauf der Spitzenwerte. Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Nadeleinstichkraft und Benutzungsdauer der Nadeln wurden die Spitzenwerte der Nadelkräfte in den einzelnen Passagen über 4,2 Mio. Einstiche verfolgt. Dabei wurden die übrigen Einflußgrößen, wie Filztype, Vlies-

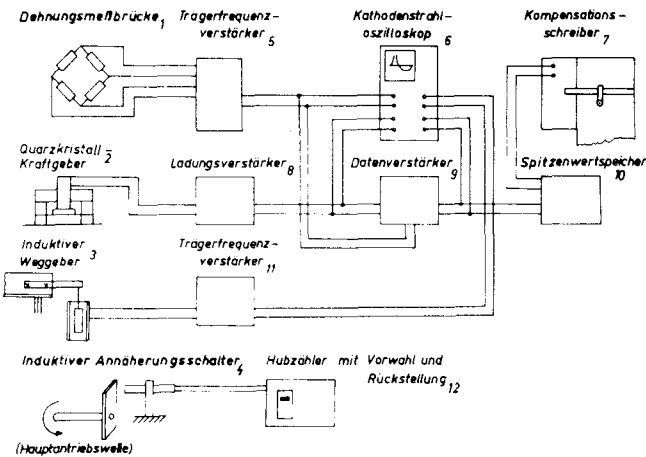


Abb. 21: Schaltschema der verwendeten Meßanordnung

Nachfolgend wird kurz die Meßanordnung (Abbildung Nr. 21) beschrieben. Der Nadelbalken der Maschine ist in acht Elemente unterteilt. Auf ein Element wurden vier Dehnungsmessstreifen aufgeklebt (Abbildung 22), die als Meßgeber in Vollbrückenschaltung einen Trägerfrequenzverstärker ansteuerten und so die Ermitt-

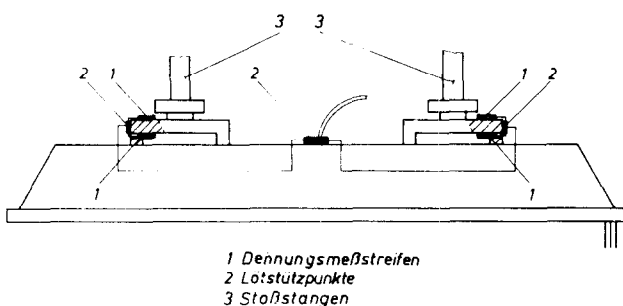


Abb. 22: Meßanordnung zur Erfassung der Nadeleinstichkräfte an einer Produktionsmaschine

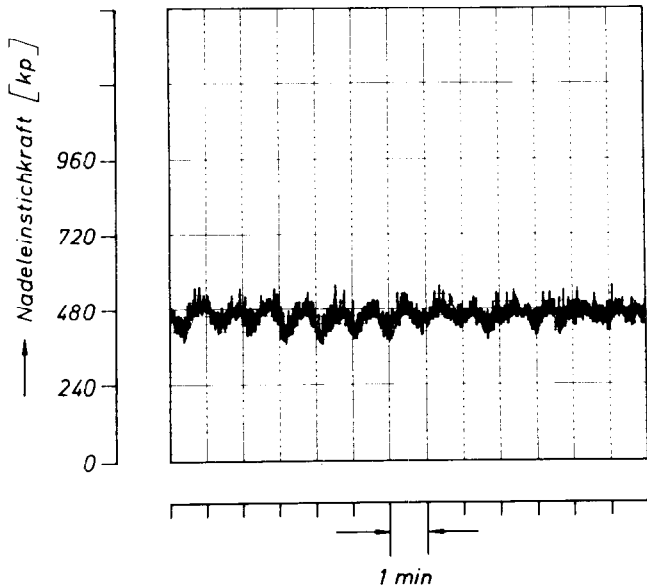


Abb. 25: Ausschnitt aus dem Verlauf der Nadeleinstichkraft — Spitzenwerte bei geringen Schwankungen der Vliesmasse

auflage, Einstichtiefe und Hubzahl, konstant gehalten. In Abständen von etwa 500.000 Einstichen wurden an Filzen derselben Type Messungen vorgenommen. Die hierbei auftretenden Nadelkräfte liegen je nach Passage zwischen 188 und 884 kp/Nadelbalkenelement. Das entspricht Einzelnadelkräften zwischen 100 und 500 p. Bei der Analyse auftretender Streuungen der Nadeleinstichkräfte zeigte es sich, daß sie weitgehend durch die Schwankungen des Vliesauflagegewichtes hervorgerufen werden (Abbildung 27). Erfahrungsgemäß sind an der Krempelanlage Schwankungen des Vliesgewichtes von  $\pm 10\%$  nicht zu vermeiden.

Die Nadeleinstichkraft kann nach diesen Ergebnissen für die Kontrolle der Vliesauflage verwendet werden, wenn die sonstigen Bedingungen des Fertigungsablaufes unverändert bleiben. Ein Einfluß der Zahl der

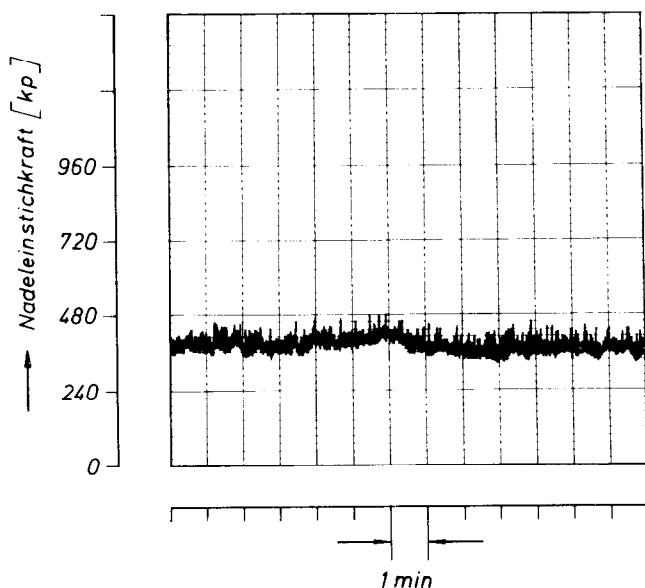


Abb. 26: Ausschnitt aus dem Verlauf der Nadeleinstichkraft — Spitzenwerte bei periodischen Schwankungen der Vliesmasse

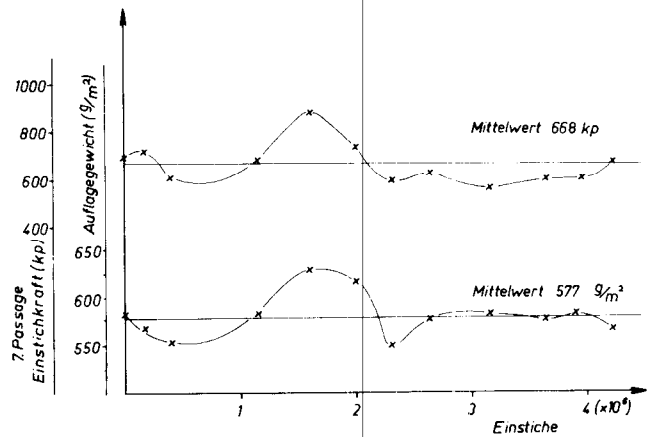


Abb. 27: Zusammenhang zwischen dem Verlauf von Einstichkraft und Auflagegewicht

Einstiche (Benutzungsdauer) der Filznadeln auf die Nadelkräfte konnte nur in geringem Maße mit niedriger statistischer Sicherheit ermittelt werden. Dieses Ergebnis läßt offen, ob die Nadeleinstichkraft als ein geeigneter Indikator für den Nadelverschleiß angesehen werden darf. Es ist möglich, daß der Einfluß des Verschleißes auf die Nadeleinstichkraft erst bei längerer Benutzungsdauer zum Tragen kommt. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von neuen und gebrauchten Filznadeln dieser Versuchsreihen, insbesondere der Nadelspitzen und des 1. Faserbartes zeigten nur einen geringen Verschleiß an den Kanten der Bärte (Abbildung 28). Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden bereits von Sikorski<sup>13</sup> veröffentlicht: Sie lassen einen starken Verschleiß erkennen. Die Filznadeln wurden von Sikorski jedoch nach wesentlich mehr Einstichen als in unserem Fall entnommen, wobei auch Unterschiedlichkeit in der Art des verwendeten Filzmaterials bestand.

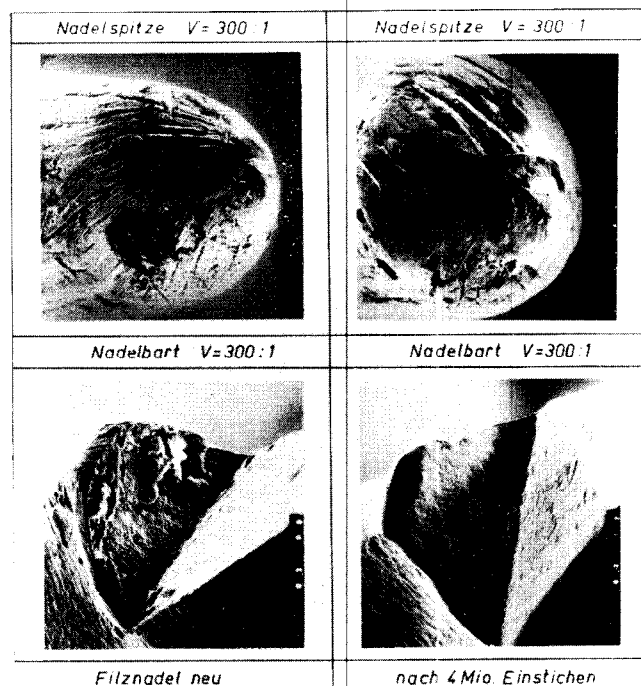


Abb. 28: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Filznadeln (neu bzw. nach 4 Mio. Einstichen)

Weitere Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Einstichzahl, Nadelkraft und Verschleiß in einem Bereich über 4 Mio. Einstiche werden am Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen durchgeführt.

**4. Zusammenfassung**

Die vorliegenden Untersuchungen behandeln aktuelle Probleme der Nadelfilztechnologie bzw. der Nadelfilzmaschinen. Einleitend wurde ein Überblick über die Entwicklung der Nadelfilztechnik gegeben und die Anwendungsgebiete aufgezeigt. Es folgte eine Zusammenstellung der wichtigsten Einfluß- und Zielgrößen des Nadelfilzprozesses. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Ausführungen bestand einerseits darin, den Einfluß des Vernadelungsvorgangs bei hohen Einstichfrequenzen zu untersuchen, andererseits sollten Einblicke in den kurzfristigen Nadeleinstichkraftverlauf während eines Einstiches und über eine lange Benutzungszeit der Filznadeln sowie über den Verschleiß der Filznadeln gewonnen werden.

Die Untersuchung des Vernadelungsvorgangs bei hohen Einstichfrequenzen bezieht sich auf grundgewebefreie Faservliese. Es werden die Gründe und Voraussetzungen für eine Erhöhung der Hubzahl dargelegt. Mit Hilfe von Faktorversuchen wird der Einfluß der Hubzahl und anderer Faktoren in technologisch zweckmäßigen Bereichen erfaßt. Einflußgrößen sind neben der Hubzahl die Vliesmasse, die Einstichtiefe, Einstichdichte und Nadelfeinheit. Die Versuche wurden dabei vergleichend mit gestochenen und geprägten Nadeln durchgeführt. Für die Untersuchungen stand eine Labor-Nadelfilzmaschine der Firma Singer zur Verfügung. Zu den gemessenen Zielgrößen zählen u. a. die Nadeleinstichkraft, die Dimensionsänderungen, die Dicke, das Flächengewicht, die Luftdurchlässigkeit und die Festigkeitseigenschaften des Vlieses nach dem Vernadeln. Der Zusammenhang zwischen Einfluß- und Zielgrößen wurde anhand der anteilmäßigen Bedeutung sowie des funktionalen Verlaufes analysiert.

Die Schlußfolgerung aus allen diesen Versuchen ist, daß es vom Vernadelungsergebnis her durchaus möglich ist, mit sehr hohen Einstichfrequenzen zu arbeiten und so die Produktionsleistung der Maschinen beträchtlich zu erhöhen.

Die Untersuchungen des kurzfristigen und des langfristigen Nadeleinstichkraftverlaufes sowie des Nadelverschleißes und der Vliesmasseschwankungen beziehen sich auf die Herstellung von genadelten Papiermaschinenfilzen mit eingelegten Grundgeweben. Es wurde dabei auf die Maschine, den Produktionsablauf, die verwendeten Fasermaterialien und die Meßanordnung eingegangen. Von den Ergebnissen werden Oszillogramme des kurzfristigen Nadeleinstichkraftverlaufes, aufgeteilt in Gesamtkräfte, Massenkkräfte und Nadelkräfte, gezeigt. Die Spitzenwerte der Nadeleinstichkraft geben Ausschnitte über den langfristigen Verlauf der Nadeleinstichkraft wieder. In einem Diagramm wurde der Verlauf der Nadeleinstichkraft und des Auflagegewichtes über eine Zeit von etwa 4 Mio. Einstiche dargestellt und diskutiert. Ein Zusammenhang zwischen der Nadeleinstichkraft und dem Auflagegewicht kann nachgewiesen werden, es ist jedoch keine Abhängigkeit der Nadelkraft von der Benutzungszeit der Filznadeln während dieses Zeitinter-

valles erkennbar. Aufnahmen mit einem Raster-Elektronenmikroskop machen nur einen geringen Verschleiß sichtbar. Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Nadeleinstichkraftverlauf und dem Nadelverschleiß sind geplant.

Abschließend möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Krößwang, Fräulein Ing. (grad.) Boehner und Herrn Gillhaus für die Durchführung der Untersuchungen danken.

**Literatur:**

- 1) J. W. S. Hearle und A. T. Purdy: "A Technique for the Measurement of the Punching Force During Needle-Felting"; J. Text. Inst. **63**, 363—374 (1972)  
Letter to the Editor: "Fibre Breakage During Needle-Punching"; J. Text. Inst. **63**, 475—476 (1972)
- 2) B. C. Goswami, T. Beck und F. L. Scardino: "Influence of Fiber Geometry on the Punching-Force-Characteristics of Webs During Needle Felting"; Text. Res. J. **42**, 605—612 (1972)
- 3) H.-D. Hoopp: „Die Filznadel im Nadelfilzverfahren“; Melliand Textilber. **51**, 1009—1011, 1154—1157 (1970)
- 4) H.-D. Hoopp: „Über die Bedeutung der Vorschub-Genauigkeit bei Nadelfilzmaschinen“; Melliand Textilber. **51**, 647—652 (1970)
- 5) H.-D. Hoopp: „Messen und Regeln in der Nadelfilzindustrie“; Melliand Textilber. **52**, 155—164 (1971)
- 6) P. Lennox-Kerr: "Needle Felted Fabrics"; The Textile Trade Press, Manchester 1972
- 7) Felting Needle Handbook; The Torrington Company, Torrington, Connecticut 1961
- 8) J. Lünenschloß und J. Janitza: „Die Untersuchung des Vernadelungsvorganges bei der Nadelfilzherstellung und die Eigenschaften des Nadelvlieses. Einfluß der Maschinenparameter“; Text.-Ind. **73**, 142—148, 208—214, 270—273 (1971)
- 9) J. Lünenschloß: „Einfluß von Faserlänge, Faserfeinheit, Kräuselung und Mattierung auf den Vernadelungsablauf und die Nadelvlieseigenschaften“; Melliand Textilber. **53**, 144—151 (1972)
- 10) J. Lünenschloß und J. Janitza: „Die Untersuchung des Vernadelungsvorganges bei der Nadelfilzherstellung und die Eigenschaften des Nadelvlieses. Einfluß der Fasereigenschaften“; Text. Prax. Int. **27**, 407—409, 471—473, 525—527, 598—601, 646—649 (1972)
- 11) J. Lünenschloß und J. Janitza: „Der Einfluß verschiedener Nadelformen auf die Größe der Nadeleinstichkräfte und die Eigenschaften der Nadelfilze“; Melliand Textilber. **53**, 395—400, 516—523 (1972)
- 12) W. Tänzler: „Arbeitsstudie über den Einfluß der Nadelvlies-Avivagen“; Firmenschrift der Hansawerke, Bremen
- 13) J. Sikorski und P. A. Smith: "Needlewear in Needle Punching"; Textile Month, May 1971

**Diskussion**

**Albrecht:** Wir haben gerade gesehen, daß es nicht nur genügt, die Theorie sprechen zu lassen, sondern daß es ganz wesentlich ist, zu hören, was der Praktiker zu sagen hat, beispielsweise für den Maschinenbauer und für den, der die Vliese erzeugen muß. Ich glaube, daß aber trotz der exakten und genauen Ausführungen doch auch einige Fragen zu diesem Problem noch bestehen.

**Anonym:** Wie ist der Einstichkraftverlauf über die Gewebebreite verteilt, bzw. wie ist er von verschiedenen Gewebebreiten abhängig?

**Lünenschloß:** Sie sprechen vermutlich die zuletzt behandelten Untersuchungen mit der breiten Maschine von Fehr an. Wir haben diese Frage nicht weiter analysiert,

da der meßtechnische Aufwand dabei erheblich ist. Es ist schon nicht ganz einfach, ein einzelnes Nadelbalkenelement einer Breite von 1,25 m mit Meßgebern zu bestücken und die Vorgänge des Vernadelungsvorgangs so zu analysieren. Um nun zu erfassen, was Sie wissen möchten, müßten Sie jedes Nadelbalkenelement mit Meßgebern bestücken oder, wenn Sie noch weitere Details erfahren wollen, einzelne Nadeln als Meßnadeln ausbilden. So etwas haben wir in früheren Arbeiten schon einmal gemacht, das heißt, wir haben drei einzelne Nadeln über die Breite und Länge einer Labornadelmaschine von Dilo diagonal angeordnet, als Meßelemente ausgebildet. Das allerdings erfordert einen größeren meßtechnischen Aufwand. Für eine tatsächlich aufschlußreiche Beantwortung Ihrer Frage müssen Sie diese Aufnahmen gleichzeitig und nicht nacheinander machen. Differenzen dürften dabei im wesentlichen aus der Ungleichmäßigkeit der Vliesvorlage resultieren. Ihre Frage ist sicher ein interessanter Hinweis, und ich möchte hoffen, daß sich Forschungskreise bereit finden, die Lösung dieser Aufgabe auch finanziell zu unterstützen.

**Albrecht:** Spekulative Aussagen wagen Sie nicht?

**Lünenschloß:** Ich spekuliere nie.

**Sprenkmann:** Sie haben ganz am Rande den Begriff einer 'fühlbaren Temperatur' erwähnt. Stimmen wir nun überein, wenn wir sagen, daß darunter die Erwärmung der Fasermasse, wenn die Körpertemperatur darüber liegt, verstanden wird? — Dies als besondere Erklärung für die Technik.

Wir haben im Verlauf unserer Entwicklungsarbeiten über spezielle Präparationen für den Vliessektor ein merkwürdiges Phänomen festgestellt: Eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf 35°C bringt bei den meisten Polymeren eine Erhöhung der Faserfraktion um ca. 100 Prozent. Die einzige Ausnahme, die wir dabei festgestellt haben, sind bestimmte Dralonfasern. Sie führen nämlich durch die Hubzahl den Parameter Wärme ein, und ich bin überzeugt, daß von hier aus sich noch ganz neue Aspekte für die Nadelvliestechnik eröffnen.

Etwas erschreckt habe ich zur Kenntnis genommen, daß Sie feststellen, daß das Zernadeln verständlicherweise gerade bei Vliesen mit geringem Quadratmetergewicht auftritt, da die Herstellung dieser sehr preisgünstigen Bodenbelagsvliese für den Produzenten außerordentlich interessant sind. Mich möchte nun interessieren, ob nicht Präparationen, die Sie eingeführt haben, gegen das Zernadeln geholfen haben?

**Lünenschloß:** Auch mir ist das Wort 'fühlbare Temperatur' nur sehr schwer über die Zunge gegangen, denn ein Wissenschaftler sollte messen und nicht fühlen. Es ist aber während des Vernadelns nicht ganz so einfach, die Faseroberflächentemperatur zu messen. Vergleichsweise einfach ist es, an einer Nähmaschine die Nadeltemperatur und die Temperatur des vernähten Gutes zu bestimmen. Es ist also sehr schwierig, auch bei Verwendung sonst geeigneter Meßapparaturen, an die einzelnen Nadeln heranzukommen. Wir haben u. a. versucht bzw. vor, Mikrothermoelemente in die Nadeln selbst einzubauen bzw. mit einem Infrarotmikroskop die Temperaturen der Nadeln zu messen. Ich stimme mit Ihnen jedoch überein, daß es nicht nur wichtig ist, die Nadeloberflächentemperatur zu erfassen, sondern auch die Temperaturänderungen des vernadelten Substrates.

Wenn ich gesagt habe, daß keine Auswirkungen zu erwarten seien, dann habe ich in diesem Zusammenhang nicht die Änderung der Friktion im Auge gehabt, sondern mir schwebte die Frage einer unmittelbaren Schädigung der Fasersubstanz vor. Man spricht ja häufig davon, daß die Fasern beim Vernadeln verschmelzen oder verkleben können, und das ist bei bestimmten Technologien — ich denke da an das Rundnadelverfahren von Dilo — auch durchaus der Fall.

Die Friktion wird aber auch schon durch geringe Temperaturänderungen erheblich verändert werden, dies hängt von der Art der Faser und im großen Maße von der Art der Präparation ab.

Zu der Frage des Zernadelns: Wenn wir einmal die maschinentechnischen Einflüsse außer Betracht lassen, dann ist das Zernadeln weitgehend eine Frage zu geringer Haftung zwischen den Fasern. Also müßte man Präparationen einsetzen, die die Haftung der Fasern erhöhen.

Das wird aber mit großer Wahrscheinlichkeit zu Faserzerstörungen führen können.

Sie denken jedoch, wie es mir scheint, weniger an die Beeinflussung des Zernadelns, sondern an die Verbesserung von Effekten bei der Looptechnik — darüber haben Sie ja selbst auch Arbeiten gemeinsam mit Singer durchgeführt. Dabei haben Sie sehr eindrucksvoll nachgewiesen, daß die Nadelkräfte in einem weiten Bereich durch geeignete Präparationen verändert werden können. Nur ist die Looptechnik etwas anders und ist nicht unmittelbar zu vergleichen.

Schwierigkeiten sehe ich darin, daß die für das Vernadeln, also für die mechanische Verfestigung vorrangig geeigneten Präparationen, nicht unbedingt für die Vliesbildung das Beste sind. Hier gilt es, einen Kompromiß zu suchen, und wahrscheinlich wird man Präparationen verwenden müssen, die optimal der Herstellung des Vlieses dienen und — was sicherlich manche nicht gerne hören — nachher noch etwas tun müssen, um den Reibungskoeffizienten für den Vernadelungsvorgang zu optimieren.

**Albrecht:** Beim Zernadeln kann ja auch die Nadelform in irgendeiner Art und Weise eine Rolle spielen. Ich würde das Zernadeln nicht nur zu einem Kriterium der Präparation machen, sondern auch zu einem technologischen.

**Lünenschloß:** Das Zernadeln ist zweifellos die Folge eines ganzen Komplexes von Einflußfaktoren. Das haben wir ja auch gesehen: es kann beispielsweise durch eine geprägte Nadel verringert werden; es kann auch durch die Feinheit oder die Form der Nadel beeinflusst werden, durch maschinelle Gegebenheiten, nie jedoch durch den Einflußfaktor Friktion.

**van der Ploeg:** Sie haben Ihre Versuche mit einer ziemlich geringen Nadeldichte — unter 2000/m<sup>2</sup> — und mit hohen Hubzahlen ausgeführt. Bleiben Ihrer Meinung nach die gefundenen Tendenzen der Parameter überhaupt erhalten, wenn man beispielsweise — wie in der Industrie üblich — bei höheren Nadeldichten, also bei 4000 bis 8000 Nadeln pro Meter, und geringeren Hubzahlen arbeitet?

**Lünenschloß:** Ich weiß nicht, welche Produkte Sie speziell im Auge haben.

**van der Ploeg:** Ich beziehe mich auf ganz gleiche Produkte — hinsichtlich Faserlänge usw.

**Lünenschloß:** Ich kann Ihnen darauf keine Antwort geben. Aber da diese Fasern ja von Ihnen stammen, liegt nichts im Wege, daß wir hier noch weiterarbeiten. Die durchgeführten Programme sind im übrigen nicht von uns alleine ausgearbeitet, sondern bezüglich der Wahl der Parameter gemeinsam mit der Industrie erstellt worden.

**Albrecht:** Sie hatten im ersten Teil Ihrer Ausführungen gesagt, daß es sich um eine feste Fasertypen von 17 dtex eines Polyamids handelt. Würden Sie diese Feststellungen auf andere Fasertypen, Polyacrylnitril oder Zellulose, auch übertragbar denken?

**Lünenschloß:** Ich möchte hier, was den Einfluß hoher Hubfrequenzen betrifft, sehr vorsichtig sein — ich sagte schon vorhin, daß ich ungern spekuliere. Es könnten sich denkbarerweise Phänomene einstellen, die wir bisher noch nicht beobachtet haben. Vorgesehen sind aber solche Untersuchungen, und wir sind mit verschiedenen Faserherstellern nicht nur im Gespräch, sondern schon in Vorbereitung, um auch Polyesterfasern, Polypropylenfasern bzw. Polyacrylnitrilfasern zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind nur sehr zeitaufwendig. Man kann hier schnell auf eine Vielzahl von Versuchskombinationen kommen.

**Albrecht:** Welche Rolle spielt der Titereinfluß bei gleicher Faser- bzw. gleicher Vliesmasse?

**Lünenschloß:** Das erschien bereits in einer unserer Veröffentlichungen, in der der Einfluß von Faserlänge und Faserfeinheit nach einer ähnlichen Faktoranteilanalyse behandelt wurde. Dabei ergab sich, daß der größte Einflußfaktor die Faserlänge ist. Dann folgt die Faserfeinheit. Kräuselung und Mattierung kommen unter 'ferner liefen'. Einzelne faserseitige Einflußfaktoren bekommen erst dann Bedeutung, wenn eine gewisse Verdichtung erreicht ist. Bei einer geringen Verdichtung spielen Mattierung und Kräuselung keine wesentliche Rolle. Wenn Sie aber höher verdichten, dann werden auch diese Faktoren einflußreich.

## Vliesstoffe als Filtermedien

Text. Ing. Albrecht Burk  
VILEDON-Werk der Firma Carl Freudenberg,  
Weinheim/Bergstraße

Unter Vliesstoffen werden in dieser Übersicht verfestigte Wirrfasergebilde aus Textilfasern in Gewichten von 15 bis 600 g m<sup>2</sup> und Dicken von 0,1 bis 25 mm verstanden.

Vliesstoffe mit Kautschukbindung, speziell für den Betrieb der Industrieentstaubung entwickelt, zeigen hinsichtlich Staubabscheideleistung überlegene Eigenschaften. Wirrfasermatten mit Kunstharzbindung in Form hochporöser Filtermatten werden als Grob- und Feinfilter für die Ventilationsindustrie zur Reinigung atmosphärischer Luft eingesetzt. Für die Kennzeichnung der filtertechnischen Eigenschaften kommt der Staubmeßtechnik in Labor und Praxis eine besondere Bedeutung zu.

Der optimale Einsatz von Vliesstoffen für die Flüssigkeitsfiltration setzt voraus, daß ein breites Sortiment unterschiedlich strukturierter Typen zur Verfügung steht.

In this lecture non-wovens are to be understood as bonded random webs made of textile fibres. Weight ranges from 15 to 600 g m<sup>2</sup> and thickness ranges from 0,1 to 25 mm.

Rubber bonded non-wovens especially developed for industrial dust-collectors show superior dust-removal efficiency. Resin bonded random fibre-batings in the form of highly porous filter-mats are used as coarse and fine filters in general ventilation for air-cleaning. For the definition of the filter-technical properties the dust-control technique in laboratory and practice is of particular importance.

For optimal application of non-wovens in the field of liquid filtration it is necessary to have a wide assortment of differently structured types at disposal.

Die Trennung von Feststoffen aus strömender Luft oder aus Flüssigkeiten erfolgt auf Grund der verschiedensten Abscheidemechanismen. In der Vielfalt der anwendbaren Trennverfahren (z. B. fest:gasförmig oder fest:flüssig) spielen „filternde Abscheider“ eine wichtige Rolle.

Unter „filternden Medien“ sind poröse Labyrinthsysteme starrer oder flexibler Struktur zu verstehen; sie können aus den verschiedensten Materialien bestehen: Sintermetalle, keramische Sintersteine in Platten- oder Kerzenform, Textilfiltergewebe, Filze, Vliesstoffe — auch Sandfilter, Kiesbettfilter, Anschwemmfilterschichten aus Kieselgur — sie alle zählen zu den Systemen, die infolge ihrer Labyrinthstruktur aus dem durchströmenden Trägervolumen Teilchen abscheiden.

Beim Aufzählen der verschiedenen Labyrinthsysteme und deren effektiver Anwendung ist festzustellen, daß Industrie und hochzivilisiertes Leben ohne filternde Medien schlechthin nicht vorstellbar sind; unübersehbar reichen viele Gebrauchsanwendungen solcher filternder Systeme und viele Filtervorgänge in den Tagesablauf jedes einzelnen von uns:

Kaffee wird über Filtertüten zubereitet, Milch nach dem Melken gefiltert, Gas für Küche und Heizung, aus dem Versorgungssystem entnommen, hat mehrere

Filtersysteme durchströmt, die Erzeugung von elektrischem Strom erfolgt in Generatoren, die mit gefilterter Luft gekühlt werden, Haushaltsstaubsauger filtern staubhaltige Luft über Gewebebeutel oder Papiertüten. Wo auch immer Ventilatoren in Betrieb gesetzt werden, entstehen zwangsläufig Probleme der Verschmutzung durch staubhaltige Luft; filternde Medien halten den Staub zurück. Erzeugung, Transport und Handhabung von staubförmigen Gütern sind eng mit der Anwendung geeigneter Entstaubungsverfahren verbunden, wobei den filternden Abscheidern, das heißt dem Entstauber mit Filtergeweben, -filzen oder -vliesstoffen innerhalb der Staubtechnik eine besondere Bedeutung zukommt.

Wenn im folgenden von Vliesstoffen als Filtermedien gesprochen wird, so sind damit Medien gemeint, die zunächst durch wirre Faseranordnung gekennzeichnet sind und einen für die gedachte filtertechnische Anwendung genügend festen Faserverband aufweisen. Die Gewichte solcher Fasergebilde liegen zwischen 20 und 600 g/m<sup>2</sup>, die Materialdicken zwischen 0,2 und 25 mm. Irgendwelche bestehenden Klassifizierungen oder Normierungen seien in dieser Betrachtung ausdrücklich vernachlässigt (Abbildung 1).



Abb. 1: Wirrfaser-Filtermedien verschiedener Struktur: Filtermatten, Filterstoffe

Wenn vom Faserhersteller bei der Vorstellung neuentwickelter Faserqualitäten in der Liste der Anwendungsmöglichkeiten lapidar angegeben wird: „Geeignet für Filterzwecke!“, geht eine derartige Kennzeichnung allerdings an den eigentlichen Filterproblemen vorbei. Selbstverständlich sind chemische Eigenschaften, Temperaturbeständigkeit, Festigkeit, Titer, Oberflächenbeschaffenheit von Textilfasern wichtige Voraussetzungen für eine sinngemäße Anwendung im Filtergebiet. Die filtertechnische Wirkung kommt jedoch nicht einer Einzelfaser, sondern einem Faserkollektiv geplanter Zusammensetzung und Anordnung zu. Solche Faserkollektive waren bis etwa Mitte des 20. Jahrhunderts auf geregelte Gebilde aus Garnen, das heißt auf Gewebe, Gewirke und Netze, beschränkt. Ungeordnete Wirrfasergebilde in Form von Wollfilzen spielten für filtertechnische Anwendungen im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle.

**Filterstoffe für Industrieentstaubung**

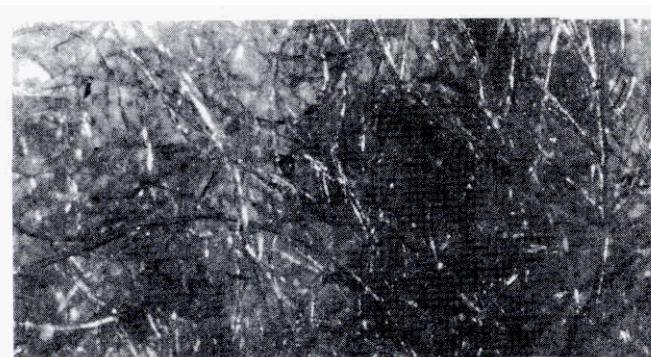
Nachdem es in den letzten Jahrzehnten gelungen war, auch ohne Benutzung der jahrtausendealten Technik des Spinnens, Webens und Walkens textile Flächengebilde in Wirrfaserstruktur zu erzeugen, war es naheliegend, solche neuartigen Gebilde auch auf die Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Filtertechnik zu untersuchen.

Es liegt auf der Hand, daß eine Verteilung von Fasern in Wirrlage günstigere Abscheidenvoraussetzungen von Festteilchen aus stromenden Tragervolumen erbringt als die gleiche Menge Fasern in Gamformation gebündelt, das heißt einerseits parallel ausgerichtete Fasern relativ fest zu Kett- und Schußgarn verdreht, andererseits oft nur unvollkommen verdeckte Öffnungen zwischen den Kreuzungsstellen der Garne.

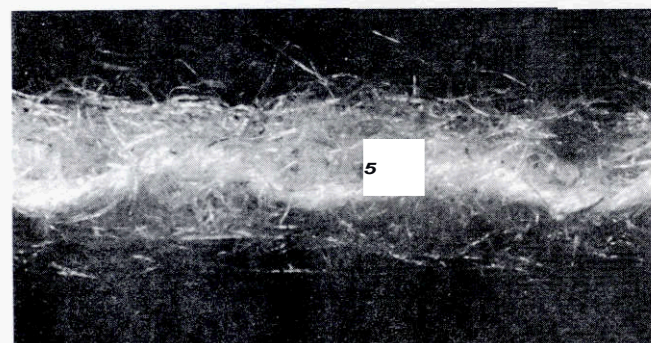
Diese Einsicht führte schon vor Jahrzehnten dazu, bei Textilgeweben für die Industrieentstaubung, zum Beispiel bei Wollgeweben, aus dem Garnverband mittels Aufrauhens möglichst viele Faserenden herauszuziehen, um so die faserarmen Öffnungen zwischen den Garnkreuzungspunkten zu überdecken und auf der Staubluftseite eine möglichst dichte und gleichmäßige Rauhidecke aufzubauen. Wollgewebe standen in dem Ruf, für die Industrieentstaubung die am besten geeigneten Filtergewebe zu sein. Tatsächlich lassen sich Wollgewebe hervorragend zu relativ gleichmäßigen, geschlossenen Wirrfaseranordnungen ausbilden, sei es als Woldecke, als Lodenstoff oder auch als aufgerauhtes Filtergewebe (Abbildung 2).

Viele bessere Eigenschaften synthetischer Fasern (hier nicht im einzelnen aufzuzählen) ermöglichten es, noch bessere Filtergewebe zu konstruieren. Die Bildung einer gleichmäßigen, relativ dichten Rauhidecke auf der Staubluftseite solcher synthetischer Gewebe ist allerdings schon etwas schwieriger. Eine derartige Rauhidecke stellt jedenfalls in der Anordnung der Fasern ein zwar einseitig verankertes, jedoch im weiteren Verband ungebundenes Faservlies dar (Abbildung 3).

Die mit dem Aufrauhnen des Gewebes verbundene technologische Schwächung des Garngewebegerüstes wird bewußt in Kauf genommen.



Draufsicht (Durchlicht), 30fach



Querschnitt, 15fach



Draufsicht (Durchlicht), 30fach



Querschnitt, 15fach

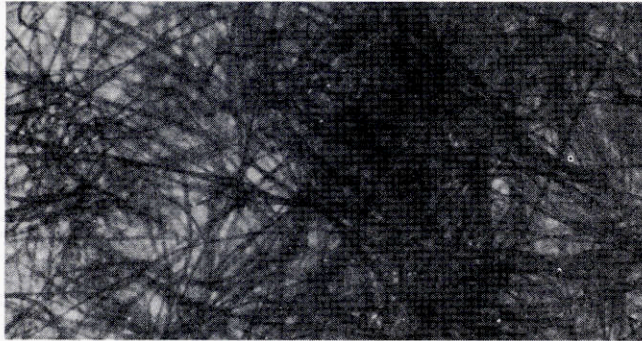
Abb. 3: PAN-Filtergewebe, einseitig gerauht

Der Prozeß des Vernadelns vieler Faserflorlagen und somit mechanischer Verschlingung von Fasern untereinander bzw. mit einem dazwischengelegten Stützgewebe brachte technologisch und filtertechnisch wichtige Fortschritte in der Entwicklung von industriell geeigneten Filterstoffen (Abbildung 4).

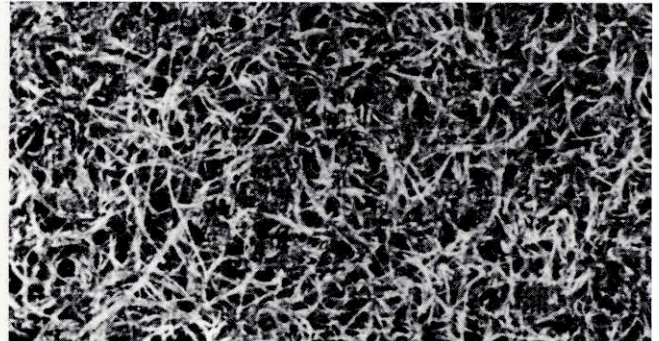
Es besteht kein Zweifel, daß Nadelfilze der unterschiedlichsten Zusammensetzung und Gewichte ganz besonders im erhöhten Temperaturbereich in Zukunft einen wichtigen Bestandteil von filternden Abscheidern darstellen werden.

Abb. 2: Woll-Filtergewebe, beidseitig gerauht

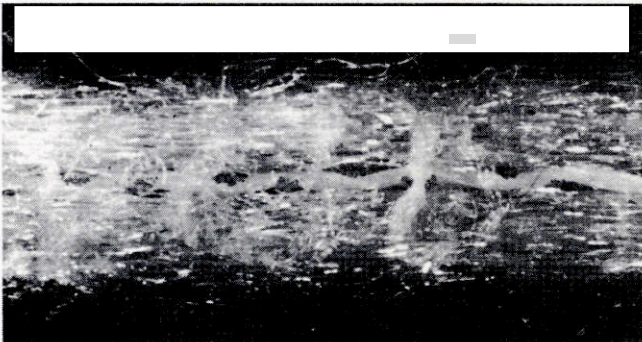




Draufsicht (Durchlicht) 30fach

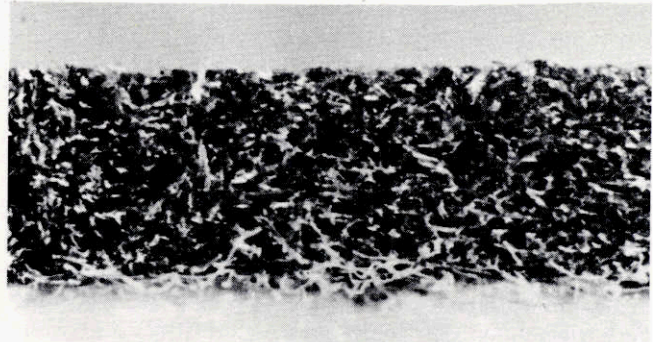


Draufsicht (Auflicht), 25fach



Querschnitt, 15fach

Abb. 4: PES-Nadelfilz, mit Stützgewebe



Querschnitt, 25fach

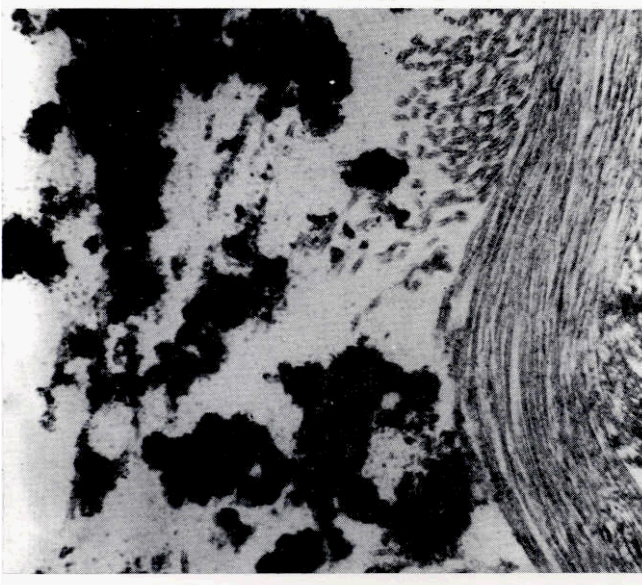
Abb. 5: Vliesstoff aus PA- und PES-Fasern, kautschukgebunden

Eine andere interessante Möglichkeit, Wirrfaserstrukturen zu Filterstoffen zu fixieren, besteht darin, die Faserkreuzungspunkte mittels eines elastischen Bindemittels zu binden. Im Grunde sind solche Vliesstoffe für die Industrieentstaubung „kautschukgebundene Rauhidecken“ (Abbildung 5).

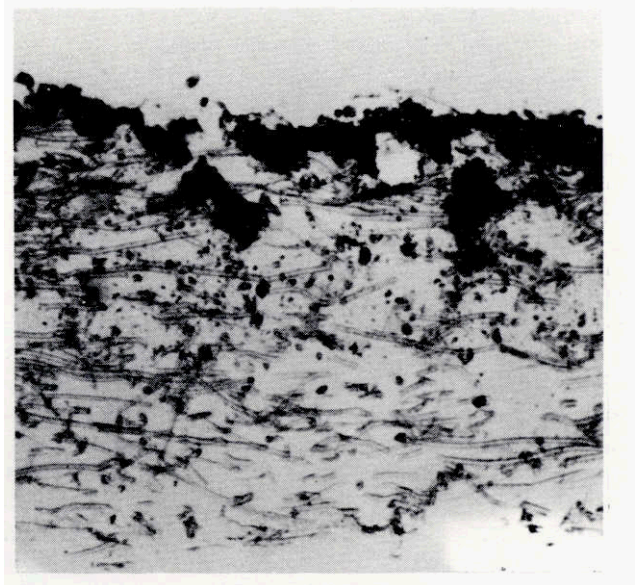
Filterstoffe in Schlauch- und Taschenfiltern mit mechanischer Abreinigung werden bei Anströmgeschwindigkeiten von 0,01 bis 0,1 m/s mit Staubkonzentrationen von mehreren g/m<sup>3</sup> beaufschlagt. Im Interesse der Produktgewinnung bzw. der Reinhaltung der

Luft sollen zur Reingasseite hin geringstmögliche Staubmengen durchgelassen werden. In der Bundesrepublik Deutschland dürfen die Reingaskonzentrationen im Ausblas einer Entstaubungsanlage 150 mg/Nm<sup>3</sup> nicht überschreiten. Funktionstüchtige filternde Entstauber unterschreiten diese Werte weit. Garantieforderungen und -zusagen von Reingaskonzentrationen < 30 mg/Nm<sup>3</sup> sind für filternde Entstauber keine Seltenheit.

Bei der Staubbeaufschlagung der Filterstoffe erfolgt die Abscheidung der Staubteilchen zunächst an der



PAN-Gewebe, aufgeraut



Vliesstoff, kautschukgebunden

Abb. E: Einlagerung der „Primär“-Staubschicht

Oberfläche der Fasern und ihren Zwischenräumen, und zwar so lange, bis sich durch Bildung von Staubbrücken eine geschlossene und somit filternde Primärstaubschicht gebildet hat. Der weitere Abscheideweg ist von der Stabilität und der Porosität dieser Primärschicht abhängig: Staub filtert Staub (Abbildung 6).

Durch die mechanische Abreinigung des sekundär aufgebauten Staubkuchens — oft bis zu mehreren mm Dicke — wird naturgemäß auch die Primärschicht aufgelockert und teilweise zerstört. Dies ist erwünscht, um den Luftwiderstand des Systems in den betrieblich gegebenen Grenzen zu halten und eine Verstopfung des Filtermediums zu vermeiden. Der Staubdurchgang zur Reingasseite ist jedoch weitgehend davon abhängig, wie schnell, wie gleichmäßig und wie stabil sich die Primärstaubschicht auf der Faserlabirynthstruktur schließt und für den Filtervorgang wirksam wird. Eine relativ glatte Oberfläche des Mediums begünstigt jedenfalls diesen Vorgang.

Voraussetzung für eine betrieblich befriedigende Funktion über längere Zeit ist jedoch nicht nur das Abscheidungsvermögen eines Filtermediums durch Staubbrückenbildung, sondern gleichermaßen das Abreinigungsvermögen der Sekundärschicht mittels geeigneter Mechanik, wie zum Beispiel Rütteln, Vibrieren, Rückblasen (Abbildung 7).

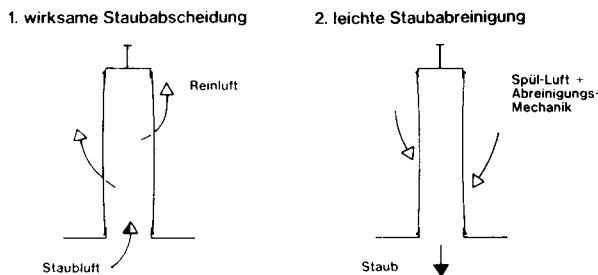


Abb. 7: Schema: Staubbeaufschlagung - Staubabreinigung

Dieser Abreinigungsvorgang ist in erster Linie von der Art des abzuschneidenden Staubes (Kornform, Korngröße, Haftigenschaften, Konzentration) sowie von der angewandten Abreinigungsmechanik abhängig. Die Struktur des Filterstoffes und die staublufseitige Oberfläche sind jedoch für den Staubabreinigungsvorgang gleichermaßen von Bedeutung. Es ist einleuchtend, daß für die wirksame Staubabreinigung, zum Beispiel eines Filtergewebes mit abstehenden Fasern, mehr Mechanik aufzuwenden ist als für ein Medium mit einer relativ glatten, fusseligen Oberfläche. Wird darüberhinaus für die Bindung der wirregelegten Fasern an den Kreuzungspunkten ein elastisches Bindemittel verwendet, so können die hierdurch erzielten Dehnungseigenschaften solcher Medien die Trennung der Sekundärstaubschicht vom Medium einschließlich der eingelagerten Primärschicht wirksam unterstützen.

Zur Untersuchung dieser grundsätzlichen filtertechnischen Eigenschaften textiler Filtermedien mit unterschiedlicher Struktur, nämlich Abscheidung und Abreinigung von Staub, wurde ein Prüfapparat mit einem Filterschlauch installiert (Abbildung 8).

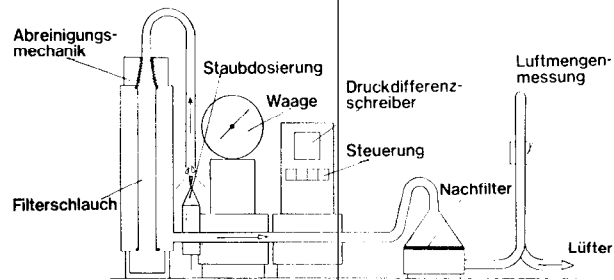


Abb. 8: Schema: Prüfung von Filterstoffen für Industriebstaub

Das Schema zeigt die Funktionsweise dieser Apparatur: Der Prüfstaub wird bei einem bestimmten Luftdurchsatz über eine Staubdosiervorrichtung dem Filterschlauch von innen nach außen zugeführt. Der zur Reingasseite durchgehende Staub wird von einem Schwebstofffilter praktisch 100%ig zurückgehalten. Aus der Gewichtszunahme dieses Schwebstofffilters errechnet sich die mittlere Staubkonzentration auf der Reingasseite über eine oder mehrere Beaufschlagungsperioden. Die Abreinigung erfolgt durch Klopf- bzw. Rüttelmechanik an der Schlauchaufhängung, die nach Schlagzahl und Hubhöhe in weiten Grenzen variiert werden kann. Durch registrierende Messung der Staubkonzentrationen auf der Reingasseite ergibt sich ein Kurvenverlauf, der Aufschluß darüber gibt, wie sich die filternde Primärstaubschicht aufbaut und die Staubabscheideleistung beeinflusst (Abbildung 9). Der Gesamtstaubdurchgang ist — wie aus den Kurven ersichtlich — in erster Linie von der allerersten Beaufschlagungsphase abhängig. Im Prüfstandvergleich unter Verwendung gleichen Prüfstaubes (Quarz N 500)

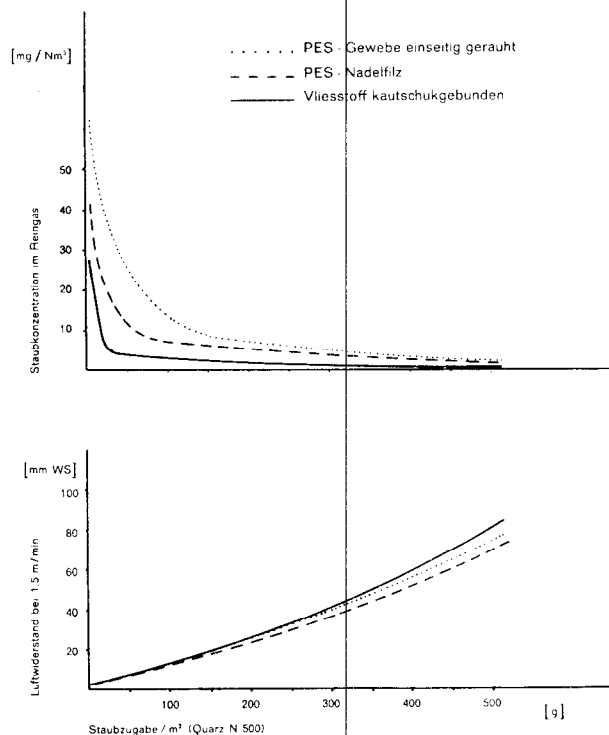


Abb. 9: Staubdurchgang in Abhängigkeit von der Struktur des Filterstoffes

und Einhaltung praktisch gleicher Prüfvoraussetzungen ergibt sich größenordnungsmäßig ein Staubdurchgang bei

- aufgerauhtem PES-Gewebe  $300 \text{ g/m}^2 \text{ ca.} > 10 \text{ mg/m}^3$ ,
- PES-Nadelfilz  $300 \text{ g/m}^2 \text{ ca.} > 6 \text{ mg/m}^3$ ,
- kautschukgebundenem Vliesstoff (Mischung aus PA- und PES-Fasern)  $300 \text{ g/m}^2 \text{ ca.} < 2 \text{ mg/m}^3$ .

Diese für den kautschukgebundenen Vliesstoff hervorragenden Laborergebnisse haben sich in der Praxis, insbesondere dort, wo es auf möglichst niedrige Staubdurchlaßgrade ankommt (z. B. im Bergbau unter Tage oder an staubgefährdeten Arbeitsplätzen der keramischen Industrie), voll bestätigt. Infolge der Kautschukbindung hat sich dieser eigens für die Industrieentstaubung entwickelte Vliesstoff — obwohl hinsichtlich technologischer Festigkeit gegenüber Filtergeweben und Nadelfilzen schwächer — als besonders widerstandsfähig und verschleißfest gegen abrasive Staubarten erwiesen.

**Filtermatten für Luftreinigung**

Anders als bei den filternden Entstaubern liegen die Verhältnisse im Rahmen der Industrieentstaubung bei Filtermedien im Bereich der Reinigung atmosphärischer Luft für Belüftungsanlagen.

Im allgemeinen ist davon auszugehen, daß der Betrieb von Ventilatoren, gleich welcher Größe, Verschmutzungsprobleme durch Staub aus der atmosphärischen Luft mit sich bringt, die Nachteile für die Anlage, das Kanalsystem oder den belüfteten Raum ergeben. Unter Staub in der atmosphärischen Luft sind schwebende Festteilchen organischer und anorganischer Art zu verstehen: Samenteilchen, Blütenstaub, Insekten, Faserbruchstücke, Straßenstaub von Sandkorngröße bis herab zu Schwebstoffen unter  $1 \mu\text{m}$ , wie Ruß-, Rauchteilchen und andere Aerosole.

Während sich die Vliesfilterstoffe wie oben beschrieben als Weiterentwicklung von Textilgeweben präsentieren — beide sind textile Flächengebilde und bestehen ganz oder vorzugsweise aus Textilfasern — waren Filtermedien aus Textilfasern für die Luftreinigung im Rahmen der allgemeinen Lüftungstechnik bis vor etwa zwanzig Jahren so gut wie unbekannt. Die Filtration der Zuluft erfolgte früher meist über ölbenetzte Metallplatten, Raschigringe oder andere, oft schwer zu handhabende Labyrinthsysteme. Wirrfasermedien, auf dem Markt als Filtermatten bekannt, sind im Gegensatz zu Filterstoffen hoch porös (Abbildung 10).

Infolge der relativ geringen Staubkonzentrationen der atmosphärischen Luft ( $0,1 - 0,5 \text{ mg/m}^3$ ) sowie der Möglichkeit, bei den meisten lufttechnischen Anlagen gewisse Mengen Restschwebstoffe in der Reinluft zuzulassen, werden Grobfiltermatten, die aus Textilfasern hergestellt sind, zwischen  $0,2$  und  $3,0 \text{ m/s}$  angeströmt. Nach Erreichen eines infolge Staubsättigung gegebenen Endluftwiderstandes ist die Filtermatte auszubauen und durch eine unbeaufschlagte Matte zu ersetzen.

Sind die zur Herstellung der Filtermatte verwendeten Fasern genügend bauschelastisch und hydrophob und ist die Bindung an den Faserkreuzungspunkten genügend stabil, so kann man eine derartig zusammengesetzte Filtermatte auf einfache Weise, zum Beispiel



Abb. 10: Grob- und Feinfiltermatten verschiedener Struktur

durch Ausspülen mit Wasser, vom abgeschiedenen Staub befreien, ohne daß dabei Form und Struktur merkbar beeinträchtigt werden; diese Art von Filtermatten gilt im allgemeinen als regenerierbar (Abbildung 11).

Da die Arbeit der Regenerierung schmutzig und oft mit beträchtlichem Zeitaufwand verbunden ist, fordert der Markt mehr und mehr Filtermatten, die vom Preis her gesehen als Wegwerfmaterial akzeptiert werden können. Dies setzt einerseits die Verwendung möglichst billiger Fasern und Bindemittel voraus, andererseits müssen aber auch solche billigen Filtermatten genügend stabil sein, um eine Handhabung — sei es als Mattenzuschnitt oder als Rollfilter — selbst im rauen Schmutzbetrieb zu ermöglichen, ohne daß sich im Verlauf einer einmaligen Staubbeaufschlagung Form und Struktur verändern.

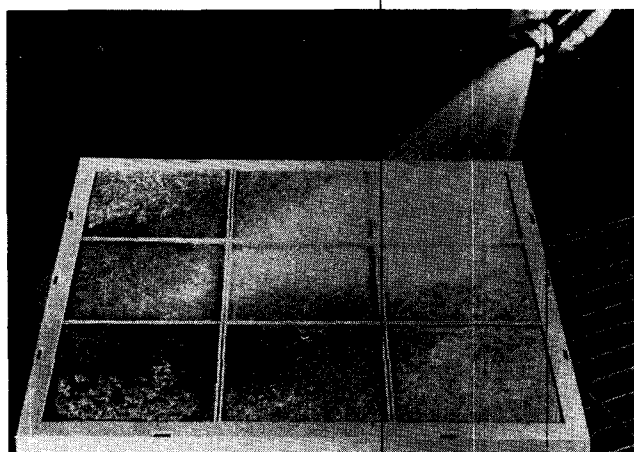


Abb. 11: Regenerierbare Grobfiltermatte durch Ausspülen mit Wasser

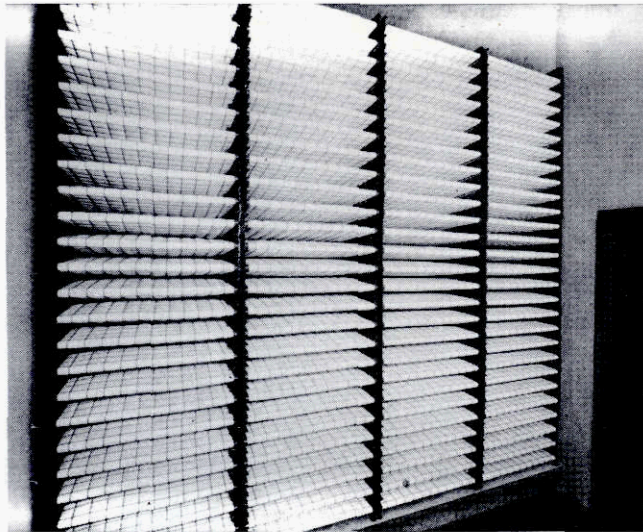


Abb. 12: Hochoberflächen-Filteraggregat

Während es bei Vliesstoffen für die Industrieentstaubung darauf ankommt, die Staubluftseite relativ glatt und geschlossen auszubilden, um so eine filternde Primärstaubschicht schnell und gleichmäßig aufzubauen, wird für Filtermatten zur Luftreinigung eine offene Staubluftseite gewünscht, damit auf der Anstromseite eine Staubbrückenbildung durch grobvoluminöse Staubteilchen so lange wie möglich hinausgezögert wird. Je größer das Staubspeichervermögen, desto wirtschaftlicher stellt sich der Betrieb solcher Medien (Abbildung 12).

Die Lüftungsindustrie wie auch die Betreiber von lufttechnischen Anlagen achten üblicherweise darauf, die Zuluft lediglich so gut wie nötig zu filtrieren. Es wäre sicher nicht sinnvoll, an die Luftqualität eines Theatersaales die gleichen Anforderungen zu stellen wie an die Luftqualität eines Operationssaales in einem Krankenhaus. Die Erzielung eines bestimmten Reinheitsgrades gefilterter Zuluft ist jedenfalls keine Frage der filtertechnischen Möglichkeiten, sondern vielmehr eine der mit dem Betrieb entsprechender Filter verbundenen Kosten, wie Installation, Wartung und Energie u. a.

In allgemeinen Lüftungsanlagen, die für staubunempfindliche Räume installiert sind — eingeschlossen die übliche Wohnraumbelüftung oder die Luftheizungssysteme —, ist der Betreiber oft schon zufriedengestellt, wenn die Luftaufbereitungsanlage und die Verteilungskanäle vor Grobverschmutzung ausreichend geschützt sind und somit über viele Jahre voll funktionsfähig erhalten bleiben. Filtermatten aus Textilfasern grober bis mittelfeiner Titer erfüllen diese Aufgabe befriedigend [Abbildungen 13 und 14].

In Belüftungsanlagen für Räume, in denen an die Staubfreiheit der Zuluft besondere, oft spezifische Anforderungen gestellt werden, kommen in der Struktur dichtere Filtermatten zum Einsatz.

Derartige Feinfiltermatten bestehen aus Fasern unter 3,3 dtex; aus Gründen des höheren Luftwiderstandes werden sie zwischen 0,1 und 1,0 m/sec angestromt. Feinfiltermatten sind fast immer nicht regenerierbar. Auch Matten, die aus wasserunempfindlichen Fasern



Abb. 13: PA-Fasern, kunstharzgebunden; regenerierbare Grobfiltermatte (Staubluftseite)

und Bindemitteln bestehen, lassen sich nicht ohne Veränderung der Feinfaserstruktur ändern, daß wirklich alle Staubteilchen entfernt werden. Der Aufwand für Regenerierung und Konsumtion außer dem in keinem tragbaren Verhältnis zum Preis einer Neuanschaffung: Feinfiltermatten werden daher nach Staubsättigung weggeworfen.

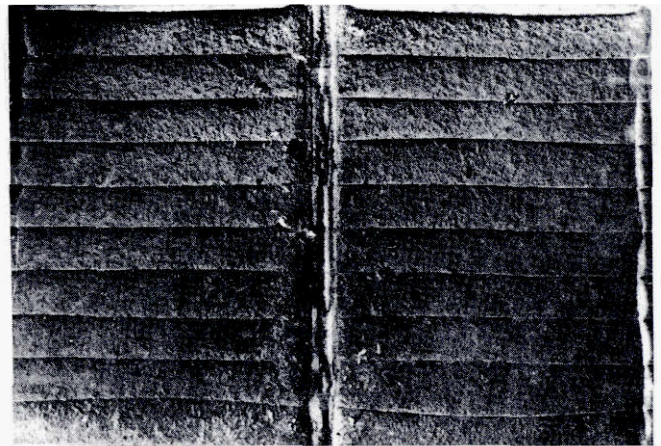


Abb. 14: Grobfiltermatte aus Hochoberflächen-Filteraggregat nach 21 Monaten Betriebszeit

Bei weiter zunehmenden Reinheitsanforderungen an die Zuluft, unter anderem für den Betrieb von sogenannten „reinen Räumen“ werden Feinfiltermedien aus Fasern mit Querschnitten unter 1 µm benötigt. Derartige mikrofeine Wirrfasergebilde lassen sich aus Textilfasern bekannter Art nicht herstellen. So bieten sich für diesen Feinfilterbereich in erster Linie Medien aus luftgelegten Glasfasern an. Derartige Gebilde sind allerdings technologisch nicht stark beanspruchbar und hinsichtlich Faserbruch und Abrieb äußerst empfindlich. Sie müssen daher mit geeigneten Gittergeweben oder noch besser mit Vliesstoffen gestützt oder laminiert werden (Abbildung 15).

Der Vielfalt der Staubprobleme im Bereich Grob-, Fein- und Feinfilter entsprechend, gibt es auch die unterschiedlichsten Meßmethoden hinsichtlich Bestimmung des Rückhaltevermögens von Staub nach Masse,

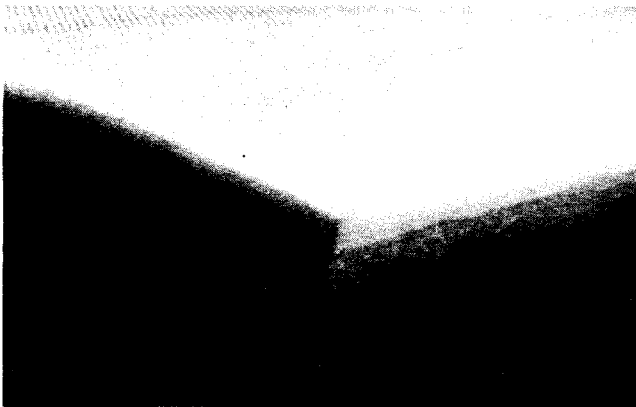


Abb. 15: Feinfiltermatte mit Gittergewebe als Reinluftseitenverfestigung

Anzahl der Teilchen, Größe wie auch des Staubspeichervermögens, bezogen auf die verschiedenartigsten Staubarten.

Für den Bereich der allgemeinen Lüftungstechnik hat es nunmehr den Anschein, daß die langjährigen Fachdiskussionen über hinreichend aussagefähige Laborprüfmethode zur Kennzeichnung von Luftfiltervorrichtungen — hierunter fallen auch Filtermatten — ihrem Ende zugehen. Demnach wird auch in Europa der in den USA entwickelte sogenannte ASHRAE-Standard 52-68 (Method of Testing Air Cleaning Devices used in General Ventilation for Removing Particulate Matter) als Grundlage zur Normung diskutiert. Jedenfalls nennen führende Fachfirmen schon seit einiger Zeit die filtertechnischen Prüfdaten ihrer Filteraggregate und Medien basierend auf diesem Standard (Abbildung 16).

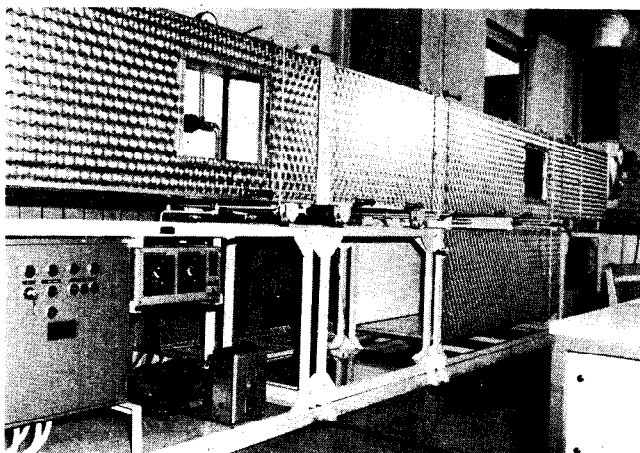
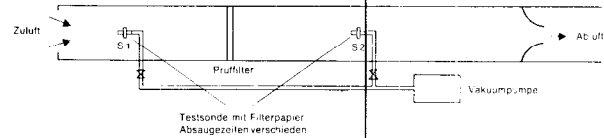


Abb. 16: Prüfanlage für Luftfilter nach ASHRAE-Standard 52—68 (Gesamtansicht)

Der ASHRAE-Standard 52-68 stützt sich auf zwei verschiedene Meßmethoden, die im zeitlichen Wechsel die filtertechnischen Eigenschaften einer Filtervorrichtung ermitteln: den photometrisch gemessenen Wirkungsgrad, bezogen auf atmosphärische Luftverunreinigungen (Abbildung 17), und den gravimetrischen Abscheidegrad, bezogen auf einen definierten Prüfstaub (Abbildung 18).

Atmosphärische Zuluft ohne Zusatz von synthetischem Prüfstaub

**Schema der Prüfanlage**



**Berechnung des Wirkungsgrades:**

$$\text{Wirkungsgrad: } 100 \times \left[ 1 - \frac{T_1 \times O_2}{T_2 \times O_1} \right]$$

- T<sub>1</sub> - Absaugezeit für die Sonde vor dem Prüffilter
- T<sub>2</sub> - Absaugezeit für die Sonde nach dem Prüffilter
- O<sub>1</sub> - Trübung des Filterpapiers vor dem Filter
- O<sub>2</sub> - Trübung des Filterpapiers nach dem Filter

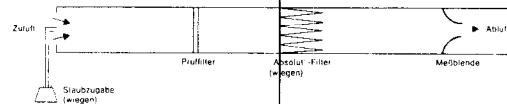
Abb. 17: Prüfschema „Wirkungsgrad“ (dust spot atmosph.) nach ASHRAE-Standard 52—68

Atmosphärische Zuluft vermischt mit ASHRAE-Prüfstaub

**Zusammensetzung des Prüfstaubes:**

Air Cleaner line	0 - 3 µm	39%	72%
Korngrößen	5 - 10 µm	18%	
	10 - 20 µm	16%	
	20 - 40 µm	18%	
	40 - 80 µm	9%	
Ruß			23%
Baumwoll-Linters			5%

**Schema der Prüfanlage**



**Berechnung des Abscheidegrades:**

$$\text{Abscheidegrad: } 100 \times \left[ 1 - \frac{W_1}{W_2} \right]$$

- W<sub>1</sub> - Gewicht des zugeführten synthetischen Staubes
- W<sub>2</sub> - Gewicht des synthetischen Staubes, der das Prüffilter passiert

Abb. 18: Prüfschema „Abscheidegrad“ (grav.) nach ASHRAE-Standard 52—68

**I. Abscheidegrad (grav.)**

Atmosphärische Zuluft vermischt mit ASHRAE-Prüfstaub

**II. Wirkungsgrad (Dustspot Test)**

Atmosphärische Zuluft ohne Zusatz von synthetischem Prüfstaub

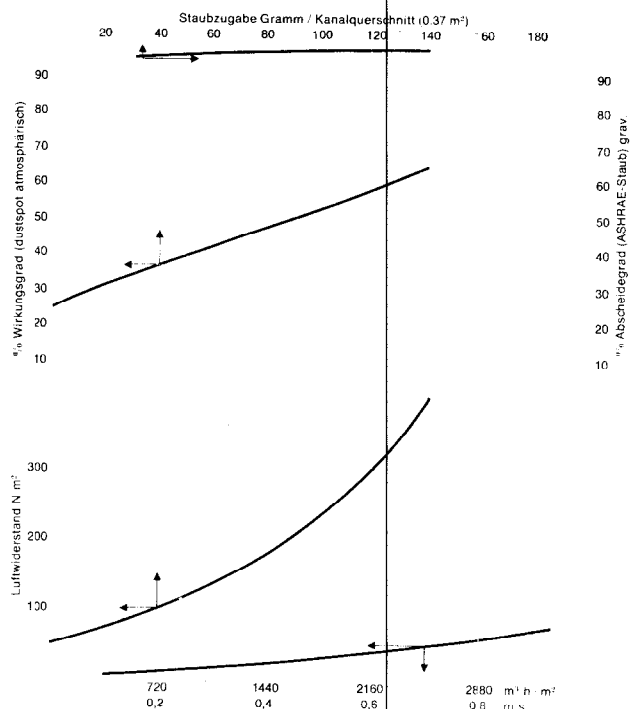


Abb. 19: Filtertechnische Prüfwerte in Kurven nach ASHRAE-Standard 52—68

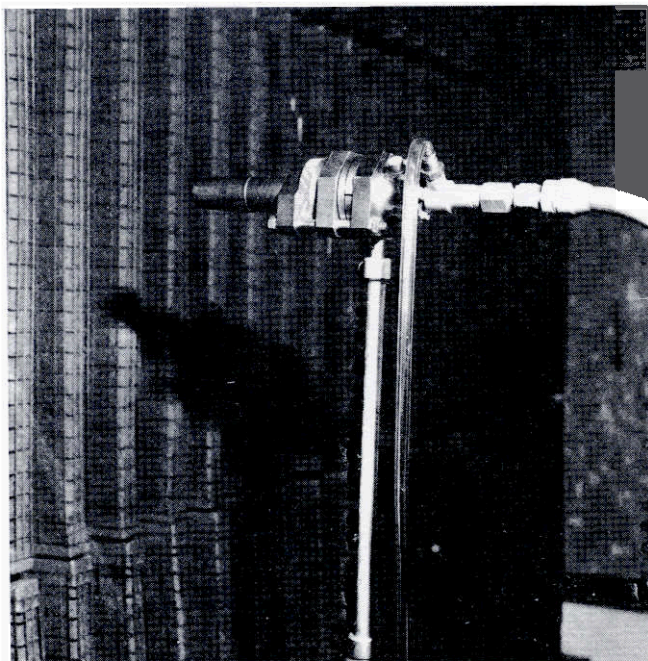


Abb. 20: Wirkungsgradmessung (dust spot atmosph.) in der Praxis; Entnahmesonde vor Lufteinlaß

Beide Arten von Prüfergebnissen werden in Kurvenform auf einem Prüfblatt dargestellt. So ist dem Lüftungstechniker die Möglichkeit gegeben, auf einen Blick die zu erwartenden filtertechnischen Leistungen eines Luftfilters zu übersehen: den Luftwiderstand in Abhängigkeit von der Luftleistung, den Wirkungsgrad, bezogen auf atmosphärische Luftverunreinigung sowie den Abscheidegrad und das Staubspeichervermögen, bezogen auf synthetischen Prüfstaub (Abbildung 19).

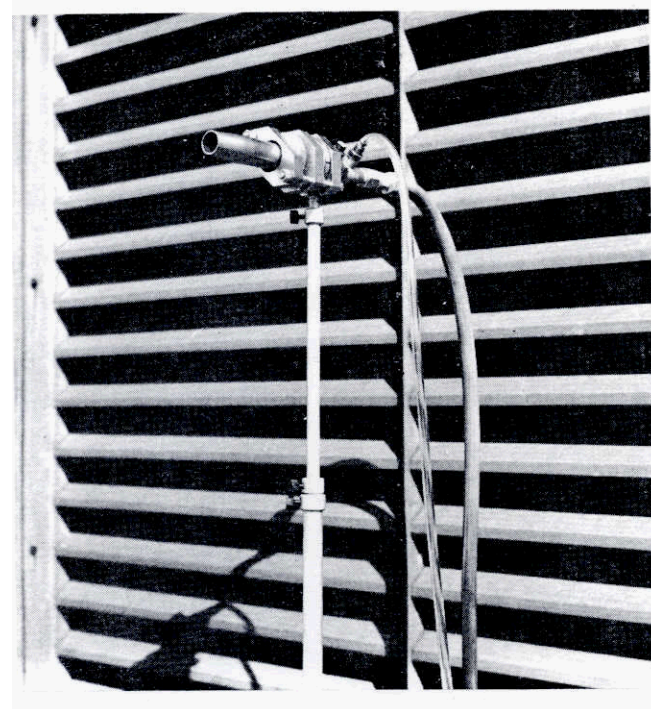


Abb. 21: Entnahmesonde hinter Hochoberflächen-Filteraggregat

Während der gravimetrische Test nach ASHRAE 52-68 ausschließlich in der genau vorgeschriebenen Laborprüfanlage durchgeführt werden kann, läßt sich der Wirkungsgrad photometrisch mit transportablen Geräten auch in der Praxis ermitteln (Abbildungen 20 und 21).

Für spezielle Einsätze werden über derartige Standardprüfungen hinaus oft noch zusätzliche filtertechnische Kennzeichnungen gefordert, zum Beispiel in der Zuluft von Lackieranlagen: Anzahl und Größe lackierschadenverursachender Staubteilchen, die unter Betriebsbedingungen eine Filtermatte durchdringen können. In der Praxis werden derartige Messungen mittels der Membranfiltermethode durchgeführt. An geeigneter Stelle wird ein Teilluftstrom über Membranfilter abgesaugt und anschließend dieses mit Staubteilchen belegte Membranfilter unter dem Mikroskop nach Teilchenzahl und -größe ausgewertet (Abbildung 22).

Ähnliche Messungen auf einem Prüfstand, und zwar nunmehr mit definiertem Staub und unter Simulation der betrieblichen Beaufschlagungsbedingungen, bilden die Grundlage für die Entwicklung optimal geeigneter Feinfiltermatten (Abbildung 23).

In dieser Übersicht über Vliesstoffe als Filtermedien für Luftreinigung kann aus Platzgründen auf weitere interessante Einzelheiten hinsichtlich Staubmeßtech-

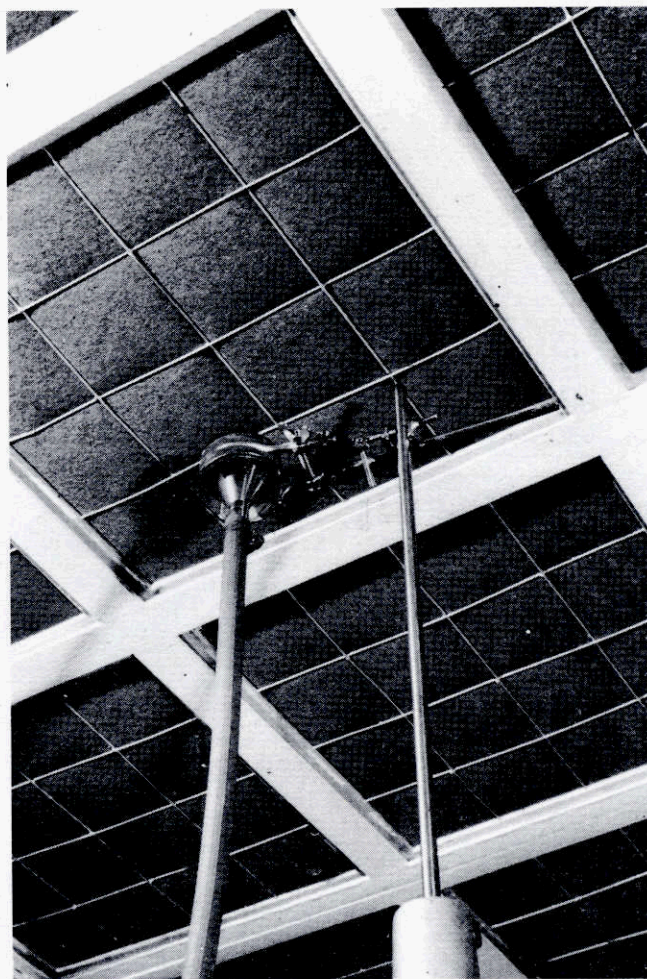


Abb. 22: Membranfiltersonde unter Filter-Deckenkonstruktion

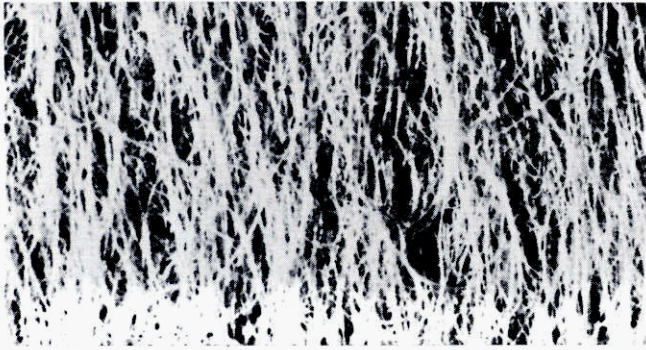


Abb. 25: Längsvlies

Grenzen variieren. Dementsprechend ändern sich auch die Eigenschaften, die von filtertechnischem Interesse sind, wie die Porosität und das Feststoffrückhaltevermögen (Abbildung 25).

Längsvliesstoffe mit Druckimprägnierung bieten bei großer innerer Faser Oberfläche und relativ hohem Volumen gute Durchlauf Eigenschaften. Wenn im Filtrat nur eng begrenzte Feststoffmengen zugelassen werden, zum Beispiel nach der Aufarbeitung von industriellem Abwasser (auf Grund gesetzlicher Vorschrift weniger als 20 mg Feststoffmenge/l), ist diese Vliesstruktur allen anderen vorzuziehen.

In der Mehrzahl der automatisch betriebenen Filterapparaturen tritt eine technologische Beanspruchung des Filtervliesstoffes lediglich in Längsrichtung auf, und zwar beim Austrag des nassen, mit Festsubstanzen beladenen Vliesstoffes. Während die hohe Naßreißfestigkeit solcher Vliese in Längsrichtung Voraussetzung für eine sinngemäße Anwendung ist, kann die geringe Querstabilität meistens in Kauf genommen werden.

Naßvliese aus relativ kurzen Fasern führen infolge besonders gleichmäßiger Faserverteilung zu schneller Filterkuchenbildung. Das Verhältnis der eingesetzten Fasermenge pro Quadratmeter zu der zu erzielenden Filterwirkung liegt hier besonders günstig (Abbildung 26).

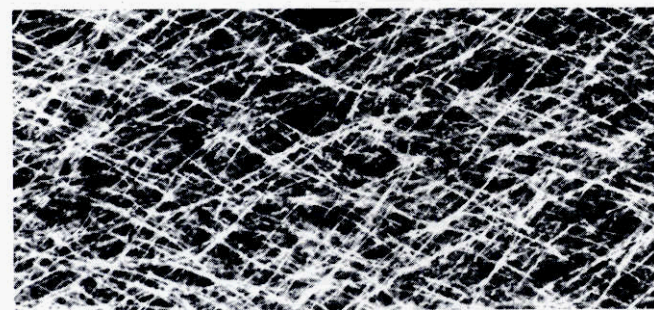


Abb. 26: Naßvlies

Spinnvliese aus Polyamidfasern ohne Fremdbindemittel zeichnen sich nicht nur durch besonders hohe technologische Festigkeit aus, sondern auch durch chemische Beständigkeit (Abbildung 27).

Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die filtertechnischen Eigenschaften solcher hochdurchlässiger Vlies-

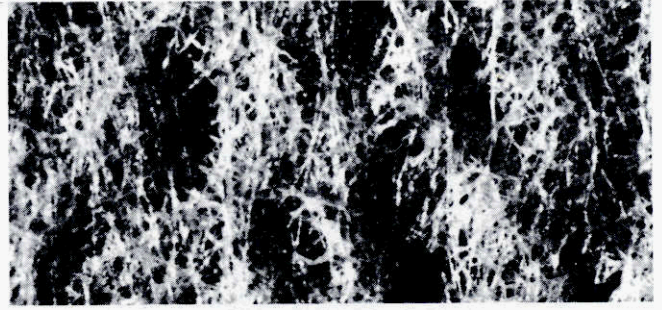


Abb. 27: Spinnvlies

stoffe näher zu kennzeichnen. Standardprüfmethoden sind in diesem Bereich nur sehr bedingt anwendbar. So geben Prüfvorrichtungen, mit denen Feststoffe bestimmter Korngrößenverteilung aus stromendem Wasser filtriert werden, lediglich einen Anhalt und eine grobe Richtung für die praktische Anwendung (Abbildung 28).

Filtrationsergebnisse, die auf solchen labortechnischen Prüfungen beruhen, dienen in erster Linie der Produktentwicklung; sie können jedenfalls nicht ohne Bedenken in die Praxis übertragen werden. Eine Aussage, zum Beispiel „Filterfeinheit 5  $\mu\text{m}$ “, ohne Bezug auf Feststoff, Teilchenform, spezifisches Gewicht und

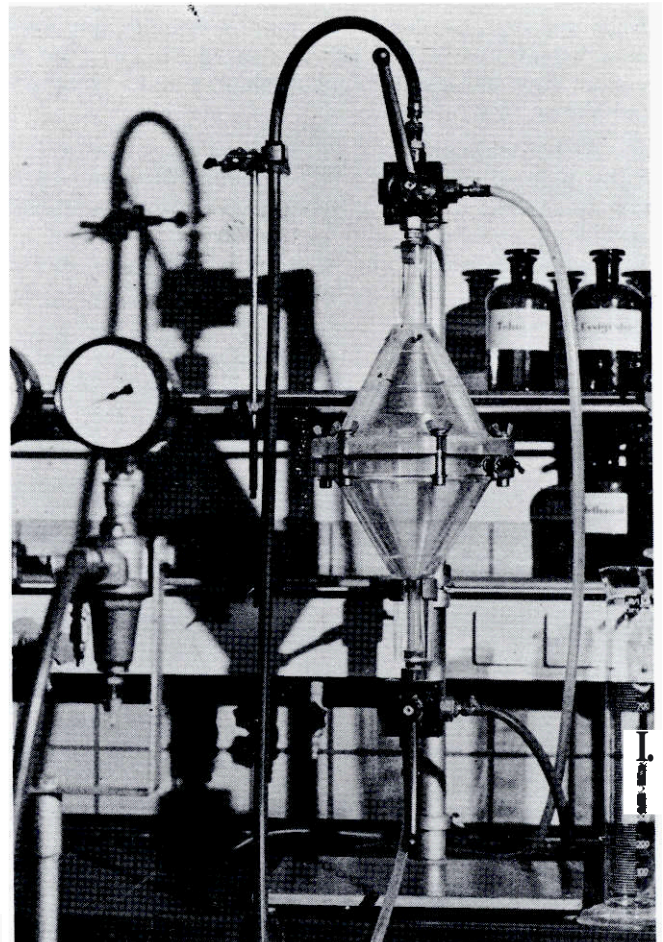


Abb. 28: Prüfapparatur für Flüssigkeitsfiltration

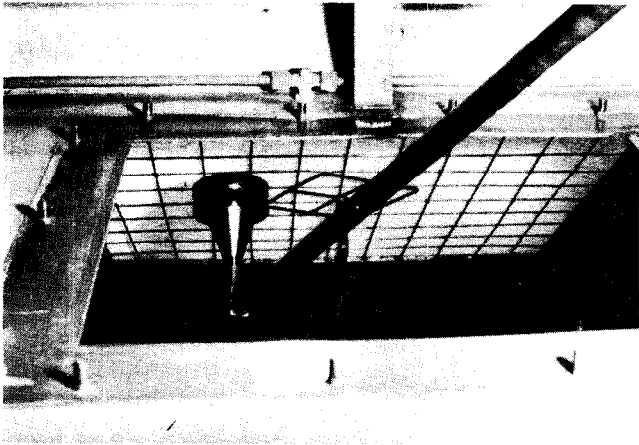


Abb. 23: Membranfiltersonde unter Feinfilter im Prüfkanal

nik in Labor und Praxis nicht näher eingegangen werden. Es sei in diesem Zusammenhang abschließend bemerkt, daß neben einem Filterprüflaboratorium mit den verschiedenartigsten, zum Teil selbst konstruierten Apparaturen, der Mobilität der wichtigsten Staubmeßvorrichtungen eine besondere Bedeutung zukommt. Der Aufwand hierfür (Gerät, Personal, Fahrzeug) ist allerdings beträchtlich, jedoch Voraussetzung für eine wirkungsvolle Beratung.

#### Filterstoffe für die Flüssigkeitsfiltration

Auch auf dem Gebiet der Trennung fest : flüssig nehmen Vliesstoffe in Gewichten von 15 bis 100 g/m<sup>2</sup> in vielen Anwendungsbereichen einen festen Platz ein (Abbildung 24).

Die Filtration von Trink- und Nutzwasser erfordert Filtermedien, die hygienisch unbedenklich sind und von Bakterien nicht angegriffen werden. „Hygienisch unbedenklich“ bedeutet unter anderem, daß sich im Vliesstoff keine geschmacksverändernden oder in der zu filtrierenden Flüssigkeit lösliche Substanzen befinden dürfen.

Durch die Filtrierung von Trinkwasser im Haushalt — üblicherweise in der Nähe der Wasser-

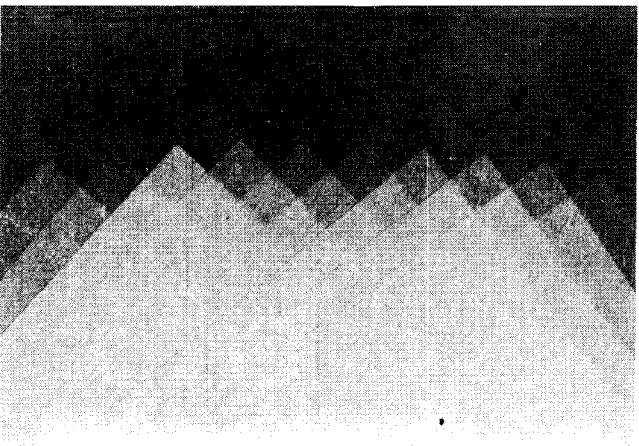


Abb. 24: Filterstofftypen unterschiedlicher Struktur für Flüssigkeitsfiltration

uhr installiert — soll aber nicht etwa die Wasserqualität verbessert werden; vielmehr hat ein derartiges Filter die Aufgabe, die im Haus installierten Rohrleitungen von Schwemmstoffen aus dem Versorgungssystem freizuhalten und so Korrosionsschäden, die vor allem unter Feststoffablagerungen entstehen, weitgehend zu verhindern.

Milch wird beim Erzeuger schon während des Melkvorgangs filtriert. Die filtertechnische Forderung lautet hier: Abscheidung von grobsinnlich wahrnehmbaren Verschmutzungen aus gesunder Milch; außerdem schneller Durchlauf der Milch durch das Filtersystem.

Im industriellen Bereich werden unter Verwendung der unterschiedlichsten Filterapparaturen filtriert:

- Kühlmittel für Bearbeitungsmaschinen,
- Schneidöle,
- Phosphatierbäder,
- Wasch- und Entfettungsbäder,
- industrielle Abwässer,
- Umlaufwasser aus Lackabscheidern,
- Tauchlack für elektrophoretische Oberflächenbehandlung,
- Walzöl für Blechwalzstraßen
- und anderes mehr.

Vielen dieser filtertechnischen Aufgaben ist gemeinsam, daß — ähnlich wie bei der Filtration von Milch — ganz bestimmte Grobverunreinigungen aus einem Emulsionsgemisch abgeschieden werden sollen, während feinstverteilte „Fest“-Teilchen, wie emulgiertes Öl oder Fett, oder bei Lack die feindispersierten Pigmente, das Filtersystem passieren müssen.

Normalerweise werden die mit Feststoffen belegten Vliesstoffe nicht regeneriert und wiederverwendet, sondern einschließlich der ausgefilterten Bestandteile weggeworfen. Die Wahl der einzusetzenden Vliesstoffe erfolgt daher in erster Linie nach der gegebenen Wirtschaftlichkeit, das heißt, zunächst wird nach dem Preis des Materials gefragt. Billige Typen sind auf Grund ihrer niedrigen Gewichte im Vergleich zu Geweben technologisch relativ schwach, sodaß in den meisten Fällen jenes Material eingesetzt wird, das gerade noch fest genug ist, um in den vorhandenen, meist automatisch betriebenen Filterapparaturen sicher zu funktionieren. Die betriebssichere filtertechnische Funktion ist jedoch eng mit der Struktur (Faserverteilung und -bindung) und der Porosität der diskutierten Medien verbunden. Damit sind die Hauptbedingungen für die Auswahl der optimal geeigneten Filtertype vorgegeben: technologische Festigkeit, filtertechnische Eigenschaften, Preis.

Je nach der Verfahrensweise und dem geforderten Filtrierergebnis rangiert der eine Punkt vor dem anderen. Jedenfalls existiert bei den zur Zeit bestehenden Herstellungsverfahren für Vliesstoffe noch keine Type, die alles auf befriedigende Weise bieten könnte: die billig wäre, technologisch fest und filtertechnisch für alle Zwecke geeignet. Die im folgenden genannten Vliesstoffgrundstrukturen stehen für die Flüssigkeitsfiltration im Vordergrund:

- Längsvliese,
- Naßvliese und
- Spinnvliese.

Alle drei Grundtypen lassen sich hinsichtlich ihres Gewichts und der Art der Faserbindung in weiten



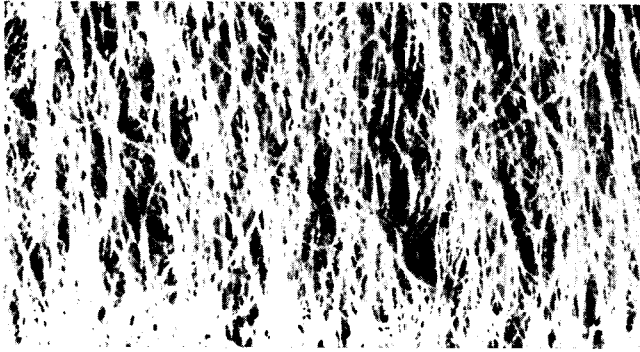


Abb. 25: Längsvlies

Grenzen variieren. Dementsprechend ändern sich auch die Eigenschaften, die von filtertechnischem Interesse sind, wie die Porosität und das Feststoffrückhaltevermögen (Abbildung 25).

Längsvliesstoffe mit Druckimprägnierung bieten bei großer innerer Faseroberfläche und relativ hohem Volumen gute Durchlaufeigenschaften. Wenn im Filtrat nur eng begrenzte Feststoffmengen zugelassen werden, zum Beispiel nach der Aufarbeitung von industriellem Abwasser (auf Grund gesetzlicher Vorschrift weniger als 20 mg Feststoffmenge/l), ist diese Vliesstruktur allen anderen vorzuziehen.

In der Mehrzahl der automatisch betriebenen Filterapparaturen tritt eine technologische Beanspruchung des Filtervliesstoffes lediglich in Längsrichtung auf, und zwar beim Austrag des nassen, mit Festsubstanzen beladenen Vliesstoffes. Während die hohe Naßreißfestigkeit solcher Vliese in Längsrichtung Voraussetzung für eine sinngemäße Anwendung ist, kann die geringe Querstabilität meistens in Kauf genommen werden.

Naßvliese aus relativ kurzen Fasern führen infolge besonders gleichmäßiger Faserverteilung zu schneller Filterkuchenbildung. Das Verhältnis der eingesetzten Fasermenge pro Quadratmeter zu der zu erzielenden Filterwirkung liegt hier besonders günstig (Abbildung 26).

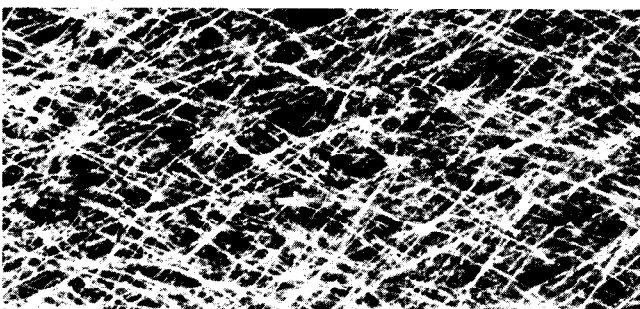


Abb. 26: Naßvlies

Spinnvliese aus Polyamidfasern ohne Fremdbindemittel zeichnen sich nicht nur durch besonders hohe technologische Festigkeit aus, sondern auch durch chemische Beständigkeit (Abbildung 27).

Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die filtertechnischen Eigenschaften solcher hochdurchlässiger Vlies-

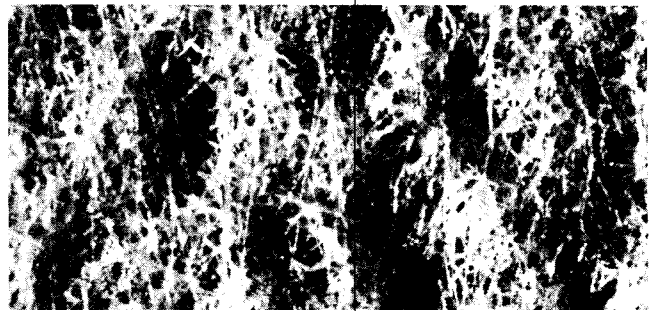


Abb. 27: Spinnvlies

stoffe näher zu kennzeichnen. Standardprüfmethoden sind in diesem Bereich nur sehr bedingt anwendbar. So geben Prüfvorrichtungen, mit denen Feststoffe bestimmter Korngrößenverteilung aus strömendem Wasser filtriert werden, lediglich einen Anhalt und eine grobe Richtung für die praktische Anwendung (Abbildung 28).

Filtrationsergebnisse, die auf solchen labortechnischen Prüfungen beruhen, dienen in erster Linie der Produktentwicklung; sie können jedenfalls nicht ohne Bedenken in die Praxis übertragen werden. Eine Aussage, zum Beispiel „Filterfeinheit 5  $\mu\text{m}$ “, ohne Bezug auf Feststoff, Teilchenform, spezifisches Gewicht und

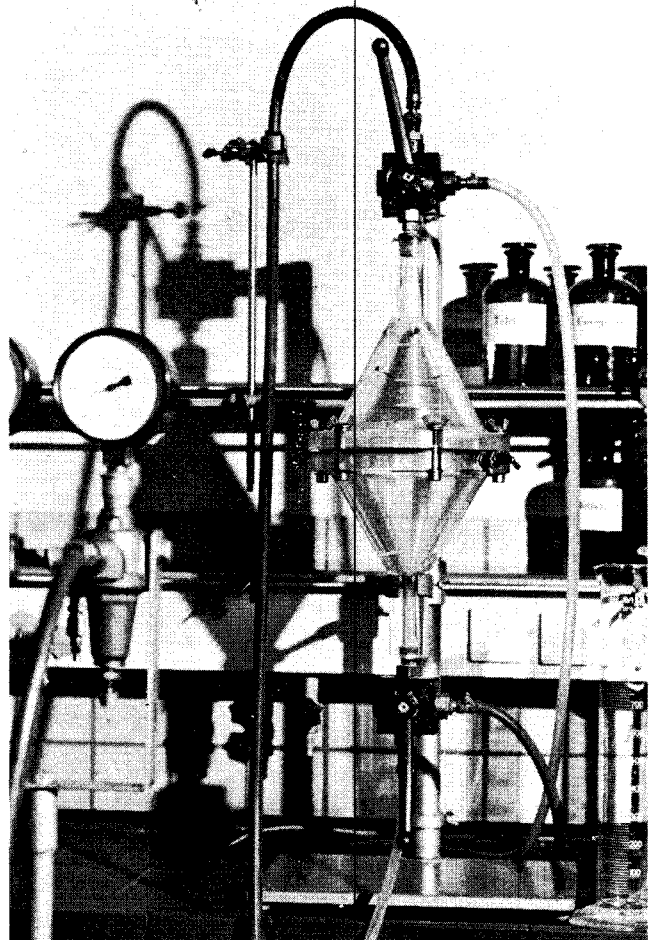


Abb. 28: Prüfapparatur für Flüssigkeitsfiltration

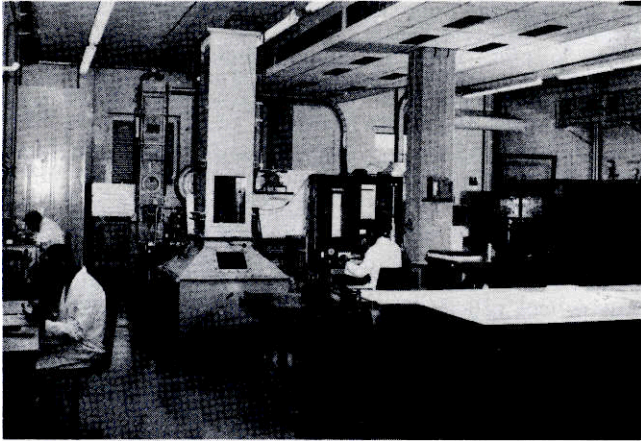


Abb. 29: Filter-Prüflaboratorium (Gesamtansicht)

Durchlaufbedingungen, ist bedenklich, denn die Filtrierbedingungen, in der Praxis zum Beispiel einer Kühlemulsion, sind hinsichtlich Viskosität, Feststoffgehalt und -verteilung, pH-Wert und Schmutztragevermögen laufend Veränderungen unterworfen. Betriebliche Erfahrung sowie die Möglichkeit, in der Beratung auf ein breit gestreutes Produktsortiment zurückgreifen zu können, sind auch auf diesem Gebiet die Voraussetzung für den Erfolg (Abbildung 29).

**Zusammenfassung**

Alle hier besprochenen Vliesstoffe für Filterzwecke auf dem Gebiet der Trennung fest : gasförmig, fest : flüchtig zeigen gemeinsam folgende Eigenschaften:

1. Durch die Anordnung grober und/oder feiner Textilfasern in fixierter wirrer Struktur wird ein durchströmendes Trägervolumen intensiv aufgeteilt; dies wirkt sich auf die Abscheidung von Feststoffen aus diesem Trägervolumen meist vorteilhaft aus.
2. Beim Einsatz von Wirrfasermedien werden auf der Filtratseite meistens bestimmte Restmengen von Feststoffen zugelassen. Dementsprechend kommt der Kennzeichnung der Zustandsbedingungen vor und insbesondere nach einem Filtersystem der Meßtechnik in Labor und Praxis eine besondere Bedeutung zu.
3. Die technologische Festigkeit von Vliesstoffen beruht auf der Reißkraft vieler wirr angeordneter Einzelfasern und ihrer fixierten Kreuzungspunkte. Sie sind daher — insbesondere in den niedrigen Gewichtsklassen — zumeist filtertechnisch wirksamer, technologisch jedoch schwächer als Textilgewebe vergleichbarer Gewichte. Um zwischen filtertechnischer Leistung und erforderlicher technologischer Festigkeit abwägen zu können, bedarf es eines breitgestreuten Sortiments von Vliesstoffen, die sich strukturell und technologisch in weiten Grenzen unterscheiden.

**Diskussion**

**Kob:** Da wir uns vor allem mit Chemiefasern beschäftigen, drängt sich die Frage auf, ob man Filter nur von der Labyrinthseite her ansehen darf, oder sind für verschiedene Verwendungszwecke doch besondere Fasermaterialien bevorzugt zu verwenden? Selbstverständlich muß die Wärmebeständigkeit für gewisse Bedingungen erfüllt werden, aber gibt es Fälle, in denen ich nur ein Polyamid oder nur Zellulose oder nur eine spezielle andere Fasertypen einsetzen kann?

**Burk:** In der Industrieentstaubung wird ein großer Teil der Einsätze von Filterstoffen bei erhöhten Temperaturen gefügt. Mit den kautschukgebundenen Vliesstoffen sind wir allerdings auf den atmosphärischen Temperaturbereich angewiesen. Es gibt natürlich auch in der chemischen Industrie Fragen zur typisch chemischen Beständigkeit der Medien, sie sind aber vergleichsweise selten. Eine breite Anwendung für Filterstoffe ist die Entstaubung von Trocknungsanlagen bzw. das Abfilien oder der Transport staubförmiger Güter. Bei den Filtermatten ist es hingegen atmosphärische Luft, die behandelt werden muß. Die spezifische fasertechnische Beständigkeit ist in diesem Bereich der Filteranwendung gering, sie soll zwar nicht übersehen, auf keinen Fall aber in den Vordergrund gerückt werden.

**Köb:** Kommt es von der Chemie her schließlich darauf an, wo ich Acryl und wo ich ein Polyamid verwenden kann?

**Burk:** Es kommt bei der Industrieentstaubung vor allem auf die Temperaturbeständigkeit und die Säurebeständigkeit an. Viele Trocknungsvorgänge sind mit direkter Ölfeuerung verbunden, sodass man in den Abgasen der Trocknungsluft hohe Anteile von Schwefel und Feuchtigkeit findet. Deshalb spielt die Säure- und Hydrolysenbeständigkeit der Filterstoffe doch eine Rolle.

**Lauppe:** Ich habe keine Frage, sondern nur eine ergänzende Antwort: Sie dachten, Herr Professor, daß die Labyrinthstruktur in irgendeiner Art und Weise in Abhängigkeit von der Fasertypen dargestellt werden könnte. Es gibt da nur insofern Unterschiede, als die Raumerfüllung bzw. die Elastizität der Fasern verschieden ist. Wenn Sie beispielsweise die Polyester- und die Polyamidfasern durch zellulosefasern ersetzen würden, dann würden Sie sogleich eine andere Eigenschaft der Labyrinthstruktur erhalten. Insofern unterscheiden sich durchaus die angebotenen Fasertypen in ihrer Eignung zur Herstellung der gewünschten Labyrinthstruktur.

**Hermanns:** Sie sagten, daß die Staubbrückenbildung sehr früh erwünscht wird. Da erhebt sich doch die Frage: Warum verwendet man nicht poröse Folien, die einen Vliesstoff gänzlich ersetzen könnten?

**Burk:** Eine poröse Folie würde als Sieb dienen, und diese siebartigen Öffnungen würden sich sofort zusetzen, was zu einer sofortigen Verstopfung dieser Öffnungen führen würde. Statt eines Filterstoffes könnten Sie natürlich auch ein Gittergewebe verwenden. Hier würde es relativ lange dauern, bis sich die Öffnungen zwischen dem Gitter geschlossen haben. Wenn Sie das Verhältnis zwischen Öffnung und undurchlässiger Substanz, ähnlich wie beim Sieben, zu sehr verkleinern, dann genügen geringe Staubmengen, um einen ganz starken Anstieg des Luftwiderstandes zu bewirken. Sie haben damit zwar einen hervorragenden Abscheidegrad, aber die Luftdurchlässigkeit ist nicht mehr gegeben.

**Hermanns:** Das heißt mit anderen Worten, auf die Tiefenfiltration kann man nicht verzichten.

**Burk:** Letzten Endes in keinem Fall. Die Staubbrücke wird nie eine folienähnliche Struktur haben, sondern sich selbst als eine Art Labyrinth aufbauen müssen, und das setzt voraus, daß das Filtermedium auch in der Tiefe diese Aufbaumöglichkeit bietet.

**Kleinheins:** Wenn bei völlig gleichbleibendem Rohstoffeinsatz und gleichbleibender Vlieskonstruktion lediglich der Querschnitt einer Faser modifiziert wird — von rund über bohle zu sternförmig —, ist dann die Wirksamkeit des Filters eine reine Funktion der Oberfläche, das heißt, ergeben möglichst stark profilierte Fasern eine möglichst gute Filterwirkung, oder gibt es irgendwelche Maxima, die auch ins Negative umschlagen können?

**Burk:** Es wirkt sich filtertechnisch günstig aus, wenn die durchströmende Luft möglichst gut zerteilt und verwirbelt wird. Wir haben Untersuchungen von Filtern aus Acetatfasern mit rundem und solchen mit Y-förmigem Querschnitt gemacht und dabei gefunden, daß der Abscheidegrad, bezogen auf den Prüfstaub, sich ungefähr um 3% erhöht; mehr macht das allerdings nicht aus.

**Daimler:** Ist es möglich, die Tiefe eines Filters so zu vergrößern — ich denke von 5 cm auf 1 bis 2 m —, dabei auf diese enge Struktur zu verzichten und eine grobmaschige Anordnung zu wählen, sodaß man eine sehr lange Lebensdauer vom Aufbau dieses angebotenen Staubgerüsts erwarten kann? Besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Maschen- oder der Porengröße und der Filtertiefe?

**Burk:** Sprechen Sie dabei von Filtermedien für die Luftreinigung?

**Daimler:** Ja, für die Luftreinigung.

**Burk:** Wobei es Ihnen auf die Standzeit ankommt?

**Daimler:** Sie sagten doch, daß ein Gittergewebe auch eine Wirkung hat, weil sich an den Fäden des Gitters Staub ablagert, der wächst und allmählich zuwächst. Wenn man das in ein räumliches Gebilde übertragen würde, beispielsweise eine Hintereinanderfolge von Gittergewebestücken in einer Röhre von 1 m Tiefe, würde das nicht ein Filter mit einer sehr langen Lebensdauer ergeben, das auch schon nach relativ kurzer Zeit eine volle Wirkung besäße?

**Burk:** Bei Medien für die normale Luftreinigung wird das nicht möglich sein. Wir haben auch hier sehr grobporöse, offene Filtermedien untersucht, die eine Oberfläche ähnlich „Sauerkraut“ besitzen. Dabei haben wir gefunden, daß Schwebstoffe, die in der atmosphärischen Luft enthalten sind, wenn sie grobvoluminös sind, sich auf der ersten sich anbietenden Faser relativ leicht abscheiden lassen und damit sehr rasch eine Brücke bilden. Wir haben auch vergleichende Versuche zu sehr dicken Glasfiltermedien durchgeführt, die eine besonders große Staubspeicherfähigkeit besitzen sollen, und stellten dabei fest, daß solche Strukturen bei der atmosphärischen Luftfiltration dennoch keinen Vorteil erbringen. Diese ca. 50 mm dicken Medien blockieren an der Frontfläche, obwohl sie eine relativ grobe Faserstruktur aufweisen. Wenn man den Querschnitt dieser staubbeaufschlagten Medien ansieht, zeigt sich, daß lediglich die ersten ca. 5 mm mit Staub belegt sind und das übrige Filtermaterial mit Feinstpartikeln angeschnitten ist (das ist aber gravimetrisch unbedeutend), das heißt, das übrige Material wirkt im Sinne der Staubspeicherfähigkeit wie ein unnötiger Rucksack.

Zu Ihrer Frage, man könnte 1 m tiefe Filter theoretisch zwar konstruieren, doch würde das kein Lüftungstechniker kaufen: Wir sind zunächst einmal darauf angewiesen, auf unseren Maschinen Textilfasern zu verwenden. Selbstverständlich sind wir bemüht, die Progressivität einer solchen Filtermatte zu optimieren.

**Schlese:** Sie haben von Spinnvliesen, Längsvliesen und Naßvliesen gesprochen. Ich nehme an, daß Sie unter Längsvliesen Krempelvliese verstehen?

**Burk:** Ja, das stimmt.

**Schlese:** Könnten Sie uns Zahlen über den prozentuellen Anteil der einzelnen Vliesarten bei der Verwendung für Filtervliese geben? Könnte man sagen, daß die Krempelvliese vielleicht 50% ausmachen?

**Burk:** Diese Zahlen schwanken sehr stark. Wir haben gefunden, daß Längsvliese aus Zellulosefasern mit Druckimprägnierung eine ganz bestimmte filtertechnische Aufgabe am besten lösen, beispielsweise die Filtration von industriellem Abwasser. Es ist außerdem bezeichnend, daß man produktions- und anwendungstechnische Schwerpunkte mit bestimmten Vliesstofftypen nicht „durchpausen“ kann, sondern daß man bei filtertechnischen Anwendungen auf den gewünschten Erfolg angewiesen ist. Man muß daher ein breites Sortiment zur Verfügung haben. Von der Abscheideleistung her sind jedenfalls Längsvliese aus Zellulosefasern mit Druckimprägnierung am interessantesten.

**Schlese:** Besteht die Möglichkeit, durch die Umorientierung eines Teils der Fasern, beispielsweise von längs auf quer, ein größeres Anwendungsgebiet zu erschließen, oder liegt das nicht drinnen? Solche Entwicklungen sind ja im Gange!

**Burk:** Dabei kommen natürlich nicht nur die filtertechnischen Anwendungen mit zu Wort, sondern auch die Kosten. Längsvliese lassen sich bekanntlich mit relativ hohen Produktionsgeschwindigkeiten fahren und sind kostenmäßig meist günstiger als wirrgelegte Vliese. Wenn es gelingt, dieselbe Struktur- und Faserverteilung auch auf andere Weise darzustellen — das Imprägnieren ist eine zweite Frage —, dann sollten hier keine Probleme bestehen.

**Schlese:** Die Investitionskosten für die Maschinenanlagen liegen ja im Verhältnis 1 (bei Krempelanlagen) zu 5 (bei Naßvliesen) zu 10 (bei Spinnvliesen).

**Burk:** Nachdem uns alle diese Anlagen zur Verfügung stehen, brauchen wir sozusagen nur nach dem richtigen Instrument zu greifen, um darauf zu spielen.

## Modifikationen des Fadenquerschnitts zur Herstellung von Profilgarnen mit hohem Glitzereffekt aus Nylon 6

Dr. Hans Knopp  
BASF Fasertechnik GmbH, Ludwigshafen

Der Einfluß der triangulären Querschnittsform des Nylon 6-Multifilfadens auf den Glitzereffekt von Maschenwaren wurde untersucht. Die Intensität des Glitzereffektes steigt, wenn der Fadenquerschnitt an die geometrische Form eines gleichseitigen Dreiecks möglichst weit angenähert wird. Das läßt sich auch, unabhängig von den Einflüssen der Maschenstruktur des Trikots, durch Messung der Reflexion des Fadens ermitteln. Die Form des Düsenlochquerschnitts und die des Fadenquerschnitts weicht bei triangulärem Fadenprofil stark voneinander ab, weil Aufweitung des Schmelzstrahls nach Verlassen der Düse, Oberflächenspannung der Schmelze und Spinnverzug die Querschnittsform beeinflussen. Die Erzielung definierter geometrischer Dreiecksformen im Faden setzt die Kompensation der genannten Einflüsse bereits bei der Auswahl des Düsenlochprofils voraus.

The influence of the triangular shape of the cross-section of Nylon 6 multifilaments on the sparkling effect of knitted fabrics was investigated. The intensity of the sparkling effect is increased if the shape of the fibre cross-section approaches the geometric shape of an equilateral triangle as far as possible. This can also be determined by measuring the reflection of the yarn, independently of the influences of the stitch-structure in the tricot. The shape of the spinneret-opening and of the filament cross-section differs strongly for triangular filaments because the expansion of the extruded melt leaving the spinneret-opening, the surface-tension of the molten polymer and the jet-stretch influence the shape of the cross-section. Forming definite geometric triangular shapes of filament profile requires the compensation of the above-mentioned influences while selecting the shape of the spinneret-opening.

Seit der ersten systematischen Herstellung und Untersuchung von profilierten Fäden aus Nylon 6 durch H. Böhringer und F. Bolland<sup>1-4</sup> im Jahr 1954/1955 hat sich eine zunehmende Zahl von Anwendungsgebieten für Profilfäden aus schmelzgesponnenen Polymeren ergeben. Dabei spielten verbesserte Gebrauchseigenschaften und modische Effekte eine wesentliche Rolle. So waren es auf dem Gebiet des Polyamid 6 und 66 bei Teppichgarnen der verbesserte Florstand und der schimmernde Glanz, die die Einführung des trilobalen Querschnitts auf dem Markt begünstigten, während bei textilen Multifilgarnen der Glitzereffekt ("sparkling") für die Durchsetzung von maßgeblicher Bedeutung war.

Beim Glitzereffekt handelte es sich um einen typischen modischen Effekt, der in verschiedene Anwendungsgebiete Eingang gefunden hat, und zwar in

— Strick- und Wirkwaren, glatt und geraut (für Damenober- und -unterbekleidung, Badeanzüge und Strumpfwaren), sowie in

— Webwaren (wie Kleiderstoffe, Krepp-Artikel u. a.).

Weil hier der visuelle Eindruck im Vordergrund stand, war die Erzielung möglichst hoher "sparkling"-

Eigenschaften von Interesse. Damit haben wir uns am Beispiel von Nylon 6-Multifilgarnen, Titer 44 f 9 dtex, beschäftigt. Uns interessierte vor allem die Frage: *Wie muß der Fadenquerschnitt modifiziert werden, um einen hohen Glitzereffekt zu erreichen?*

### 1. Die Zurückführung der Glitzereigenschaften einer Strickware auf die Fadeneigenschaften

Wir hatten zunächst zu klären, wie die Glitzereigenschaften einer Strick- oder Wirkware auf die Eigenschaften des Fadens, insbesondere auf das Querschnittsprofil seiner Kapillarfäden, zurückgeführt werden konnten. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Glitzereffekt durch Summierung einzelner Lichtpunkte, die durch Reflexion des Primärlichtes an bevorzugten Stellen im Gewirke entstehen, im Auge des Betrachters hervorgerufen wird. Er läßt sich daher als Glanzphänomen an bevorzugten Stellen auffassen.

Die typischen Merkmale des Glanzes<sup>5,6</sup> sind lokal vorhanden:

- die erhöhte (gerichtete) Lichtreflexion,
- der Farb- und Lichtintensitätskontrast zur Umgebung des Lichtpunktes.

Allerdings ist der Übergang von hoher zu geringer Reflexion bzw. zu diffuser Streuung auf Grund der geringen örtlichen Ausdehnung der Lichtpunkte unmittelbarer als in typischen Glanzgeweben, wie beispielsweise in Satin, mit flächigen Übergängen.

Untersucht man die Fadenstruktur an den einzelnen Lichtpunkten im Strickstück, so zeigt sich, daß das Primärlicht, das an diesen Lichtpunkten reflektiert wird, stets in Längsrichtung auf den Faden, das heißt das Kapillarenbündel, trifft. Auf Grund der verhältnismäßig regelmäßigen Fadenlage in den Maschen des Gestrückes ergeben sich bestimmte Winkel zwischen der Warenoberfläche und dem einfallenden Licht, in denen die Lichtpunkte besonders zahlreich sind, weil viele Fäden abschnittsweise in Richtung des Primärstrahls laufen und sich damit in einer für die Reflexion günstigen Position befinden. Dann scheint das gesamte, bei der Beobachtung plan aufliegende Strickstück aufzuleuchten. Bei anderen Einfallswinkeln nimmt die Zahl der Lichtpunkte dagegen sehr stark ab, weil infolge der Regelmäßigkeit der Maschenbildung nur wenige Fäden die für die Reflexion geeignete Lage haben. Diese Lichtpunkte über dem dunkleren Hintergrund nichtreflektierender Maschenbezirke erzeugen jedoch den physiologischen Eindruck eines besonders starken Glitzerns. Hier wirkt sich also die von anderen Glanzeffekten her bekannte physiologisch-optische Kontrastempfindung in sehr ausgeprägter Weise steigernd aus.

Auf Grund der dargelegten Beobachtungen ergeben sich zwei grundsätzliche Möglichkeiten, den Glitzereffekt in einem Wirkstück zu steigern:

- a) durch Erhöhung der Intensität des reflektierten Lichts der einzelnen Lichtpunkte und
- b) durch Erhöhung der Zahl der Lichtpunkte über einem möglichst schwach reflektierenden Untergrund.

Im ersten Fall spielen die Reflexionseigenschaften des einzelnen Fadens eine maßgebliche Rolle, im zweiten Fall die Regelmäßigkeit der Maschenbildung im Ge-

wirke oder — besser gesagt — der Grad der Abweichung von der Regelmäßigkeit.

Wir haben uns zunächst mit den Reflexionseigenschaften des Fadens und ihrer Abhängigkeit vom Profil seiner Kapillaren befaßt.

**2. Die Messung der Reflexionseigenschaften von Profilmäden**

Wir untersuchten dafür die Reflexionseigenschaften von parallel aufgewickelten Profilmäden auf schwarzen Metallstreifen (22×4 cm, Probengröße 5×4 cm, Schichtdicke 1 mm) im Zeiss-Goniometer GP<sub>2</sub> (Hersteller: Carl Zeiss, Oberkochen) bei einem Einfallswinkel des Primärlichts (Beleuchtungswinkel) von 45°. Sonstige Meßbedingungen: Glühlampenlicht; Aperturwinkel, Beleuchtungsseite 1°; Abnahmewinkelbereich 0 bis 75°; Aperturwinkel, Meßseite 1°; Gesichtsfeldblenden, Beleuchtungsseite — mittlere Blende, Meßseite — kleine Blende.

Typische Goniometerdiagramme, die die Intensität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit vom Winkel des registrierenden Photometers gegenüber der Probenebene, gemessen in Fadenrichtung, wiedergeben, zeigt Abbildung 1. Man erkennt das ausgeprägte Maximum bei 45°, dem Glanzwinkel. Die Schwankungsbreite der gemessenen Intensität beträgt bei einwandfreier Probenaufmachung ± 1,5 %.

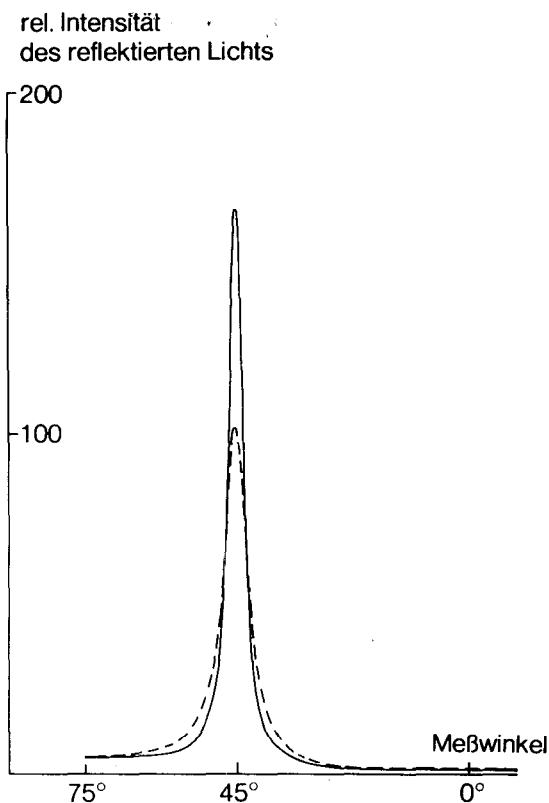


Abb. 1: Goniometerdiagramme (Fadenreflexion)

In Tabelle I sind verschiedene Dreiecksprofile des Fadenquerschnitts mit den Reflexionseigenschaften der dazugehörigen Fäden zusammengestellt. Man sieht, daß die Intensität des reflektierten Lichts im Glanz-

winkel (45°) umso größer ist, je mehr der trianguläre Querschnitt der geometrischen Dreiecksform angenähert ist. Konkave oder konvexe Formen, gelappte oder gezahnte Seiten, verkürzte Seitenlängen durch Abrundung der Ecken verringern die Reflexionsflächen bzw. erhöhen den Anteil des Streulichts. Die angegebenen Zahlen beschreiben die Höhe des Reflexionsmaximums (Wert 200 = 7,14% der Reflexion eines Schwarzglasstandards).

Nr.	Querschnitt	Reflexhöhe
1		152
2		132
3		141
4		178

Tabelle I: Querschnittsform und Fadenreflexion

**3. Der Einfluß der Dreiecksform des Fadenquerschnitts auf die Reflexionseigenschaften**

Wenn bei gleichseitig-triangulären Fadenprofilen die günstigste Lichtreflexion bei möglichst weitgehender Annäherung an die geometrische Form des Dreiecks erzielt wurde, welche Möglichkeiten bestanden dann noch, die Reflexionseigenschaften des Fadens zu erhöhen?

Wir gingen dazu von zwei Überlegungen aus:

- a) Die Reflexion des Lichts erfolgt nicht nur an der Oberfläche des Fadens, sondern auch im Innern.
- b) Die Reflexion steigt mit der Größe der reflektierten Fläche.

Wenn ein wesentlicher Teil des Lichts im Fadeninnern reflektiert wurde, dann interessierte neben den optischen Eigenschaften der Fadensubstanz vor allem die Struktur der Kapillarlagen an den reflektierenden Fadenabschnitten, den Lichtpunkten. Idealisierte Anordnungen der Kapillaren der obersten Lage gibt Abbildung 2 wieder.

Man sieht, daß sich ebene Oberflächenformen relativ einfach mit Winkeln von 60, 90, 45 und 30° erreichen lassen. Die Profile des Fadenquerschnitts nehmen dabei die Form von gleichseitigen, rechtwinklig-gleichschenkligen bzw. rechtwinklig-*asymmetrischen* Drei-

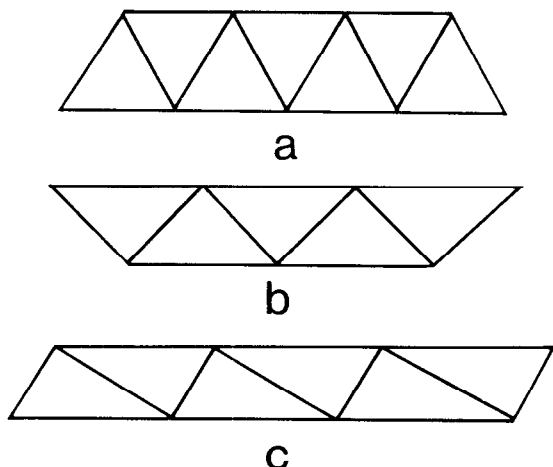


Abb. 2: Kapillarlagungen im Fadenquerschnitt (idealisiert)

ecken mit einem Längenverhältnis von kleinerer Kathete zu Hypotenuse von 1 : 2 an (Abbildung 2 c). Eine zusätzliche Reflexionsmöglichkeit ergibt sich bei diesen idealen Anordnungen an den parallellaufenden inneren Grenzflächen der unteren Kapillarschicht.

Besonders im Falle von Abbildung 2 c ist die Länge einer Dreiecksseite, der Hypotenuse, gegenüber dem gleichseitigen Dreieck von gleicher Fläche wesentlich vergrößert (ca. 150 %). Dadurch entsteht, wenn die Hypotenuse dem einfallenden Licht zugekehrt ist, eine entsprechend größere reflektierende Fläche. (Der Effekt läßt sich bei gegebenem Fadentiter auch durch Verminderung der Zahl der Kapillarfäden bei gleichseitigem Dreiecksquerschnitt erreichen, jedoch verringert sich damit das Deckvermögen der Trikotware sehr wesentlich.)

Wir stellten deshalb Fäden mit Querschnitten ähnlich jenen auf Abbildung 2 b und 2 c her und untersuchten ihre Reflexionseigenschaften. Außerdem prüften wir den Einfluß der Fadensubstanz auf die Reflexion, in-

dem wir Fäden mit gleichseitigem Dreiecksprofil aus zwei Nylon 6-Polymeren unterschiedlicher Lösungsviskosität (<sup>®</sup>Ultramid BS 400 und BS 700) und aus einem Nylon 6-Polymer hoher Transparenz (<sup>®</sup>Ultramid TR 9073) herstellten.

In Tabelle II sind die Reflexionseigenschaften der Fäden mit gleichseitigem, rechtwinklig-gleichschenkligen und rechtwinklig-ungleichschenkligem Dreiecksquerschnitt zusammengestellt. Abbildung 3 zeigt die Mikroaufnahmen der entsprechenden Fadenquerschnitte. Man sieht, daß keine gesteigerte Lichtreflexion erreicht wurde. Die Höhe des Reflexionsmaximums unterscheidet sich bei gleichseitigem Dreiecksquerschnitt nicht gegenüber der rechtwinklig-gleichschenkligen oder rechtwinklig-ungleichschenkligem Profilform. Die ideale Anordnung der Kapillaren im Multifilfadenquerschnitt gemäß Abbildung 2, die besonders für die asymmetrische Profilform Vorteile bringen müßten, ist in der Probe des parallel aufgewickelten Fadens offenbar nicht realisiert.

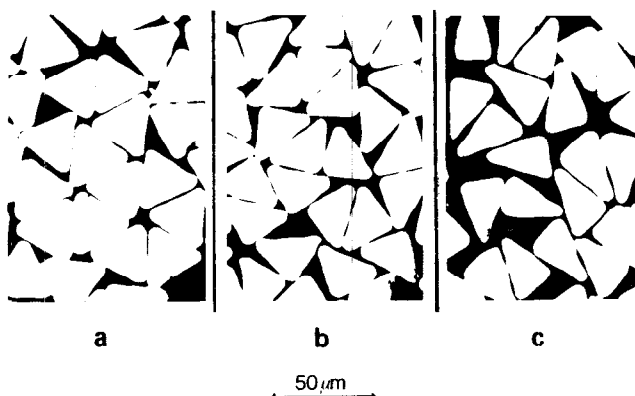


Abb. 3: Trianguläre Fadenquerschnitte

Daß das auch für die Lage der Kapillarfäden im Strickstück gilt, läßt sich an den Querschnittsaufnahmen der Abbildungen 4 bis 6 erkennen. Die Ausbildung einer vergrößerten Reflexionsfläche durch parallellaufende, systematisch angeordnete Einzelfadenprofile ist noch beim gleichseitigen Dreiecksquerschnitt angenähert, weil sie bei der Gleichwertigkeit der Seiten leichter realisiert werden kann. Auch beim rechtwinklig-gleichschenkligen Profil ist eine Tendenz zu regelmäßiger Anordnung erkennbar, dagegen liegt bei dem asymmetrischen Dreiecksprofil eine weitgehend stati-

Nr.	Querschnitt	Reflexhöhe
1		165
2		164
3		167

Tabelle II: Querschnittsform und Fadenreflexion

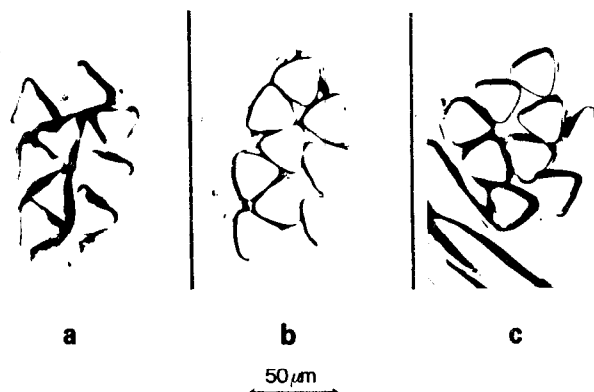


Abb. 4: Fadenquerschnitte im Strickstück

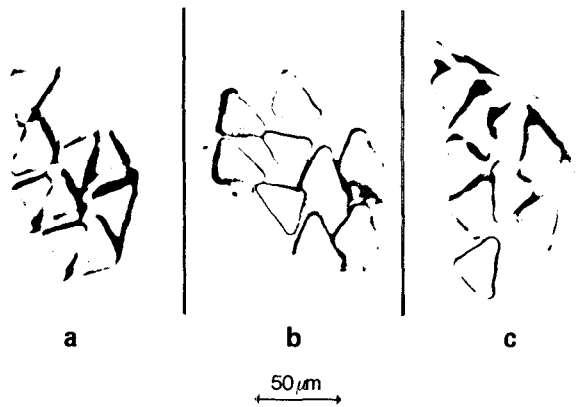


Abb. 5: Fadenquerschnitte im Strickstück

stische Verteilung der Lage der Kapillaren im Faden vor. Dadurch werden die besseren Reflexionseigenschaften der relativ langen Hypotenuse und der einen größeren Kathete durch die kürzere, sich schlecht einpassende zweite Kathete wieder kompensiert.

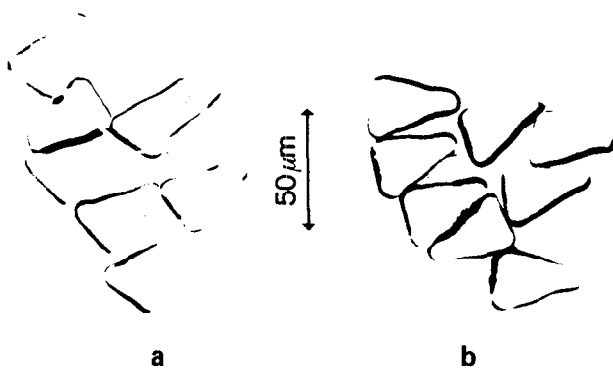


Abb. 6: Fadenquerschnitte im Strickstück

**4. Der Einfluß der Fadensubstanz auf die Reflexionseigenschaften**

Tabelle III zeigt den Einfluß der Fadensubstanz auf die Reflexionseigenschaften bei gleicher Form des gleichseitig-triangularen Fadenquerschnitts. Man sieht, daß das höherviskose <sup>®</sup>Ultramid BS 700 (rel. Viskosität 2,70 i. M., gemessen in 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C) Fäden mit höheren Reflexionswerten ergibt als das niedriger viskose <sup>®</sup>Ultramid BS 400 (rel. Viskosität 2,40 i. M.). Der Einsatz des hochtransparenten <sup>®</sup>Ultramid TR 9073 (rel. Viskosität 2,70 i. M.) bringt nur noch eine geringe Zunahme.

Die höhere Viskosität des Polymermaterials steigerte also die Reflexionseigenschaften des Fadens. Bei den

**Tabelle III: Polymertyp und Fadenreflexion**

Nr.	Polymertyp	Reflexhöhe
1	Nylon 6, niederviskos ( <sup>®</sup> Ultramid BS 400)	178
2	Nylon 6, höherviskos ( <sup>®</sup> Ultramid BS 700)	190
3	Nylon 6, hochtransparent ( <sup>®</sup> Ultramid TR 9073)	192

untersuchten Multifilgarnen mit feinem Einzeltiter von 4,9 dtex hatte jedoch die Verwendung eines besonders transparenten Ausgangsmaterials nur einen begrenzten zusätzlichen Effekt.

**5. Der Einfluß der Maschenstruktur auf den Glitzereffekt**

Bei der Untersuchung des Einflusses einer erhöhten Fadenreflexion auf den Glitzereffekt im Wirkstück stießen wir auf erhebliche Schwierigkeiten. Es wurde eingangs schon erwähnt, daß hier die Form und die Dimension der Masche sowie der Grad ihrer regelmäßigen Ausbildung einen wesentlichen Einfluß haben. Die Reflexionseigenschaften des Fadens bestimmen zwar die physikalisch gemessene Intensität der Lichtpunkte, ihre Zahl und ihr Helligkeits- und Farbkontrast gegenüber ihrer Umgebung hängen jedoch von der Detailstruktur der Strick- bzw. Wirkware ab. Es sind aber gerade diese Faktoren, die den optisch-physiologischen Eindruck bei der visuellen Betrachtung maßgeblich bestimmen und den Effekt der reinen Reflexion dominierend überlagern können.

Wir haben das durch einige Vorbehandlungen des Fadens demonstrieren können, die das Maschenbild der Strickware mehr oder weniger stark verändern:

- a) durch erhöhte Drehung (20 — 45 — 100 — 250 D/m),
- b) durch eine Crinkle-Vorbehandlung (knit-deknit) ohne Fixierung,
- c) durch eine Crinkle-Vorbehandlung mit Fixierung.

Der Effekt war in allen Fällen ausgeprägt. Bei der Garndrehung als Vorbehandlung war er bereits sichtbar, wenn die Ausgangsdrehung von 20 D/m auf 45 D/m erhöht wurde. Das zeigt Tabelle IV. Bei der Crinkle-Behandlung mit Fixierung war die Wirkung besonders stark, allerdings wurde hier die Struktur der Strickware maßgeblich verändert.

**Tabelle IV: Fadenbehandlung und Glitzereffekt**

Nr.	Fadenbehandlung	Glitzereffekt
1	Ausgangsgarn, 20 D/m	0
2	Drehung 45 D/m	x
3	Drehung 100 D/m	xx
4	Drehung 250 D/m	xxx
5	Crinkle-Behandlung nicht fixiert	xxx
6	Crinkle-Behandlung fixiert	xxx St.
0	Vergleich	xx deutlich stärker
x	etwas stärker	xxx wesentlich stärker

Ähnlich wie diese Fadenvorbehandlungen wirkten sich, wenn auch in verringertem Umfang, Eigenschaften des Fadens aus, die er vom Streckprozeß und von der Aufwicklung auf den Cops mitbringt. Relaxationseigenschaften, Fadenreibung, Torque-Verhalten, Einlaufspannung beim Stricken, sie alle veränderten Größe und Form der Masche. (Hier ist zu ergänzen, daß eine geringere Maschenzahl pro cm<sup>2</sup> den Glitzereffekt erhöht, weil die Spannung im Strickstück geringer und damit die Bewegungsfreiheit des Fadens größer und die Regelmäßigkeit der Legung geringer ist.) Sie überlagerten oder überdeckten den durch erhöhte Fadenreflexion zu erwartenden Effekt.

Für uns bedeutete das, den Faden vor dem Strickprozeß in einen möglichst übereinstimmenden Zustand zu bringen: durch definierte Lagerzeit auf dem Streckcops, Umkonen unter definierter Spannung sowie Abarbeiten unter definierter Einlaufspannung in den Strickstuhl. Erst nach diesen Maßnahmen haben wir den Einfluß der Form des Fadenquerschnitts und der davon abhängigen physikalischen Reflexionseigenschaften des Multifilfadens auf den Glitzereffekt durch visuelle Beurteilung von Versuchspersonen bestätigen können.

Die geschilderten Einflüsse der Maschenstruktur und -dimension auf den Glitzereffekt bieten natürlich andererseits die Möglichkeit, durch gezielte Maßnahmen die Regelmäßigkeit der Maschenbildung zu stören und die "sparkling"-Wirkung durch

- a) Fadenvorbehandlung,
- b) Steuerung des Wirkprozesses,
- c) geeignete Ausrüstung zu steigern.

Die Modifikation des Fadenquerschnitts ist damit nur eine — wenn auch grundlegende — Möglichkeit, im fertigen Artikel zu hoher Glitzerwirkung zu gelangen.

### 6. Die Herstellung von Multifilfäden aus Nylon 6 mit triangulärem Profil

Wie lassen sich Nylon 6-Multifilfäden mit einem triangulären Querschnittsprofil herstellen?

Spinnt man Nylon 6 aus Düsen mit einem Lochprofil, das ein gleichseitiges Dreieck darstellt, so sind die Querschnitte der verstreckten Fäden nicht triangulär, sondern unregelmäßig rund (Abbildung 7)\*. Offenbar ist aus dem Dreiecksprofil des Düsenlochs durch konvexe Aufwölbung des Schmelzestrahls nach dem Verlassen der Düse diese Deformation des ursprünglichen Dreiecks entstanden. Verwendet man für diesen Spinnversuch zwei Polymere unterschiedlicher Lösungsviskosität nacheinander, so zeigt das Polymer mit höherer relativer Viskosität eine geringere Tendenz zur Aufwölbung der Dreiecksseiten im Fadenquerschnitt (Abbildung 7 b).

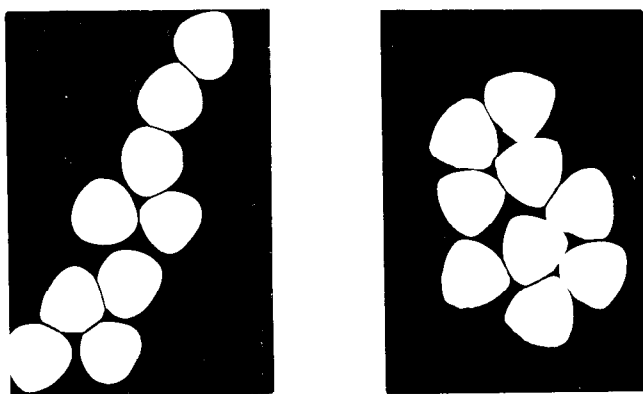


Abb. 7: Aufgewölbte trianguläre Querschnitte

\* Die Verstreckung verändert die Querschnittsform nur geringfügig.

An dieser Erscheinung, daß sich das Fadenprofil maßgeblich vom Profil des Düsenlochs unterscheidet, sind mehrere Einflüsse beteiligt:

- a) die sogenannte „Strang“- oder „Schmelzstrahl-aufweitung“,
- b) die Oberflächenspannung der Schmelze nach Verlassen der Düse,
- c) die Längsbeanspruchung des Schmelzestrahls und des sich bildenden Fadens durch den Spinnabzug.

Die „Strangaufweitung“, die Expansion des Extrudats, resultiert aus der Wiederholung der elastischen Deformation der Polymerschmelze bei der Passage durch die Düse, insbesondere durch die Bohrung des Düsenlochs. Nach dem Austritt der Schmelze weitet die aufgebaute Normalspannung durch die Relaxation der elastischen Deformation den Schmelzestrahl auf. Bei Rundlochdüsen bildet sich die kreissymmetrische „Spinnzwiebel“ aus. Bei Profildüsen ist im Gegensatz zu Rundlochdüsen die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Schergeschwindigkeit an der Peripherie des Düsenlochs unterschiedlich. Sie kann in bestimmten Bereichen, wie sie die drei Ecken des Dreiecksprofils des Düsenlochs darstellen (Abbildung 8), auf relativ niedrige Werte absinken. An den Seitenmitten des Dreiecksprofils ist dagegen die Schergeschwindigkeit hoch; hier wird auch die stärkste Aufweitung des ursprünglichen Dreiecks der Düsenbohrung zur konvexen Form des Fadenprofils beobachtet.

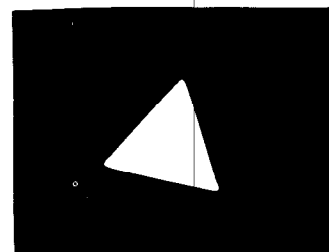


Abb. 8: Dreieck-Düsenlochprofil

C. D. Han<sup>7</sup> hat die Zusammenhänge zwischen Fließgeschwindigkeit und Normalspannung im Bohrkanal und der Strangaufweitung für Polypropylenschmelze bei 180°C an rechteckigen Düsenlöchern gemessen, ohne daß das Extrudat mit Längsdeformation abgezogen wurde. Abbildung 9 zeigte die Verteilung der Gesamtnormalspannung in der Düsenbohrung vor dem Austritt der Schmelze bei drei Fördergeschwindigkeiten.

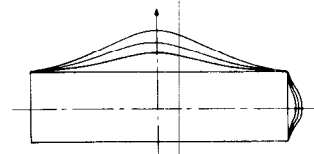
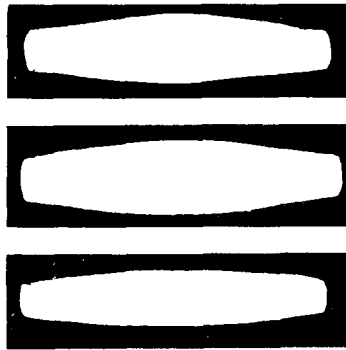


Abb. 9: Verteilung der Gesamtnormalspannung der Schmelze in der Düsenbohrung bei drei Fördergeschwindigkeiten

Im Vergleich dazu sind die Querschnittsformen des Extrudats bei diesen Fördergeschwindigkeiten in Abbildung 10 wiedergegeben. Man sieht, wie die mit stei-





n.C.D. Han,  
J. Appl. Polymer  
Sci. 15, 1095  
(1971)

Abb. 10: Extrudataufweitung (Rechteckdüse)

genger Fließgeschwindigkeit zunehmende Normalspannung den ausgepreßten Strang aufgeweitet hat. Wenn auch der Lochquerschnitt der Düse, die Han für seine Versuche verwendet hat, mit Seitenlängen des Rechtecks von  $2540 \times 1520/\mu$  gegenüber den üblichen Abmessungen von Profilspeindüsen für textile Titer mit Durchmessern von 400 bis  $600/\mu$  relativ groß war, so dürften sich die Verhältnisse in den Grundzügen übertragen lassen\*.

Die **Oberflächenspannung** spielt gegenüber der elastischen Deformation der Schmelze mit ihrer Folgeerscheinung, der Strangaufweitung, eine weniger ausgeprägte Rolle. Das läßt sich zum Beispiel daran erkennen, daß die Ecken des Rechteckprofils in Abbildung 10 kaum abgerundet waren. Wahrscheinlich ist ihr Einfluß auf die Tendenz zur Abrundung von Spitzen und Ecken limitiert.

Die **Längsbeanspruchung** des Schmelzestrals nach Verlassen der Düse ist im technischen Spinnprozeß für Nylon 6-Fäden erheblich. Das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Schmelze in der Düsenlochbohrung und der des unverstreckten Fadens, der sogenannte „*Spinnverzug*“, kann Werte von 1:10 bis 1:100 und höher annehmen, je nachdem, mit welchem Lochquerschnitt, welchen Fördermengen und welchen Abzugsgeschwindigkeiten gearbeitet wird. Die Längsdeformation arbeitet gegen die Strangaufweitung in Düsenlochnähe, und zwar umso wirksamer, je höher die Zähigkeit des flüssig-plastischen Schmelzestrals und je höher die Abzugsgeschwindigkeit ist.

Maßgeblich ist, daß die Relaxationszeit, die für die volle Ausbildung der Extrudataufweitung erforderlich ist, mit zunehmender Schmelzviskosität ansteigt und bei hohen Spinnengeschwindigkeiten nicht mehr voll zur Verfügung steht. Da bei der Längsbeanspruchung gleichzeitig eine Abnahme des Durchmessers des zähplastischen Schmelzestrals oder Fadens im Verhältnis von 3:1 bis 10:1 und höher erfolgt, ist sie mit entsprechenden Querbeanspruchungen gekoppelt.

Wenn im Faden ein gut ausgebildetes Dreiecksprofil erhalten werden soll, dann muß zunächst die Tendenz zur Strangaufweitung durch entsprechende Modifizierung des Düsenlochprofils kompensiert werden. Abbil-

dung 11 zeigt das schematisch. Die Seiten des Dreieckprofils der Lochbohrung werden so weit nach innen gewölbt, daß die Aufweitung des Schmelzestrals nach Verlassen der Düse ihren gewünschten geradlinigen Verlauf wieder herstellt.

Die schematische Grundform (Abbildung 11 c) muß selbstverständlich aus fertigungstechnischen und aus spinn technischen Gründen modifiziert werden. Die feinen Spitzen des Kurvendreiecks sind weder dem Werkzeug zugänglich noch strömungsprofilmäßig angebracht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Querdeformation auf Grund des Spinnverzuges, der sich wegen der stark verringerten Fließgeschwindigkeit in diesen Spitzen stark erhöhen würde, bei ihnen besonders stark einsetzen würde.

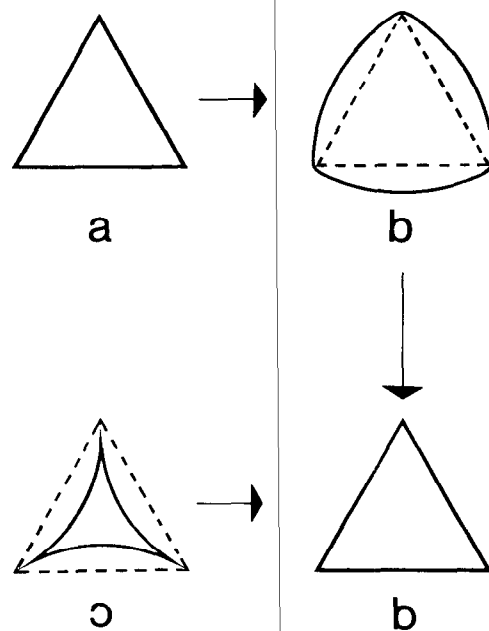


Abb. 11: Kompensation der Strangaufweitung (schematisch)

Für Querschnittsformen des Fadens, die keine gleichseitig trianguläre Form haben, sondern zum Beispiel rechtwinklig-gleichschenkelig oder rechtwinklig-asymmetrisch sind, läßt sich das oben skizzierte Prinzip analog anwenden. Die Aufweitung des Extrudats muß durch konkave Einwölbung der Dreiecksseiten kompensiert werden (Abbildung 12).

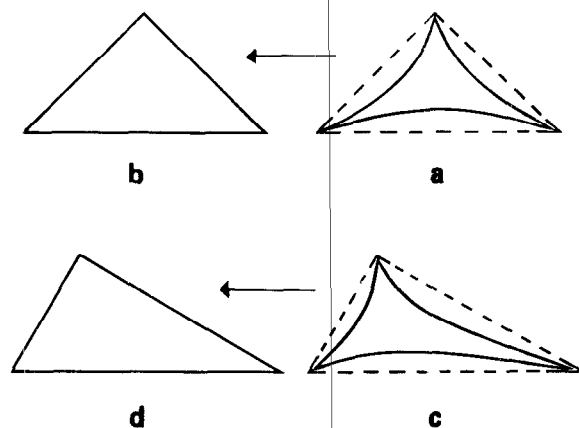


Abb. 12: Kompensation der Strangaufweitung (schematisch)

\* C. D. Han und J. Y. Park haben inzwischen in einer soeben erschienen Arbeit<sup>9</sup> über die Verspinnung von Polystyrol durch Düsenlöcher in Y-Form unter Ausbildung trilobaler Fadenquerschnitte berichtet.

Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß die Aufweitung von der Schergeschwindigkeit abhängig ist, die in einem asymmetrischen Dreieck (siehe Abbildung 12 d) nicht symmetrisch zur Seitenmitte variiert, sondern dort am größten ist, wo die Wandreibung am geringsten ist, nämlich an den Berührungspunkten des eingeschriebenen Kreises mit den Dreiecksseiten. Entsprechend asymmetrisch muß auch die konkave Einwölbung der Seiten im Kurvendreieck (Abbildung 12 c) sein.

Zwei Düsenlochformen, mit denen die Fäden mit rechtwinklig-gleichschenkligen und mit rechtwinklig-asymmetrischem Dreiecksquerschnitt hergestellt wurden, zeigt Abbildung 13\*. Wenn man die triangulären Querschnitte der Abbildungen 3 b und 3 c ausmißt, dann sieht man, daß damit die exakte geometrische Form nicht ganz erreicht wurde. Statt des rechten Winkels wurden bei der gleichschenkligen Form nur ein Winkel von 80 bis 85°, im Mittel 82°, bei der asymmetrischen Form nur ein Winkel von 78 bis 81°, im Mittel 79°, erreicht. Das Längenverhältnis der kürzeren Kathete zur Hypotenuse ist daher bei der zweiten Form statt 1:2 auch nur etwa 1:1,8. Hier hat die Querdeformation auf Grund des Spinnabzugs den in der Düsenbohrungsform vorgegebenen rechten Winkel verkleinert (sowohl im inneren Dreieck wie in dem durch Verbinden der Schenkelmittelpunkte gebildeten „äußeren“ Dreieck), die Hypotenuse verkürzt und den gegenüberliegenden Winkel verkleinert, und zwar in einem Maße, das über die Abrundung der Form des Dreiecks erheblich hinausgeht. Der geradlinige Verlauf der Dreiecksseiten ist jedoch relativ gut angenähert. Das bedeutet, daß zwar die Strangaufweitung durch die gewählte Lochform kompensiert wurde, die Querdeformation jedoch nicht ausreichend aufgefangen wurde.

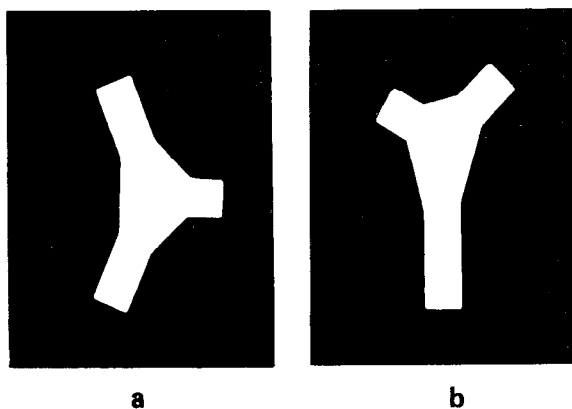


Abb. 13: Düsenlochform der Dreieckprofile

Die nächste Düsenlochkonstruktion müßte also von einem der längsten Dreiecksseite gegenüberliegenden Winkel von über 90° ausgehen und die beiden anderen Winkel entsprechend spitzer machen. Dabei bleibt offen, ob das Lochprofil eine Kombination zwischen einem Y-Profil unterschiedlicher Schenkellänge und einem Dreiecksprofil ist oder ein entsprechend angepaßtes konkaves Kurvendreieck darstellt.

\* Die Düsen wurden von der Firma Heraeus, Hanau, nach unseren Zeichnungen angefertigt.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß die Strangaufweitung, die Expansion des Extrudats, durch zahlreiche Parameter des Spinnprozesses und durch die Polymerdaten, wie Schmelzviskosität, Abzugsgeschwindigkeit, Größe der Düsenlochquerschnittsflächen, verändert wird. Wenn eine definierte Form des Fadenprofils erreicht werden soll, verlangt dies die Entwicklung eines speziellen Düsenlochprofils, das auf die genannten Einflüsse bei den optimalen Verarbeitungsbedingungen des Polymeren abgestellt ist. Der Auswahl des Düsenlochquerschnitts kommt also eine Schlüsselbedeutung zu.

**Literatur:**

- 1) H. Böhringer u. F. Bolland; Faserforsch. Textiltechn. 6, 199-203 (1955)
- 2) H. Böhringer; Z. Ges. Textil-Ind. 59, 691-696 (1957)
- 3) H. Böhringer u. F. Bolland; Faserforsch. Textiltechn. 9, 405-416 (1958)
- 4) F. Bolland; Chemiefasern 13, 42-45, 106-109 (1963)
- 5) M. Richter; Handbuch der Werkstoffprüfung, Springer-Verlag, Heidelberg, S. 252-256
- 6) J. Kurz u. D. Troska; Melliand Textilber. 52, 1333-1336, 1464-1469 (1971)
- 7) C. D. Han; J. Appl. Polym. Sci. 15, 1091-1097 (1971)
- 8) C. D. Han u. J. Y. Park; J. Appl. Polym. Sci. 17, 187-200 (1973)

**Diskussion**

**Köb:** Wir haben gerade einen interessanten Einblick in die Werkstatt der Forschung erhalten, wenn sie sich mit einem speziellen Problem beschäftigt. In diesem Fall galt es, das Fadenprofil im Hinblick auf den Glitzereffekt des Dreikantmaterials zu optimieren. Mich hätte interessiert, ob die Faserquerschnitte, die Sie uns gezeigt haben, vom Spinnfaden, wie er unter der Düse abgezogen wird, stammen oder vom verstreckten Faden. Bei Verstreckverhältnissen von 1:3 bis 1:4 könnten ja noch Änderungen des Querschnitts entstehen.

**Knopp:** Sämtliche der gezeigten Querschnittsaufnahmen stammten von verstreckten Fäden. Der Unterschied im Querschnittsprofil zwischen verstreckten und unverstreckten Fäden ist gering, so daß es durchaus möglich ist, aus dem Querschnitt des verstreckten Fadens auf den Querschnitt des unverstreckten Fadens zurückzuschließen. Bei Texturierungsprozessen ergeben sich allerdings durch die mechanischen Beanspruchungen gelegentlich Veränderungen.

**Köb:** Die Verhältnisse beim Abzug sind aber schon entscheidend für die Ausbildung der Form?

**Knopp:** Die Verhältnisse beim Abzug sind entscheidend. Ich habe über den eigentlichen Spinnprozeß nicht gesprochen. Primär muß man wissen, wie man spinnen will, welche Dehnung man einstellt usw. Danach muß das Düsenloch konstruiert werden.

**Heimlich:** Das Düsenmaterial scheint auch bei der Ausbildung eines bestimmten Fadenquerschnitts eine Rolle zu spielen. Welches Düsenmaterial haben Sie bei Ihren Versuchen verwendet?

**Knopp:** Das Düsenmaterial war immer ein nichtrostender Stahl. Die Ablösevorgänge an den Lochrändern spielen im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Wesentlich ist die Aufweitung durch die Scherbeanspruchung, das heißt die Rückstellung der Längsdeformation in den Düsenkanälen.

**Heimlich:** Haben Zusätze zur Spinnmasse einen Einfluß?

**Knopp:** Zusätze haben dann einen Einfluß, wenn sie die Schmelzviskosität erhöhen. Wesentlich ist nicht die Lösungs-, sondern die Schmelzviskosität. Sie wird auch durch die Spinn temperatur beeinflusst, daher muß man primär wissen, wie man spinnen will, und sekundär das Profil entwerfen.

**Heimlich:** Muß man in diesem Falle auch die Grenzflächenspannung berücksichtigen?

**Knopp:** Ja, in bestimmten Fällen auch die Grenzflächenspannung. Allerdings spielen Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung eine untergeordnete Rolle, bei der Abrundung der Ecken des Dreiecks wirken sie z. B. mit.

**Köb:** Ist eine Düsenform, wie sie hier vorgestellt wurde, schon kommerziell erhältlich?

**Knopp:** Diese speziellen Düsen sind unsere eigene Entwicklung. Sie wurden von Firma Heraeus, Hanau, hergestellt. Ähnliche Düsenformen, z. B. Kombinationen zwischen Y und Dreieck, aber auch geschlossene Kurvenzüge, werden heute schon zum Spinnen von Triangulärfäden eingesetzt. Allerdings gab es dafür bis jetzt noch keine Düsen mit asymmetrischem Profil, wie sie hier verwendet wurden.

**Köb:** Meine Frage bezog sich auf die Herstellungstechnik.

**Knopp:** Sie ist normal, wie bei anderen Profildüsen.

**Köb:** Sie sagen: ...während bei multifilem Textilgarn der Glitzereffekt für die Durchsetzung von maßgeblicher Bedeutung war. — Das trifft aber nur für das Dreiecksprofil zu. Unser Haus macht ja Fünfsterneprofile, wobei der absolute Glanz, nicht der Glitzereffekt, und der Griff usw. ausschlaggebend gewesen sind.

**Knopp:** Das stimmt, Fünfsterneprofile sind bei Polyesterfasern schon weitgehend eingeführt. Aber uns ging es speziell um den Glitzereffekt.

**Gilch:** Sie haben bei Ihren Versuchen sicher immer die gleichen Abkühlbedingungen und die gleichen Polymeren verwendet. Oder haben Sie Versuche angestellt, um den Einfluß der schnelleren Kristallisation oder besserer Abkühlungsbedingungen zu überprüfen? Inwieweit läßt sich das eine durch das andere kompensieren?

**Knopp:** Wir haben Polymere mit verschiedenen Schmelzviskositäten — die relativen Lösungsviskositäten lagen bei 2,4 und 2,7 — versponnen. Wir haben außerdem Polymere mit unterschiedlicher Kristallisationstendenz verwendet, beispielsweise das hochglänzende ©Ultramid TR 9073, bei dem bei der Verarbeitung zu Angelschnüren die hohe Transparenz durch verzögerte bzw. unterdrückte Kristallisation erreicht wird. Alle Polymeren wurden unter ganz bestimmten Bedingungen und mit speziellen Düsenprofilen gesponnen — ich habe nur zwei gezeigt —, um die gewünschte geometrische Querschnittsform zu erreichen. Man kann auch die Spinnbedingungen variieren, um ein bestimmtes Fadenprofil zu erzielen, bekommt aber dann selten Fadeneigenschaften, die sich technisch verwerten lassen, wie beispielsweise hohe Fehlerfreiheit, einwandfreie Verstreckbarkeit oder geringe Knötchenzahl. Man muß zuerst den Spinnprozeß mit einer Modelldüse optimieren und dann das richtige Profil entwickeln.

**Köb:** Sie haben den Einfluß der Fadensubstanz an zwei Viskositäten untersucht. Heißt das, daß es verschiedene Fadenprofile gab — wegen der unterschiedlichen Viskosität —, oder waren die Profile gleich und war aus irgendwelchen anderen Gründen, z. B. wegen des Brechungsindex, die Reflexion verschieden? Ist der Glitzereffekt vom Brechungsindex abhängig oder von der Form des Fadens als Folge der unterschiedlichen Viskosität?

**Knopp:** Für die Herstellung der hier verglichenen übereinstimmenden Fadenprofile bei niedriger und höherer Viskosität wurden verschiedene Düsenlochformen verwendet. Die Kristallisationstendenz eines höherviskosen Polymeren ist gegenüber einem niederviskosen verringert — hier liegt ein Einfluß. Ein zweiter Einfluß, den wir noch untersuchen wollen, dürfte in der Oberflächenbeschaffenheit der Fäden bestehen. Bei höherviskosem Material ist die Oberfläche sehr wahrscheinlich glatter, und dadurch wird die Reflexion begünstigt.

**Merkle:** Sie sind kurz auf das Laufverhalten beim Spinnen und Verstrecken eingegangen. Konnte mit den von

Ihnen verwendeten Querschnitten — ich kenne Ihre Spinnbedingungen nicht, z. B. welche Verzüge Sie angewendet haben — ein akzeptables Laufverhalten erzielt werden, das mit Fäden mit normalen Trilobalquerschnitten vergleichbar ist? Haben Sie ohne Streckstift verstreckt?

**Knopp:** Ja, wir haben ohne Streckstift verstreckt. Wenn Sie die Düsenlochquerschnittsform so wählen, wie sie hier verwendet wurde, können Sie mit asymmetrischen Profilen die gleichen Spinn- und Streck eigenschaften erreichen wie mit symmetrischen Dreiecksprofilen. Das hängt aber von der Auslegung der Querschnittsfläche des Y und des inneren Dreiecks bzw. von der Gesamtquerschnittsfläche des Düsenlochs ab.

**Merkle:** Haben Sie Ihre Spinnversuche bei vergleichbaren Geschwindigkeiten gemacht?

**Knopp:** Ja, bei vergleichbaren Geschwindigkeiten, aber nicht bei vergleichbaren Temperaturen. Für das höherviskose Polymere mußten die Temperaturen höher liegen. Für die höhere Temperatur wurden natürlich auch die Profile entsprechend ausgelegt.

**Merkle:** Sie haben also bei höheren Temperaturen extrudiert?

**Knopp:** Ja, wir haben das höherviskose Material bei höheren Temperaturen extrudiert.

**Merkle:** Sie sprachen soeben von Knötchen. Meinen Sie damit das Auftreten von Spinnmasern oder von Textilmasern?

**Knopp:** Von Spinnmasern.

**Merkle:** Sie mußten die Temperatur erhöhen, um diese Knötchen zu vermeiden?

**Knopp:** Nein, der Zusammenhang ist anders. Man muß das Polymere bei optimalen Bedingungen spinnen und dann dafür das Düsenprofil entsprechend entwickeln. Das höherviskose Polymere wurde allerdings bei höheren Temperaturen gesponnen.

**Köb:** Ich glaube, wir können abschließend sagen, daß Profile zu spinnen, wohl eine Klasse höher liegt, als runde Fäden zu spinnen, und Sie haben gezeigt, welche Maßnahmen notwendig sind, wenn man zu ganz exakten Ergebnissen kommen will, wobei von Gleichmäßigkeit noch gar nicht die Rede war; das bringt ja dann noch einmal Schwierigkeiten.

## 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,  
Metallspritzen von Zink, Aluminium und Aluminium-  
legierungen, kathodischer Korrosionsschutz,  
Klimatisierung zur Trockenlegung von  
schwitzwasserfeuchten Anlageteilen.

**A-4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5**

Tel. 07222/22 101, 22 102, 28 174; FS 02 1469

Postfach 202, Telegrammadresse: Höhnel KG Linz

Korrosionsschutzwerk Linz, Zamenhofstraße 41

## Einsatzmöglichkeiten optischer Aufheller bei der Synthesefaserherstellung

Text. Ing. Günter R ö s c h  
 Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt (M.) — Hoechst

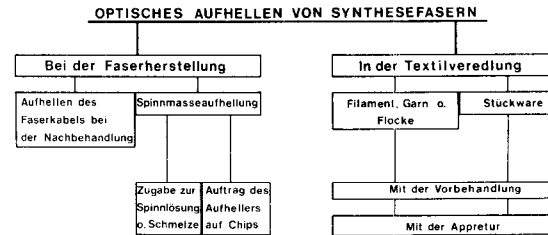


Abb. 1: Möglichkeiten des Aufhellens von Synthesefasern

Am Beispiel von Herstellung und Verspinnung von Polyesterfasern wird zunächst der Einsatz von Spinnmasseaufhellern gezeigt. Dabei werden in dem Referat besonders solche Polyesterheller behandelt, die mittels „reaktiver“ Gruppen in der Lage sind, mit den Grundsubstanzen der Polyesterfasern zu reagieren und so fest in der Polyäthylenterephthalatkette eingebaut sind.

Dadurch ergeben sich sowohl für den Hersteller als auch für den Textilveredler eine Reihe von Vorteilen, wie zum Beispiel keine Glykoldampflichkeit, hohe Sublimationsbeständigkeit, hohe Lösungsmittelbeständigkeit und hohe Überfärbefähigkeit.

Bei den Polyacrylnitrilfasern gewinnt neben der Aufhellung der Spinnmasse die des Faserkabels ständig an Bedeutung, da dadurch eine größere Variationsmöglichkeit im Aufhellergehalt und ein schnellerer Wechsel zwischen aufgehellten und nichtaufgehellten Fasertypen möglich ist. Dieses Verfahren kann bei naßgesponnenen Polyacrylnitrilfasern im „gelfeuchten“ Zustand durchgeführt werden. Für trockengesponnene Fasern werden ebenfalls Lösungswege aufgezeigt.

Taking as an example the production and spinning of polyester fibres, the use of spinning-mass brightening agents is demonstrated. This paper especially deals with those polyester brighteners, which on account of their "reactive" groups are able to react with the basic substances of the polyester fibres and are thus firmly linked into the polyethylene-terephthalate chain.

Both for the producer and the textile finisher, this means a number of advantages, such as, no glycol-vapour volatility, high sublimation-resistance, high solvent-resistance and high fastness to cross-dyeing.

Beside the brightening of the spinning mass for polyacrylonitrile fibres, that of the spinning tow is steadily gaining importance, as it allows greater variation in brightener-content and quicker change between brightened and non-brightened types of fibres. In the case of wet-spun polyacrylonitrile fibres this process can be carried out in the "gel-wet" condition. For dry-spun fibres methods of dissolution are shown.

Die Aufgabe der chemischen Industrie, zu deren größten Kunden nach wie vor die Textilindustrie zählt, besteht nicht nur darin, bessere und wirtschaftlichere Veredlungsmittel zu entwickeln, sondern durch eigene Forschungsaktivität dazu beizutragen, bestehende Verfahrensschritte wirtschaftlich zu gestalten. So auch auf dem Gebiet der optischen Aufheller, wo — dies kann ohne Übertreibung gesagt werden — gerade in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung stattgefunden hat.

Die optischen Aufheller werden in der Waschmittel-, Papier- und Textilindustrie in großem Umfang eingesetzt. Dabei ist als ein Teil des Einsatzes auf Textilien das optische Aufhellen von Synthesefasern während der Herstellung anzusehen.

Die Anwendung optischer Aufheller kann während der in Abbildung 1 angegebenen Herstellungs- bzw. Veredlungsstufen erfolgen.

Das optische Aufhellen während der Faserherstellung wird aus folgenden Gründen durchgeführt:

1. Bei den Normaltypen für den textilen Gebrauch will man den Grundweißton der Faser mit relativ geringer Aufhellerkonzentration (0,01—0,03%) verbessern, um so zu einem günstigeren visuellen Aspekt zu gelangen. Da bekanntlich beim Verkauf bzw. Einkauf einer Fasertypen auch der äußere Eindruck, das heißt der Weißgrad, eine Rolle spielt, sind es in erster Linie kaufmännische Gesichtspunkte, die zum Einsatz optischer Aufheller bei Normaltypen führen.
2. Neben den Normaltypen führen die Faserhersteller vielfach noch Hochweißtypen im Sortiment. Mit einer solchen Spezialtype will man den Arbeitsprozeß in der Veredlung verkürzen und diesen beispielsweise lediglich auf eine Nachwäsche der bereits konfektionierten Kleidungsstücke beschränken. Hier spielen neben kaufmännischen Gesichtspunkten — Erweiterung des Angebotes und höherer Preis für Spezialtypen — auch technische Überlegungen eine Rolle.

Bei den unter Punkt 1 genannten Fasertypen erfolgt der Einsatz der Aufheller nahezu ausnahmslos in der Spinnmasse. Bei den Hochweißtypen dagegen findet bei einigen Fasertypen — neben der Aufhellung während der Polymerbildung — die Applikation des optischen Aufhellers auch auf dem Kabel während der Nachbehandlung statt.

Es wird verschiedentlich die Meinung vertreten, daß spinnaufgehelltes Material bereits einen solch hohen Weißgrad aufweist, daß es nachfolgend während der Veredlung durch einen Textilaufheller nicht mehr verbessert werden kann. Anhand der beiden Remissionskurven in Abbildung 2 erkennt man jedoch, daß die Remission des nur spinnaufgehellten Materials mit einer für Normaltypen üblichen Konzentration durch eine nachfolgende zusätzliche Behandlung mit einem Textilaufheller wesentlich gesteigert werden kann.

### Das Aufhellen in der Spinnmasse

Der Einsatz eines optischen Aufhellers in der Spinnmasse setzt für eine genügende Wirtschaftlichkeit zunächst eine entsprechend hohe Faserproduktion voraus. Die Masseaufhellung wird vor allem bei Polyesterfasern, bei Polyacrylnitril- und in geringem Umfang bei Polyamid- und Acetatfasern durchgeführt. Die für die Polymerherstellung geeigneten optischen Aufheller müssen die bei der Fabrikation auftretenden hohen Temperaturen ohne Beeinträchtigung ihres Aufhellvermögens überstehen und für den späteren Gebrauch ausreichende Echtheit besitzen.

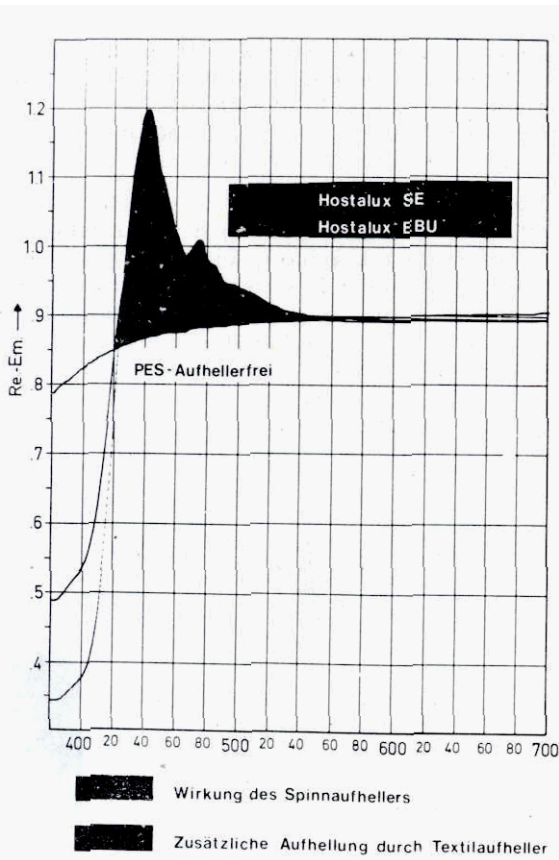


Abb. 2: Wirkung unterschiedlicher Aufhellungen von PES-Fasern

Die hohe Temperaturbeständigkeit ist bei den Faserstoffen erforderlich, die wie Polyester oder Polyamid aus der Schmelze gesponnen werden. Der optische Aufheller ist dabei in der Schmelze gelöst und muß so stabil sein, daß er die für die Polymerisation bzw. Polykondensation erforderlichen Temperaturen übersteht. Er darf durch die bei der Umesterung und der Polykondensation eingesetzten Katalysatoren nicht gestört werden. Er bleibt auch nach der Polykondensation in der Fasersubstanz gelöst und entfaltet erst in dieser Form seine volle Wirksamkeit. Am Beispiel der Herstellung und Verspinnung der Polyesterfasern soll der Einsatz der Spinnmasseaufheller schematisch gezeigt werden (Abbildung 3).

Die wichtigsten Polyesterfasern werden aus Äthylenglykol + Dimethylterephthalat (DMT) hergestellt. Bei

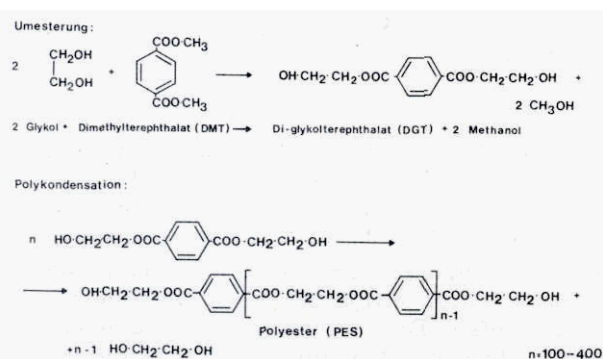


Abb. 3: Ablauf der Polyesterherstellung

der Umesterung erhält man Diglykoltterephthalat (DGT) + Methanol. Durch nachfolgende Polykondensation des DGT entsteht schließlich das Polyäthylenterephthalat (Polyester) + Äthylenglykol.

In dem Verfahrensschema der Abbildung 4 sind die Möglichkeiten des Zusatzes der optischen Aufheller bei der Polyesterherstellung dargestellt. Die optischen Aufheller werden bei der Polymerherstellung (Umesterung oder Polykondensation im Autoklaven) bzw. nach erfolgter Polymerbildung vor dem Ausspinnen durch Aufstäuben bzw. Aufpudern (Panieren) auf die Polymerchips zugeetzt. Letzteres Verfahren wird aus Gründen der Kontinuität und der Gleichmäßigkeit im allgemeinen nur bei kleinen Mengen oder dann eingesetzt, wenn Sondertypen produziert werden sollen.

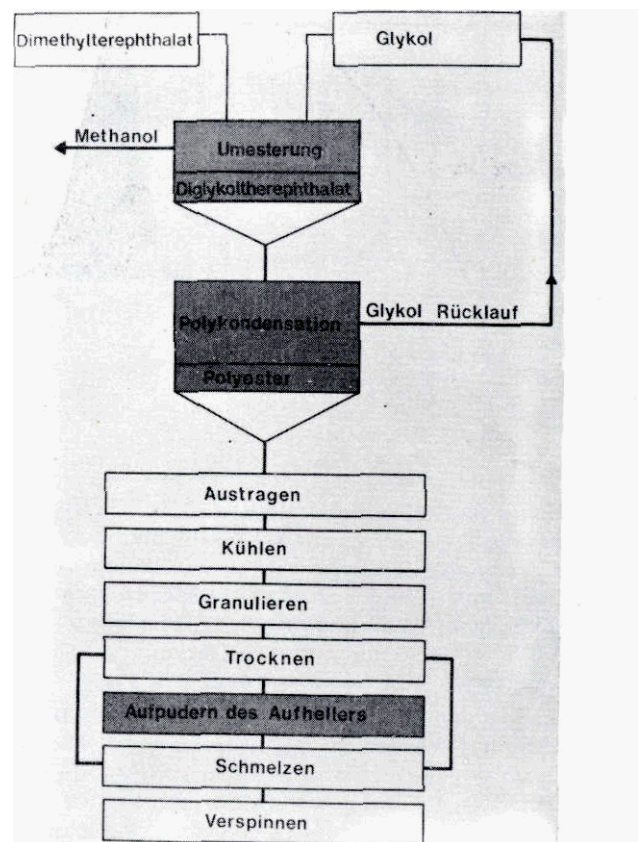


Abb. 4: Möglicher Einsatz von Spinnauhellern

Gebräuchlicher ist der Zusatz vor der Umesterung bzw. vor der Polykondensation.

Als optische Aufheller für die Spinnmasseaufhellung von Polyesterfasern kommen Benzoxazolinderivate, in 3- bzw. 1-Stellung heterocyclisch substituierte Cyaninderivate und Triazinylstilbenderivate in Betracht. Mit ausgewählten Vertretern dieser Grundtypen lassen sich mit Einsatzkonzentrationen von durchschnittlich 0,01 bis 0,05 % sehr brillante Aufhellungen erzielen. Die optimale Einsatzkonzentration richtet sich u. a. nach der Nuance des Aufhellers und damit nach seinem „Aufbauvermögen“.

Aufheller mit einer maximalen Remission im längerwelligen Bereich (Produkt B), das heißt grün- und bläuliche Produkte, zeigen bei 0,02 bis 0,03 % ihr Weißgradoptimum. Bei höheren Aufhellerkonzentra-

tionen ist keine weitere Effektsteigerung zu erzielen. Der Weißgrad fällt im Gegenteil langsam ab, da dann die Eigenlöschung der Fluoreszenz durch den Aufheller einsetzt. Kürzerwellig remittierende Aufheller (Produkt A) im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,02 % zeigen dagegen meist einen etwas geringeren Weißgrad, doch haben diese Aufheller auch ein höheres „Aufbauvermögen“, das heißt, die optimalen Weißgrade werden erst bei Konzentrationen von etwa 0,05 % erhalten und sind dann deutlich höher als die längerwellig remittierenden Produkte. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit des Weißgrades von der Konzentration zweier, in unterschiedlichen Bereichen remittierenden Produkten schematisch gegenübergestellt.

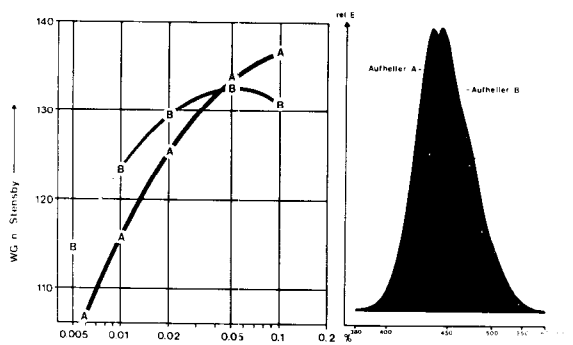


Abb. 5: Aufbauvermögen optischer Aufheller mit unterschiedlicher Emission

Welcher Aufheller bevorzugt wird, ist wirtschaftlichen Überlegungen vorbehalten. Im allgemeinen wählt man für Normalpolyesterfasern einen blaustichigen Aufheller mit einer Durchschnittskonzentration von 0,025 %, während kürzerwellige „rotstichige“ Produkte mit einer Durchschnittskonzentration von < 0,05 % für Spezialtypen eingesetzt werden.

Neben hohem Weißgrad und hoher Temperaturbeständigkeit werden an einen optischen Aufheller noch weitere Forderungen hinsichtlich Beständigkeit und Echtheit gestellt. So soll ein Spinnaufheller auf Polyesterfasern eine Lichtechtheit von mindestens 6 aufweisen. Diese Forderung wird heute von den meisten der angebotenen Produkte erfüllt. Daneben erwartet man, daß die aufgehellten Fasern bei der Weiterverarbeitung in der Textilveredlung und im Gebrauch allen dortigen Anforderungen (z.B. Natriumchlorit-Bleichechtheit, Kochwaschlichkeiten u. ä.) entsprechen. So hat die Waschlichkeit für den Gebrauch besondere Bedeutung, da die üblichen Haushaltswaschmittel im allgemeinen noch keinen Polyesteraufheller enthalten, sodaß dieser beim Waschen nicht ständig erneuert wird. Deshalb sollen die bei der Fabrikation eingesetzten optischen Aufheller sehr hohe Echtheiten aufweisen.

Schwierigkeiten können bei der Faserherstellung die Glykoldampflichkeit und die Sublimationsbeständigkeit machen, was auch für die Weiterverarbeitung der Faser wichtig ist.

Bei der Polykondensation der Polyesterfasern wird mit einem Überschuß an Glykol gearbeitet, das heißt, es bleibt neben dem Polyäthylenterephthalat noch

Äthylenglykol zurück. Dieses Äthylenglykol wird zwecks Wiedergewinnung destilliert und dem Kreislauf erneut zugeführt. Bei der Destillation sollte kein optischer Aufheller mit übergehen und das destillierte Glykol in unkontrollierter Weise verunreinigen.

Die Sublimationsbeständigkeit ist bei der Faserherstellung sehr wichtig, da der optische Aufheller nicht aus der Schmelze sublimieren soll, was zu unkontrollierten Verlusten führt bzw. die Apparatur verunreinigt. Außerdem sollte ein optischer Aufheller während der späteren Verarbeitung bei Hitzebehandlungen der Faserstoffe (z. B. beim Thermofixieren von Stückware) nicht sublimieren und dabei ebenfalls zu unkontrollierten Weißgradabnahmen bzw. zu Verschmutzungen der Aggregate (z. B. der Spannrahmen) führen.

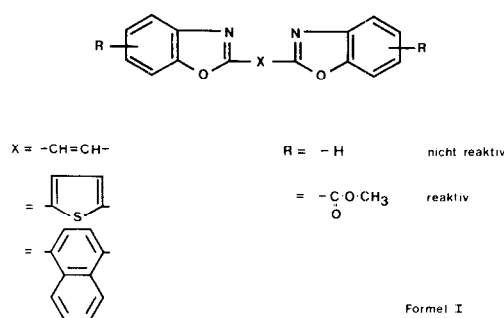


Abb. 6: Bis-Benzoxazolderivate (Auswahl)

Bei Benzoxazolderivaten (Abbildung 6) besteht die Möglichkeit, den optischen Aufheller durch Substitution mit „reaktiven“ Gruppen an das Grundmolekül chemisch so zu verändern, daß er mit dem DMT bzw. dem Glykol reagiert und so fest in die Polyäthylenterephthalatkette eingebaut wird, wie dies in Abbildung 7 dargestellt ist.

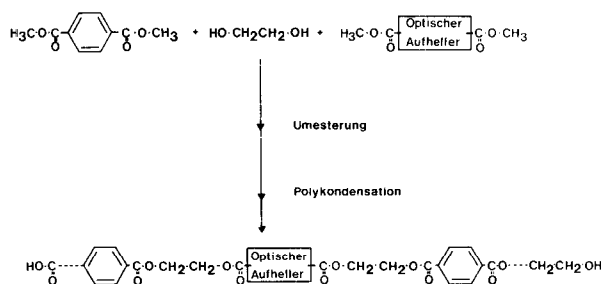


Abb. 7: Einbau reaktionsfähiger Aufheller in die PES-Kette

Abbildung 8 zeigt den reaktiven Einbau des Aufheller-moleküls in die Polyesterkette im Vergleich zur konventionellen Methode, bei der die Aufheller-moleküle zwischen den Polyesterketten eingelagert sind.

Die Wirksamkeit eines solchen einkondensierbaren Aufhellers kann man nicht durch Aufpudern auf die Chips prüfen. Dieser muß vielmehr einkondensiert werden, da er nur dann seine volle Wirkung zeigt.

Durch diese vollständig ablaufende Reaktion wird der gesamte eingesetzte optische Aufheller gebunden, wo-

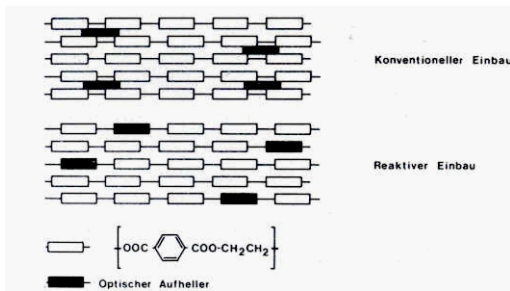


Abb. 8: Konventioneller und reaktiver Einbau von Spinn-aufhellern

raus sich eine Reihe von Vorteilen ergeben. Deren wichtigste sind:

- keine Glykoldampf-**fluchtigkeit**,
- hohe **Sublimationsbeständigkeit**,
- hohe **Losmittelbeständigkeit** sowie
- hohe **überfarbeehtigkeit**.

Die Prüfung der Glykoldampf-**fluchtigkeit** erfolgt am zweckmäßigsten unter Praxisbedingungen in einer Pilotanlage. Man setzt hierbei den optischen Aufheller in der gewünschten Konzentration vor der Umesterung oder im Autoklaven vor der Polykondensation zu. Nach erfolgter Kondensation entnimmt man dem Autoklaven eine Probe Glykoldestillat und filtriert und destilliert bei 40 bis 45 Torr. Danach bestimmt man den Gehalt an optischem Aufheller mit dem Spektralphotometer in der bei 110 bis 125° C übergehenden Glykolfraktion. Bei Verwendung des einkondensierbaren optischen Aufhellers findet man unter solchen Bedingungen keine nachweisbaren Mengen dieser Substanz.

Zur Prüfung des Sublimationsverhaltens wurde jeweils ein Streifen des aufgehellten Gewebemusters zwischen nichtaufgehellte Polyester- und Baumwollgewebe („Sandwichprüfung“) genabt und im Fixotest 1½ Minuten bei einer um jeweils 10° C steigenden Temperatur erhitzt. Der Sublimationsbeginn ist dann erreicht, wenn das PES-Begleitgewebe unter dem UV-Licht eine gerade erkennbare Fluoreszenz zeigt. Während das reaktive Produkt erst oberhalb 230° C leichte Sublimationserscheinungen erkennen läßt, fluoresziert das PES-Begleitgewebe mit dem entsprechenden nicht-einbaufähigen Aufheller bereits bei 170° C.

Die Frage der Losmittelbeständigkeit der Spinn-aufhellung hat für die Chemischreinigung Bedeutung und dürfte mit der ständig wachsenden Zunahme der Lösemittelausrüstung an Interesse gewinnen. Die Prüfung erfolgt durch Extraktion der spinn-aufgehellten Proben im Soxhlet. In Abbildung 9 ist das unterschiedliche Verhalten zweier spinn-aufgehellter Polyester-gewebe einmal mit einem konventionellen und zum anderen mit einem „reaktiven“ Aufheller dargestellt. Die Proben wurden mit Chlorbenzol extrahiert. Man erkennt deutlich die Extraktion des konventionell inkorporierten Spinn-aufhellers und dessen Anreicherung im Lösungsmittel. Dagegen wurde kein „reaktiver“ Aufheller vom Gewebe entfernt.

Dieses Verhalten kann gleichzeitig als Beweis für den festen Einbau des Aufhellers in die Polyesterkette angesehen werden. Man löst hierbei die Faserproben in einer 1%igen Lösung von Tetrachlorathan und fällt das Polymere durch Zusatz des gleichen Volumenteils Essigester bei 80° C aus. Man filtriert bei dieser Tem-

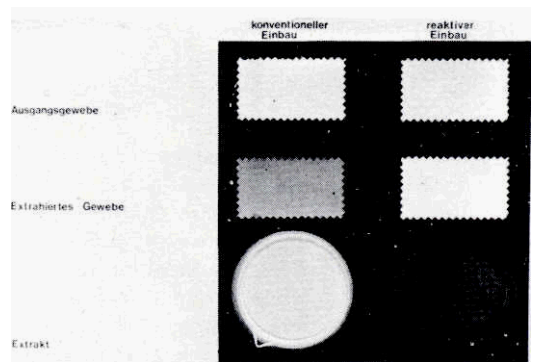


Abb. 9: Extrahierbarkeit von Spinn-aufhellern für Polyesterfasern

peratur und kann den Aufheller unter der UV-Lampe im Polymerrückstand („reaktiver“ Typ) oder im Filtrat („konventioneller“ Typ) nachweisen.

Schließlich ist für den Praktiker der Textilveredlung noch die Überfärbbarkeit von Bedeutung, um keine unkontrollierbaren Farbtonverschiebungen zu erhalten. Durch den chemischen Einbau wird selbst bei Anwendung von Carriern im Färbebad kein Aufheller entfernt, und es werden immer reproduzierbare, mustergetreue Farbungen erhalten.

Es wurde zunächst von verschiedenen Seiten die Befürchtung geäußert, daß durch den Einbau des optischen Aufhellers in das PES-Molekül über „reaktive“ Gruppen die Möglichkeit eines Kettenabbruchs bei der Polykondensation besteht. Dies konnte beim Einsatz in der Faserindustrie nicht bestätigt werden. Es wurde vielmehr festgestellt, daß das Kraft-Dehnungsverhalten des aufgehellten Fasermaterials selbst bei der in der Praxis eingesetzten bis zu 10fachen Aufhellkonzentration unverändert ist und daß dadurch auch die Verspinnbarkeit nicht beeinflußt wird.

Neben Polyesterfasertypen werden auch zahlreiche **Polyacrylnitrilfasertypen** spinn-aufgehellung. Im Gegensatz zu den Polyesterfasern werden die Polyacrylnitrilfasern infolge ihrer relativ niedrigen Zersetzungstemperatur aus Lösungen gesponnen. Das Koagulieren des Acrylnitrilpolymeren und die Entfernung des Losmittels kann einmal durch Heißluft (Trockenspinnprozeß) oder durch Spinnen in ein Fällbad (Naßspinnprozeß) erfolgen.

Die Zugabe des optischen Aufhellers (Masseaufhellung) erfolgt sowohl beim Trocken- als auch beim Naßspinnverfahren durch Lösen im Lösungsmittel. Beim Naßspinnverfahren besteht außerdem die Möglichkeit, das ausgesponnene Spinnkabel noch vor dem

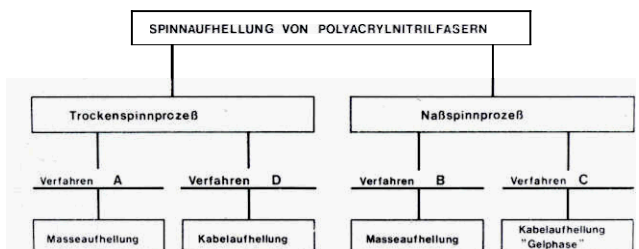
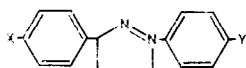


Abb. 10: Spinn-aufhellung von Polyacrylnitrilfasern

Trocknen in der Gelphase optisch aufzuhellen. Man bezeichnet dieses Verfahren als "never dried" — oder auch als „Neochromprozeß“ (siehe Abbildung 10).

Für die Eignung zur Masseaufhellung beim Trockenspinnverfahren (Verfahren A) ist es erforderlich, daß die optischen Aufheller eine hohe Löslichkeit in jeweiligen Lösungsmittel (z. B. in Dimethylformamid) aufweisen. Wird die Spinnmasse vor der Naßausspinnung (Verfahren B) aufgehellt, ist außerdem eine geringe Löslichkeit im Fällungsmittel bzw. in Wasser oder im Wasser/Lösungsmittelgemisch notwendig, damit der inkorporierte optische Aufheller nicht ausgewaschen wird. Außerdem müssen die Produkte eine ausreichende Temperaturbeständigkeit bei Trocknung und Fixierung haben. Die hierfür geeigneten optischen Aufheller verhalten sich analog einem Dispersionsfarbstoff der Formel II und sind chemisch u. a. Derivate des 1,3-Diaryl-pyrazolins (Abbildung 11 a - c).

Sie besitzen eine gute Löslichkeit und lassen sich nach der Inkorporation nicht mehr auswaschen. Die Einsatzkonzentration liegt zwischen 0,001 und 0,1 0/0. Die Optimalkonzentration wird jedoch nur für Hochweißtypen eingesetzt. Da man in den meisten Fällen nur den Rohweißton (Gelbstich) der Faser verbessern will, arbeitet man mit 0,005 bis 0,02 0/0 Aufheller.



X = H-  
Cl-

- a) Y = -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- b) -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- c) -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- d) -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Z-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- e) -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Z-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Formel II

Abb. 11: Diaryl-pyrazolinderivate — Spinn aufgeheller für Polyacrylnitrilfasern

**Das Aufhellen des Spinnkabels**

Der größte Nachteil der Masseaufhellung besteht darin, daß Umstellungen von aufgehellten auf nichtaufgehellte Fasertypen bzw. von Typen mit unterschiedlichen Aufhellerkonzentrationen langwierig sind und mitunter eine Säuberung der gesamten Anlage erforderlich machen. Deshalb bevorzugt man die nachträgliche Aufhellung des bereits gebildeten Faserkabels.

Beim Naßspinnprozeß (Verfahren C) wird das im Lösemittel gelöste Polymerisat in ein Fällbad ausgesponnen. Das noch vorhandene Lösemittel wird durch Wasch- und Spülbäder entfernt. In diesem Zustand, den man auch als „gelleuchtet“ bezeichnet, ist die Faser noch sehr aufnahmefähig, u. a. auch für optische Aufheller, die man dann einem der letzten Wasch- bzw. Spülbäder zusetzt.

Hierfür geeignete optische Aufheller müssen eine hohe Affinität zu der gelleuchten Faser in den kalten Spülbädern haben. Am besten haben sich hierfür wiederum Derivate des 1,3-Diaryl-pyrazolins bewährt, die jedoch so substituiert sind, daß sie nicht den Dis-

persions-, sondern den kationischen basischen Aufhellern entsprechen (Formel II, d und e). Die Aufziegeschwindigkeit ist unter diesen Bedingungen ausgezeichnet, sodaß man bereits nach wenigen Sekunden Tauchzeit (2 — 5 sec) bei 20 bis 25° C und einer Konzentration von 0,1 g/l der angegebenen Verbindungen außerordentlich hohe Weißgrade erhält.

Beim optischen Aufhellen von Synthesefasern muß darauf geachtet werden, daß durch andere Additive, beispielsweise durch Pigmentierung, der Effekt des optischen Aufhellers nicht zu stark beeinträchtigt wird. So absorbieren Weißpigmente, wie Titandioxid, die UV-Strahlung, die dadurch für die Anregung des optischen Aufhellers verloren geht, und zwar in Abhängigkeit von der Pigmentart und -konzentration.

Als Weißpigment wird bei der Faserherstellung ausnahmslos Titandioxid eingesetzt, bei dem man je nach der Kristallstruktur den sogenannten Rutil- und den Anatastyp unterscheidet. Vergleicht man die beiden Pigmenttypen hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens, so geht aus Abbildung 12 hervor, daß das Rutilpigment eine deutlich stärkere UV-Absorption aufweist als der Anatastyp, der seinerseits wieder stärker absorbiert als z. B. Kaolin oder Bariumsulfat, die jedoch infolge ihrer zu geringen Deckkraft nicht eingesetzt werden.

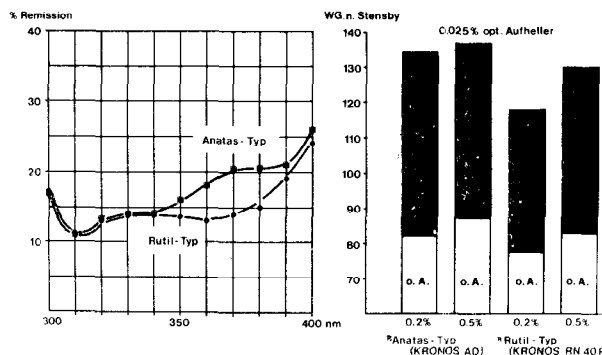


Abb. 12: Einfluß eines Pigments (TiO<sub>2</sub>) auf Absorption und Weißgrad spinn aufgehellter Polyesterfasern

Zur Ermittlung des Einflusses des Pigmenttyps auf den Weißgrad haben wir Polyesterfasern hergestellt, die Titandioxid in Form von Rutil und von Anatasmofifikationen in Konzentrationen von 0,2 bzw. 0,5 0/0 enthielten. Der Gehalt an optischem Aufheller mit einem Absorptionsmaximum von 371 nm betrug jeweils 0,025 0/0.

Neben dem Einfluß der Weißpigmente galt es auch noch den Einfluß der Präparationsmittel auf den Weißgrad zu untersuchen. Es wurden einige der wichtigsten Präparationsmittel auf ihr Absorptionsvermögen untersucht, indem 1 0/0ige Lösungen (bezogen auf die wirksame Substanz) in Isopropanol hergestellt und deren Absorption im UV-Bereich zwischen 330 und 400 nm gemessen wurde. Dabei wurde ein recht unterschiedliches Verhalten ermittelt. Als Beispiel wurden in Abbildung 13 insgesamt vier Proben mit unterschiedlicher Absorption im geprüften Bereich einander gegenübergestellt.

Bringt man jeweils 0,4 0/0 als durchschnittliche Präparationsauflage auf Polyesterfasern auf und mißt ihren



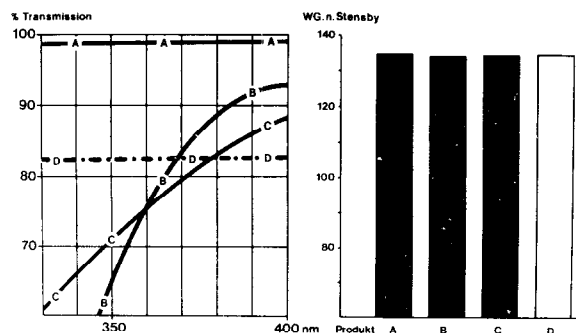


Abb. 13: Einfluß der Absorption unterschiedlicher Präparationsmittel auf den Weißgrad spinn aufgehellter Polyesterfasern

Weißgrad im Vergleich zu dem einer nichtpräparierten Faser, so stellt man keine Weißgradabnahme fest. Offensichtlich hat bei den der Praxis entsprechenden Konzentrationsbereichen weder das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Präparationsmittel noch deren unterschiedliche Färbung Einfluß auf den Weißgrad.

Es wird oftmals die Frage gestellt, ob und in welchem Umfang sich Farbtöne auf spinn aufgehelltem Material gegenüber nicht aufgehellten Fasern verändern bzw. verschieben. Diese Frage kann nicht allgemeingültig beantwortet werden, da die gegebenenfalls auftretenden Veränderungen vom Farbton und von der Farbtiefe abhängen.

Betrachtet man beispielsweise die Remissionskurve einer blauen Färbung, so erkennt man deutlich die hohe Remission vom violetten über den blauen zum grünen Anteil des Spektrums. Dagegen wird die Remission im Spektralbereich von Orange bis Rot durch den blauen Farbstoff nahezu unterdrückt. Eine Färbung erscheint demnach umso blauer, je kleiner ihr Vermögen ist, die gelben bis roten Anteile des Spektralbereichs zu remittieren.

Wird die gleiche Färbung auf spinn aufgehelltem Material durchgeführt, so tritt eine Farbtonverschiebung ein. Der optische Aufheller erhöht im violetten bis blauen Bereich die Remission der Färbung deutlich. Das Auge nimmt dies als eine brillantere Färbung wahr. Gleichzeitig wird aber auch durch diese Erhöhung der Remission das Verhältnis zwischen den einzelnen Bereichen der Remissionskurve deutlich zugunsten des violetten bis blauen Bereichs verschoben, das heißt, der Farbton wird violetter.

Liegt eine gelbe Pastellfärbung vor, so erkennt man aus der Remissionskurve die hohe Remission im gelben, im orangen und im roten Teil des Spektrums, während im blauen bis violetten Teil die Remission am geringsten und damit die Absorption am größten ist. Wird eine gelbe Färbung auf spinn aufgehelltem Material durchgeführt, so wirkt der optische Aufheller wiederum im violetten bis blauen Bereich und erhöht dort die bisher schwache Remission deutlich. Hierbei ist die Farbtonverschiebung besonders augenfällig. Ähnlich stark wird der Farbton auch bei einer braunen Färbung verschoben.

Bei einer orangen oder roten Pastellfärbung erfolgt die Remission im gelben, im orangen und im roten

Teil des Spektrums, während im violetten und vor allem im blauen Bereich die geringste Remission und damit die höchste Lichtabsorption erfolgt. Auf spinn aufgehelltem Material remittiert eine solche orange oder rote Färbung zusätzlich im violetten bis blauen Teil und erscheint damit blau-violett. Gleichzeitig wird die Brillanz deutlich erhöht.

Besitzt eine rote Färbung bereits einen deutlich violetten bis blauen Anteil (Purpur), so ist die Farbtonverschiebung relativ gering. Durch den optischen Aufheller wird der violette bis blaue Anteil der Remissionskurve angehoben, was sich durch eine deutliche Brillanzerhöhung bemerkbar macht.

Diese Farbtonverschiebungen und Brillanzerhöhungen sind bei hellen Farbtönen naturgemäß augenfälliger als bei mittleren oder gar tiefen Tönen. Bereits bei Färbungen bis zu 0,5 % ist die Farbtiefe so stark, daß die Remission des optischen Aufhellers völlig erlischt und nicht mehr zum Tragen kommt.

Auf diese rein physikalisch bedingten Gegebenheiten muß sich der Textilveredler, insbesondere der Färber, einstellen und die durch die optischen Aufheller hervorgerufenen Farbtonverschiebungen berücksichtigen bzw. bei Farbnachstellungen zwischen spinn aufgehelltem und nicht aufgehelltem Material unterscheiden.

Zusammenfassend können zur Spinn aufhellung von Synthesefasern folgende Feststellungen getroffen werden:

Die für die Polyesterfaserherstellung geeigneten optischen Aufheller müssen die bei der Fabrikation auftretenden Temperaturen ohne Beeinträchtigung ihres Aufhellvermögens überstehen können und für den späteren Gebrauch hohe Echtheiten, vor allem Licht- und Naßechtheiten, besitzen. Die Wirkung darf durch die bei der Umesterung und der Polykondensation eingesetzten Katalysatoren nicht gestört werden. Sie sollen eine hohe Sublimationsbeständigkeit haben und nicht glykoldampfflüchtig sein.

Alle diese Voraussetzungen werden von Benzoxazolderivaten mit „reaktiven“ Gruppen in idealer Weise erfüllt.

Polyacrylnitrilfasern werden beim Trocken- und Naßspinnverfahren in der Spinnmasse aufgehellt, oder beim Naßspinnverfahren im „gelfeuchten“ Spinnkabel. Der Vorteil des letzteren Verfahrens ist die größere Beweglichkeit innerhalb der unterschiedlichen Spinnpartien.

Beim Spinn aufhellen von Synthesefasern muß darauf geachtet werden, daß die „Additive“, wie die Pigmentierungsmittel, und die nachfolgenden Präparationen möglichst wenig UV-Licht absorbieren, damit der Aufhellereffekt nicht vermindert wird. So verhalten sich Titandioxidpigmentierungen vom Typ Anatas günstiger als die vom Typ Rutil.

Schließlich muß beim Färben von Pastelltönen auf spinn aufgehelltem Material der Farbtonverschiebung und Brillanzerhöhung in Abhängigkeit von Farbton und Farbtiefe Rechnung getragen werden.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. Smerz, Dr. Schinzel und Dr. Schnabel für die wertvollen Anregungen und Herrn Gerstendorff für die Unterstützung bei der Durchführung der geschilderten Arbeiten.

**Diskussion**

**Köb:** Dieses Thema paßt wohl ausgezeichnet in die Linie, die wir hier in Dornbirn seit Jahren vertreten, nämlich zum Versuch, mit dieser Veranstaltung zwischen der Chemiefaserforschung, dem Chemiefaserhersteller und den Verarbeitern, die später damit zu tun haben, eine Brücke zu schlagen. Prinzipiell ist das Problem des optischen Aufhellers ja nicht neu, denn schon vor zehn Jahren wurde hier bei einer Chemiker-Coloristen-Tagung gesagt, daß Aufheller uralt und von Gott in seinem Zorn erfunden worden seien, um die Nachkommen Adams damit zu strafen. Heute sind die Verhältnisse durch die Weiterentwicklungen auf diesem Sektor nicht mehr so tragisch, aber Probleme gibt es dabei immer noch.

**Studt:** Bei trockengesponnenen Polyacrylnitrilfasern muß man ja vorerst das Polymere in einem Lösungsmittel lösen, beispielsweise in DMF. Wie ist nun die Löslichkeit dieser optischen Aufheller in den Lösungsmitteln, die man normalerweise zur Bereitung der Spinnlösung des Acrylnitrils verwendet? Sicher wird eine gewisse Löslichkeit vorhanden sein, wodurch diese Aufheller in das DMF gehen und später bei der Aufarbeitung und Rückgewinnung des Lösungsmittels sich dann anreichern, zersetzen und vielleicht Schwierigkeiten machen.

**Rösch:** Löslichkeit ist zunächst Voraussetzung, um den optischen Aufheller in die Spinnmasse zu bringen. Die heute auf dem Markt befindlichen Produkte — meist auf Basis von Diarylpyrazolinen haben Löslichkeiten bis zu 5%. Das heißt, es werden 5%ige Stammlösungen hergestellt, wobei auch die Lösegeschwindigkeiten entsprechend gut sind, sodaß von dieser Seite keine Schwierigkeiten bestehen.

Richtig ist, was Sie bemerken, nämlich daß eine Verschmutzung des Lösungsmittels damit durchaus möglich ist. Aus diesem Grund bevorzugen wir auch nicht so sehr die Inkorporation über die Spinnmasse, sondern die nachträgliche Spinnaufhellung, auch des trockengesponnenen Spinnkabels. Dann wird nicht ein Dispersions-, sondern ein basisch-kationischer Typ auf die Faser aufgetragen, der bei den nachfolgenden Hitzebehandlungen in die Faser diffundiert. Dadurch sind die Schwierigkeiten mit verschmutztem Lösungsmittel ausgeschaltet. Außerdem haben Sie damit die Möglichkeit, von Spinnpartie zu Spinnpartie einen raschen Wechsel des Aufhellers bzw. der Aufhellerkonzentrationen vorzunehmen.

**Studt:** Mit anderen Worten: Man kann es nicht der Spinnmasse zusetzen.

Es ist aber unmöglich, im Spinnschacht das gesamte Lösungsmittel zu entfernen, und man behält ja 10 bis 15% davon in der Faser, die man nachher noch zur Verstreckung braucht, um den Streckprozeß günstiger zu gestalten. Da aber das Lösungsmittel aus dem Wasser der Verstreckungswanne auch wieder zurückgewonnen wird, erhält man damit auch wieder den Aufheller zurück.

**Rösch:** Wir stoßen aus den eben genannten Gründen auf recht großes Interesse für die nachträgliche Aufhellung des Spinnkabels. Denn all Ihre Bedenken, die Sie äußern, sind richtig.

**Studt:** Wenn Sie nun die optischen Aufheller auf das Spinnkabel aufbringen, welche Farbstoffaufnahme können Sie dabei erwarten? Mich interessiert in diesem Zusammenhang die aufgenommene Farbstoffmenge bzw. Aufziegeschwindigkeit. Die Färber sind ja an einer raschen Farbstoffaufnahme interessiert, denn da spielt die Wirtschaftlichkeit mit hinein. Verändert sich das Aufziehvermögen dadurch, daß man die optischen Aufheller oberflächlich aufbringt?

**Rösch:** Hier gelten die gleichen Gegebenheiten wie beim Färben von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen. Es ist im wesentlichen die Fasersummenzahl der Faser maßgebend und zum anderen der f-Wert des Farbstoffes bzw. des optischen Aufhellers. Bei den Pyrazolinen kann man davon ausgehen, daß das Molekulargewicht relativ klein ist — der f-Wert ist ja auch eine Funktion des Molekulargewichts — und daß, dadurch bedingt, auch der f-Wert klein ist. Bei dem von uns bevorzugten Produkt

liegt er unter 0,1, das heißt, bei den üblicherweise zur Faserherstellung eingesetzten Konzentrationen kann man eine Blockierung vernachlässigen. Denn sogar bei einem Einsatz von 2% mindert man die Fasersummenzahl nur um 0,2. Die Konzentrationen bei der Faserapplikation liegen aber weit darunter.

**Studt:** Geht nun etwas von dem optischen Aufheller in das Färbebad? Das ist ja auch ein Problem, das die Färber nicht sehr gerne haben.

**Rösch:** Im Falle der Polyacrylnitrilfaser erfolgt die Bindung des optischen Aufhellers über eine Salzbindung an die Faser, und dadurch sind die Naßechtheiten relativ hoch. Es ist natürlich nie auszuschließen, daß nicht doch geringe Mengen in das Färbebad gelangen, aber das ist sicher zu vernachlässigen. Der Aufheller ist zunächst einmal über Salzbindungen in der Faser fixiert.

**Gotschy:** Welche Chancen sehen Sie für Polyacrylnitril? Ähnlich wie Sie das für Polyester oder für Polycaprolactam ausgeführt haben, daß man reaktive UV-Aufheller entwickelt, die man direkt bei der Polymerisation in das Polymere einbauen kann? Dadurch würden sich natürlich alle Probleme bei der Nachbehandlung erübrigen. Wird daran schon gearbeitet, oder gibt es grundsätzliche Schwierigkeiten, die diese Möglichkeit ausschließen?

**Rösch:** Die bisher entwickelten Systeme haben leider noch keine ausreichenden Effekte gezeigt. Die Voraussetzung ist ja nicht nur der Einbau, sondern die eingebauten Verbindungen müssen auch gut fluoreszieren, und das ist bisher leider nicht der Fall gewesen. Es wird aber von verschiedenen Seiten auf diesem Gebiet gearbeitet.

**Steinlin:** Sie haben erwähnt, daß beim nachträglichen Färben durch den Aufheller unter Umständen eine Farbtonverschiebung auftreten kann. Nun hat sich aber gezeigt, daß hier oft ein sehr günstiges Verhalten vorliegt. Die meisten Waschmittel enthalten ja auch einen optischen Aufheller, sodaß beim Waschen ein Gewebe oder ein Trikot nachträglich aufgehellt wird und dadurch eine Farbverschiebung im Gebrauch erleidet. Wenn eine Faser aber bereits von Haus aus aufgehellt ist, wird der endgültige Farbton bereits beim Färben erreicht, und es tritt durch die Haushaltswäsche keine zusätzliche Farbverschiebung ein.

**Rösch:** Ich stimme mit Ihnen überein. In den USA sind ja kaum Polyesterstapel Fasern auf dem Markt, die nicht aufgehellt wurden.

**Zimmermann:** Sie haben darauf hingewiesen, daß durch den Einbau der optischen Aufheller die Polyamid- oder Polyesterkette, der Polykondensationsverlauf, die chemische Beständigkeit und die Verarbeitung nicht beeinträchtigt werden. Trifft das auch für die Lichtbeständigkeit der daraus hergestellten Fasern zu?

**Rösch:** Ja, das kann man durchaus sowohl für Polyester als auch für Polyamid positiv beantworten. Wir haben heute optische Aufheller für Polyester mit Lichtechtheiten von 6 bis 7 vorliegen, die im Grunde allen Gebrauchsanforderungen gerecht werden.

**Wieber:** Ich hätte noch eine Frage zum Einbau des optischen Aufhellers in die Polyesterkette. Sie betonten, daß damit das Problem der Glykollüchtigkeit vollständig gelöst sei. Ist es nicht vielmehr so, daß am Anfang der Polykondensation, wenn der Aufheller bereits im Oligomeren eingebaut ist, der Aufheller zusammen mit dem am Anfang der Polykondensation abdestillierenden Oligomeren entfernt wird?

Weiters sagten Sie, daß die eingebauten optischen Aufheller keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Polyesterkette hätten. Stimmt dies auch, wenn der optische Aufheller aliphatische Doppelbindungen enthält? Sie bringen ja mit der Doppelbindung eine Schwächung in die Polyesterkette!

**Rösch:** Zunächst zur letzten Frage: In dem gezeigten Beispiel wurde ein optischer Aufheller mit einer mittelständigen Naphthalin-Gruppe eingesetzt. Bei diesem Produkt trifft das, was Sie befürchten, natürlich nicht zu.

Selbstverständlich ist Ihre Befürchtung richtig, daß ein Teil des optischen Aufhellers in das Oligomere eindringen kann, denn er nimmt vollständig an der Reaktion teil; aber die Verlustanteile liegen in unserem Fall unter 4% der gesamten Einsatzmenge. Diesen Wert konnte man mit nichteinbaufähigen Aufhellern bisher nicht finden.

**Wieber:** Ist es nicht auch denkbar, daß durch den Einbau des optischen Aufhellers eine Änderung der Fasermorphologie bewirkt wird? Oder wird das durch die Höhe der Einsatzkonzentrationen vermieden?

**Rösch:** Die Einsatzkonzentrationen dürften selbstverständlich einen großen Einfluß haben. Bei den in üblichen Mengen eingesetzten Konzentrationen tritt das, was Sie befürchten, jedoch nicht auf. Ich darf darauf hinweisen, daß dieses System in handelsüblichen Polyesterfasern bereits mit gutem Erfolg praktiziert wird.

**Theidel:** Die Chlorbenzolextraktion ist ja ein indirekter Beweis für den Einbau des reaktiven Polyesterweißtoners. Da wir hier im Fasermilieu sind, möchte ich die Frage aufwerfen: Wie steht es mit direkten Beweisen?

**Rösch:** Ich habe aus Zeitgründen auf den direkten Beweis hier verzichtet. Ich werde versuchen, ihn aber ganz kurz zu skizzieren: Man löst eine Faserprobe in einer einprozentigen Lösung von Tetrachloräthan und fällt das Polymere durch Zusatz des gleichen Volumens von Essigester bei 80°C aus. Man filtriert bei dieser Temperatur und kann qualitativ unter der UV-Lampe den reaktiven Aufhellertyp im Polymerrückstand und den konventionell zugesetzten Anteil im Filtrat nachweisen. Sind Sie damit zufrieden?

**Theidel:** Selbstverständlich. Die Frage zielte eher darauf hin, ob Sie im unveränderten Faserverband einen Beweis finden, zum Beispiel durch Bestimmung der Feinstruktur, da Sie ja den Faserverband ändern. Aber prinzipiell würde ich dieser Methode auch zustimmen. Unter den Polyamidweißtönen habe ich eine Formel gesehen — von 4,4'-Diaminostilben —, handelt es sich dabei um die 4,4'-2,2'-Diaminostilbendisulfonsäure?

**Rösch:** Ja, das stimmt.

**Wieber:** In diesem Triazinylring der Formel waren noch freie reaktive Chlorsubstituenten enthalten. Nach unserer Erfahrung ist es unmöglich, einen optischen Aufheller, der ein reaktives Chlor an einem Triazinylring enthält, in Polyamid einzuarbeiten, weil es eine sehr starke Verfärbung des Polyamids ergibt.

Offensichtlich wird nach unseren Erfahrungen — das haben wir auch an verschiedenen Typen optischer Aufheller beobachten können — in der alkalischen Polyamid-schmelze dieses Chlor verseift, sodaß sich dadurch das Polyamid verfärbt; also nicht nur unter Polymerisationsbedingungen; sondern auch in der Schmelze, wenn man es einige Zeit bei einer bestimmten Temperatur hält.

**Rösch:** Uns ist es gelungen. Hier hat der Substituent in X-Stellung — wenn wir davon ausgehen, daß das Chlor in Y-Stellung steht — einen sehr wesentlichen Einfluß, und ich kann Ihnen nur den Rat geben, die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten auszuprobieren.

**Studt:** Wenn Sie den optischen Aufheller auf das Spinnkabel aufbringen, dann haben Sie ja zusätzlich noch eine Spinnpräparation oder eine Avivage auf dem Kabel, die Sie für die spätere Verarbeitung brauchen. Ein Teil des optischen Aufhellers wird sich auch in der Avivage lösen. Diese Avivage wird aber bei der Stückfärbung wieder heruntergewaschen. Auch ist ja die Avivage nicht völlig gleichmäßig aufgebracht. Kommt es dadurch nicht zu

Schwankungen des Auftrags des optischen Aufhellers auf der Faser selbst, da sich ja immer ein bestimmtes Verteilungsgleichgewicht zwischen Faser und Avivage einstellen wird? Oder ist dieser Effekt so klein, daß er vernachlässigbar ist?

**Rösch:** In zur Zeit laufenden Erprobungen setzen wir den optischen Aufheller gemeinsam mit der Avivage, das heißt im Avivagebad als Schlußbehandlung vor der Trocknung, ein, und der Aufheller diffundiert dabei restlos in die Faser, sodaß ein späteres Herauslösen durch die Avivage entfällt. Voraussetzung ist natürlich eine Beständigkeit zwischen der Präparation auf der einen und dem Aufheller auf der anderen Seite.

**Studt:** Muß man dabei gewisse handelsübliche Avivagen ausschließen, oder haben Sie dabei keine Erfahrung?

**Rösch:** Selbstverständlich muß man dem kationischen Charakter des Aufhellers Rechnung tragen und mit nicht-ionogenen oder mit kationischen Präparationen arbeiten, soweit diese geeignet sind und nicht zusätzliche Vergilbungen ergeben.

**Weber:** Aus Ihrem Vortrag ging hervor, daß die Lichtechtheiten für die Aufheller sowohl bei Polyester als auch bei Polyamiden sehr hoch sind. Stimmt das?

**Rösch:** Ja. Bei Polyester liegen die Lichtechtheiten heute zwischen 6 und 7, bei Polyamiden stehen bereits Körper mit Lichtechtheiten zwischen 4 und 5 zur Verfügung.

**Weber:** Das ist nun viel besser als vor Jahren, sodaß man sagen muß, daß Vergilbungen bei Polyamidhemden heute nicht so rasch auftreten würden.

**Rösch:** Nun, dieses Vergilben war ja nicht allein eine Funktion des Textilaufhellers, sondern es spielte auch der Waschmittelaufheller dabei eine Rolle; und hier möchte ich daran erinnern, daß der Waschmittelaufheller für die Polyamide im allgemeinen unter dem Echtheitsniveau liegt, wenn man ihn mit einem Spinn- oder einem Textilaufheller vergleicht.

**Weber:** Die Reparatur der Vergilbung, die als Wechselspiel zwischen den beiden Aufhellern anzusehen ist, war ja bei einmal vergilbten weißen Artikeln immer sehr schwierig zu beheben. Kann man heute sagen, daß dieses Problem durch die höheren Echtheiten bei den Polyamid-aufhellern etwas kleiner geworden ist?

**Rösch:** Ja, das kann man sagen. Es stehen heute Spitzenprodukte für die Textilapplikation zur Verfügung, und in solchen Fällen, wo der Lichtechtheit bei Polyamiden besonders Rechnung getragen wird, würde ich der Textilapplikation vor der Faserapplikation den Vorzug geben, die ein Echtheitsniveau von etwa 5 erreicht.

**Hufschmied:** Sie brachten in einem Beispiel den Einfluß von Titandioxid (Anatasyt und Rutiltyp im Vergleich) zu der erzielbaren Aufhellung. Dabei haben Sie Anatas als günstiger dargestellt. Wie verhält sich dagegen ein nicht-konventioneller Rutiltyp, zum Beispiel Chloridrutil?

**Rösch:** Diese Untersuchungen haben wir nicht durchgeführt. Wenn die Verbindung eine hohe UV-Absorption besitzt, werden jedoch die gleichen Effekte eintreten.

## Probleme der Herstellung und Verarbeitung von bikomponenten Polyacrylnitrilfasern

Dozent Dr. Włodzimierz Wronski und  
Dipl.-Ing. Janusz Płoszajski  
Institut für Kunst- und Synthefasern, Łódź (Polen)

Nach einem allgemeinen Überblick über Bikomponentenfasern werden bikomponente Polyacrylnitrilfasern besprochen, die aus einer Standardpolyacrylnitrillösung und einer modifizierten Spinnlösung auf nassem Weg ersponnen werden. Dafür ist ein eigenes zu diesem Zweck entwickeltes Spindüsenpaket erforderlich. Die erhaltenen Fasern stellen ein Gemenge der verschiedenen Arten bikomponenter Fasern dar.

Zur Beurteilung der Kräuselfähigkeit werden Schrumpfkraft und Schrumpf der Strukturelemente untersucht und mit jenen anderer Fasern verglichen.

Abschließend werden die Einsatzgebiete und die allgemeine Marktlage für bikomponente Fasern erörtert.

After a general survey of bicomponent fibres, bicomponent fibres of polyacrylonitrile are discussed. These fibres are wet-spun from a standard polyacrylonitrile solution and a modified spinning solution. Therefore a spinneret-package especially constructed for this purpose is required. The obtained fibres are a mixture of various types of bicomponent fibres.

To assess the crimpability, the shrinking-force and shrinkage of the structural elements are examined and compared with those of other fibres.

Finally, the article deals with the applications and the general market situation for bicomponent fibres.

Die Nachahmung der Naturmechanismen und der Naturprodukte ist seit langem das Leitmotiv der menschlichen Handlungen. Die Herstellungstechnik der Chemiefasern kann auch von den vorgegebenen Formen der Natur, vom Kokon der Seidenraupe, abgeleitet werden. Ebenso wurde das konsequente Bestreben zur Gewinnung von Fasern, die bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung (Kunstfasern aus Natureiweißstoffen) und ihrer physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Wolle ähnlich waren, zum Antrieb für die Forschung. Bis heute hört man noch, daß in der Wirkerei „die beste Wolle“ die Acrylfasern seien. Dies ist eine gewisse Vereinfachung, denn es bestehen bedeutende Unterschiede, die aus der chemischen Zusammensetzung und aus dem unterschiedlichen Aufbau herrühren, wie beispielsweise in der räumlichen Kräuselung, die die Standardacrylfaser nicht besitzt.

Wir kommen hier zu einem wesentlichen Merkmal, aus dem die Forschung über bikomponente wollähnliche Faserstoffe entsprang. Diesen Forschungsarbeiten gingen vieljährige Untersuchungen über den Aufbau der Wollfaser voraus. Schon 1886 wurde die unterschiedliche Quellung an verschiedenen Seiten der Wollfaser erkannt.

In der weiteren Folge entdeckten zu Beginn der fünfziger Jahre die japanischen Forscher Horio und

Kondo<sup>1</sup> den bikomponenten Aufbau („Seite an Seite“) der Wolle; diese Erkenntnis erklärte die räumliche Kräuselung. Wolle besitzt zwei in Kontakt stehende Komponenten, die sich durch verschiedene chemische Zusammensetzung und durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit auszeichnen<sup>1</sup>. Deshalb haben diese Komponenten im Relaxationszustand unterschiedliche Längen und verleihen der Wollfaser Ähnlichkeit mit einer nicht völlig gewundenen Spiralfeder.

Bei Synthefasern kann die unterschiedliche Länge der beiden Komponenten beispielsweise durch ungleiches Schrumpfvermögen hervorgerufen werden.

Brown und Omian, Fitzgerald und auch andere Forscher untersuchten den Zusammenhang zwischen den Kräuselparametern Häufigkeit bzw. Amplitude und der Geometrie des Faserquerschnitts bzw. dem Anteil der beiden Komponenten und dem Unterschied in ihrer Länge. Die Häufigkeit der Kräuselung ist beispielsweise annähernd der Schrumpfdifferenz der beiden Komponenten proportional und der Quadratwurzel des Titers umgekehrt proportional.

Bei den Syntheseseiden, insbesondere der Polyamidseide, versuchte man über bikomponente Faserstoffe hauptsächlich die mechanische Texturierung durch die chemische zu ersetzen. Der Fortschritt auf dem Gebiet der mechanischen Texturierung, die Erhöhung der Arbeitsgeschwindigkeit durch eine Vereinigung von Verstreckung und Texturierung zu einem Prozeß, siegte jedoch über die chemische Texturierung. Bikomponente Polyamidgarne ersetzen die mechanisch texturierten Garne nicht, sondern haben einen festen Platz und Einsatz in der großen Familie der modifizierten Chemiefasern gefunden.

P. A. Koch<sup>8</sup> gibt folgende Definition der bikomponenten Faserstoffe an: „Bikomponente Faserstoffe sind solche Chemiefasern, die aus zwei fest, aber trennbar miteinander verbundenen Bestandteilen unterschiedlichen chemischen und/oder physikalischen Aufbaues schichtig nebeneinander oder untereinander bzw. in einer Mischung mit inhomogener Verteilung aufgebaut sind.“ Diese Definition als zutreffend anerkennend, werden wir uns dennoch manchmal erlauben, bei der Lösung unserer Probleme ihre Grenzen zu überschreiten.

Die unerläßliche Bedingung der reversiblen Kräuselung ist eine Anisotropie des Fadenquerschnitts infolge der — unter vorgegebenen Bedingungen — Spannungen in senkrechter Richtung zur Faserachse entstehen. Eine Relaxion dieser Spannungen bewirkt das Entstehen der Kräuselung. Eine Anisotropie des Faserquerschnitts kann auf dem Wege verschiedener, sowohl chemischer als auch physikalischer Methoden hervorgerufen werden.

Die Struktur des aus zwei unterschiedlichen Teilen bestehenden Faserquerschnitts wird als bilaterale Struktur bezeichnet. Wolle ist eine typische Faser mit bilateraler Struktur; sie besteht aus sauren und aus basischen Bestandteilen.

Die ersten Fasern mit bilateralem Aufbau waren Viskosefasern mit einer der Wolle ähnlichen Kräuselung. Diese Struktur wird durch entsprechende Spinnbedingungen erreicht (z.B. durch Senkung der Säurekonzentration im Spinnbad). Es wird dann ein unsymmetrischer Querschnitt mit wellenartigen Rändern und

eine Einteilung in zwei Zonen (Mantel/Kern) erreicht. Jeder dieser Teile hat andere Eigenschaften. Wenn der Erspinnungsprozeß unter bestimmten Bedingungen geführt wird, kann im Längsschnitt der Fasern auf der Fläche der beiden Faserhälften das Übergewicht der einen oder der anderen Zone erreicht werden. Wenn eine Faser mit solcher Struktur einer Verstreckung und dann einer Relaxation unterzogen wird, tritt infolge des unterschiedlichen Schrumpfverhaltens der beiden Teile eine spirale räumliche Kräuselung ein.

Versuche, gekräuselte Viskosefasern zu gewinnen, wurden von Sisson und Moorehead<sup>5</sup> unternommen. Sie verwendeten dafür zwei verschiedene Viskosespinnlösungen — ein Prinzip, das in der Herstellung von synthetischen bikomponenten Faserstoffen auch befolgt wird. Die bilaterale Struktur gilt als Bedingung und Merkmal für alle komponenten Faserstoffe. Das Prinzip der Herstellung nach dem Schmelzspinnverfahren von Bi- oder Multikomponentenfaserstoffen beruht auf dem Extrudieren verschiedener Polymerer bei Anwendung einer entsprechenden Spinnvorrichtung auf solche Weise, daß die Polymeren abgetrennte, jedoch miteinander verbundene Zonen mit unterschiedlichen Eigenschaften bilden.

Es muß dabei beachtet werden, daß eine zu große Differenzierung die physikalischen Eigenschaften der beiden Komponenten die bindenden Kräfte verringert, was bis zur Unfähigkeit der Polymeren zur Faserbildung führen kann. Die Bindung beruht meistens auf der physikalischen Adhäsion, und um diese zu erhöhen, wird beispielsweise eine längere Berührungsdauer der geschmolzenen Polymerströme oberhalb der Düsenbohrungen empfohlen.

Die räumliche Selbstkräuselung der Fasern beruht auf unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der beiden Polymeren, zum Beispiel auf dem unterschiedlichen Quellvermögen sowie der unterschiedlichen Kristallisations- und Schrumpffähigkeit. Solche Fasern besitzen latente Spannungen, die im Zustand der freien Schrumpfung die räumliche Kräuselung herbeiführen<sup>3</sup>. Die Kräuselung bikomponenter Faserstoffe vom Typ „Seite an Seite“ erfolgt auf ähnliche Weise wie das Biegen von Bimetallen und hängt von der effektiven Längendifferenz der beiden Komponenten in der geschrumpften Faser sowie von seiner Stärke und von der Geometrie des Querschnitts ab. Andere Faktoren, wie der elastische Modul der beiden Komponenten oder die Steifheit in bezug auf eine Drehung, haben geringere Bedeutung.

Die mechanischen Hemmungen gehören zu den bedeutenderen Faktoren, die ein völliges Ausschumpfen der Faser verhindern, sodaß die Kräuselzahl und der Kräuselungsgrad in der Praxis niedriger liegen als die dafür theoretisch berechneten Werte. Dies wirkt sich vor allem auf den Kräuselungsgrad aus, was eine gewisse Einschränkung des Einsatzes bikomponenter Faserstoffe für hochelastische Artikel bewirkt; Bauschartikel sind jedoch davon ausgeschlossen.

Die Herstellung bikomponenter Faserstoffe bedarf in der Praxis sowohl der Auswahl entsprechender Polymerpaare als auch der Wahl der zweiten Komponente, das heißt der passenden Lösung oder Schmelze.

Für bikomponente Faserstoffe sind folgende Arten von Polymerpaaren möglich:

- dieselben Polymertypen, aber mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad, unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilung u. ä.,
- zwei verschiedene Copolymere, sowie
- verwandte Copolymere.

Kräuselfasern, hergestellt nach dem Schmelzspinnverfahren, können auch durch Modifizierung der Erspinnungsprozesse erhalten werden, zum Beispiel durch Abschrecken und unsymmetrische Abkühlung unter der Spinnöse. Diese Modifizierung ergibt Unterschiede in der Struktur an beiden Seiten der bikomponenten Faserstoffe.

Bei der Herstellung von bikomponenten Acrylfasern werden zumeist zwei Komponenten desselben Polymertyps eingesetzt, beispielsweise zwei verschiedene Copolymere von Acrylnitril, aber mit unterschiedlichem Anteil an Comonomerem, oder die gleichen Spinnlösungen, aber mit unterschiedlicher Konzentration des Polymeren.

Vom Gesichtspunkt der Herstellungstechnik bikomponenter Faserstoffe unterscheiden wir ihren Querschnitt nach folgenden Fasertypen:

- solche mit annähernd rundem Querschnitt — Fasertyp „Seite an Seite“,
- solche mit konzentrischer Materialaufteilung — Fasertyp „Mantel/Kern“,
- solche mit unkonzentrischer Materialaufteilung — Fasertyp „Mantel/Kern“,
- inhomogene bikomponente Faserstoffe, bei denen eine Komponente gleichmäßig in der anderen in Form von Fibrillen aufgeteilt ist — Matrix/Fibrille.

Untersuchungen an bikomponenten Polyamid- und Acrylfasern wurden in Polen vor einigen Jahren aufgenommen. Der Anlaß dazu war der Bedarf eines breiteren Fasersortiments. Obwohl beide Technologien für abgeschlossen angesehen werden, wurde die Produktion von Polyamidgarnen früher aufgenommen. Die Produktion bikomponenter Acrylfasern ist für die Zeit nach 1975 vorgesehen.

Zunächst kurz über die Grundlagen der Herstellungstechnologie der polnischen Acrylfasern „Anilana“. Das Verfahren wurde bei Courtaulds gekauft. Die Copolymerisation wird in der Lösung von Natriumrhodanid geführt. Copolymerkomponenten sind folgende: Acrylnitril, Methylacrylat, Itaconsäure. Azodiisobutylnitril wird als Polymerisationsinitiator, Thiocarbamid-dioxid als reduzierendes Mittel und eine Lösung von NaOH zur Regulierung des pH in der Lösung, um ihn in der erforderlichen Höhe von 5 zu erhalten, zugegeben.

Der Copolymerisationsprozeß wird kontinuierlich geführt. Die Koagulation der Spinnlösung verläuft im Spinnbad, das heißt in 12%iger wäßriger Natriumrhodanidlösung. Nach dem Erspinnen des Faserbandes erfolgt — in geschlossenen Röhren — eine Verstreckung unter Zufuhr frischen Wasserdampfes im Verhältnis von etwa 1 : 8. Nach der Verstreckung folgt das Waschen, das Auftragen der Avivage, das Trocknen in ungespanntem Zustand bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 bis 2%. Bei der Trocknung schrumpft das Faserband um etwa 20%. Dann folgt der Stabilisationsprozeß bei 210°C zwischen zwei heißen Platten, die mechanische Kräuselung, die antistatische Ausrüstung und dann eventuell noch das Schneiden und das Verpacken.

Die Festlegung des Erzeugungsprozesses von bikomponenten Faserstoffen erforderte die Ausarbeitung zweier Elemente, und zwar die

- einer zweiten Spinnlösung und
- die Konstruktion eines entsprechenden Spinnblocks.

Die Ausgangslösung ist — wie schon erwähnt wurde — die Lösung eines Copolymeren aus Acrylnitril mit Methacrylat und Itaconsäure in einer konzentrierten wäßrigen Natriumrhodanidlösung. Als zweite wird eine modifizierte Lösung eingesetzt, die sich von der Ausgangslösung durch einen geringeren Gehalt an CN-Gruppen unterscheidet. Der Gehalt an modifiziertem Polyacrylnitril in bikomponenten Faserstoffen beträgt 30 bis 50 Gew.-% in Abhängigkeit vom gewünschten Kräuselungs- und Schrumpfgrad.

Ein großer Teil der Untersuchungen galt der Herstellungsmethode und dem Verhalten der modifizierten Lösung sowie den Eigenschaften der aus dieser Lösung ersponnenen Fasern.

Die Modifizierung der Standardspinnlösung wird durch alkalische Hydrolyse erzielt. Dazu wird die herkömmliche Spinnlösung „Glanz“ nach der ersten Filtration verwendet. Die Hydrolyse erfolgt bei 95°C während 3 bis 3 1/2 Stunden unter Zugabe von 0,5 Gew.-% NaOH zur Spinnlösung. Das vorher in konzentrierter NaCNS-Lösung gelöste Natriumhydroxid wird dem Reaktionsgemisch zugeführt, um einer Koagulation der Spinnlösung im Moment der Zugabe von Lauge vorzubeugen. Nach Beendigung der Hydrolyse wird der Überschuß an NaOH durch Itaconsäure neutralisiert. Infolge Verseifung eines Teils der im Ausgangspolymeren enthaltenen CN-Gruppen zu COOH-Gruppen, in denen Wasserstoff durch Natrium substituiert wird, ändert sich die chemische Zusammensetzung des Polymeren. In Abhängigkeit von der Zahl der Säuregruppen im Copolymeren steigt die Hydrophilie der Acrylfasern (Abbildung 1).

Die Anzahl der Säuregruppen im Standard-Acrylmischpolymeren vor seiner Modifikation beträgt 0,8 bis 0,9%, danach 2 bis 3%.

Da die in der Hydrolyse entstandenen Verunreinigungen

in das Koagulationsbad (NaCNS-Lösung) eindringen und den Copolymerisationsprozeß ungünstig beeinflussen könnten, wurde eine Reihe diesbezüglicher Untersuchungen ausgeführt, wobei jedoch kein sichtbarer Einfluß festgestellt wurde. Fasern, die ausschließlich aus hydrolysiertes Lösung ersponnen wurden, zeigten eine durch Wassersorption ausgeprägte Hydrophilie von etwa 5 bis 5,5% (die Standardfasern 1,2 bis 1,5%).

Die Zunahme der Wassersorption bis etwa 5,5% bewirkt nur einen geringen Anstieg der Faserquellung. Dagegen bewirkt ihr weiteres Ansteigen infolge Hydrolyse der Spinnlösung bei einer NaOH-Konzentration von über 5% im Verhältnis zur Masse der Lösung einen heftigen Anstieg der Faserquellung (Abbildung 2).

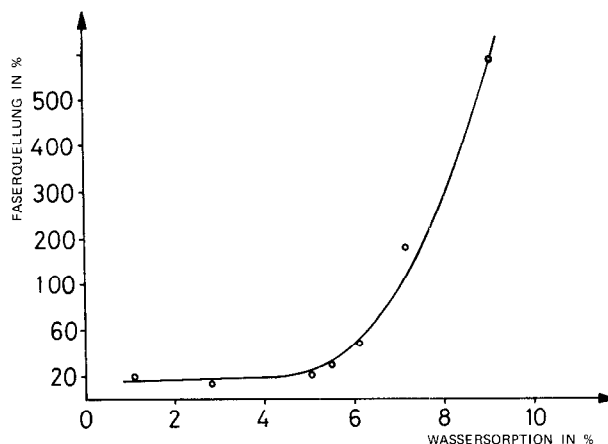


Abb. 2: Faserquellung in Abhängigkeit von der Wassersorption (in %)

Die heftige Quellung der Fasern aus Lösungen mit hohem Hydrolysegrad führt infolge einer beträchtlichen Senkung der Faserfestigkeit zu einem unregelmäßigen Prozeßverlauf bei der Fasererspinnung. Die Erhöhung der Anzahl der Säuregruppen im Polymeren bis zu 3% (dies entspricht einer Wasserdampfsorption von etwa 5,5%) soll als maximale und günstigste angesehen werden. Außerdem zeigen die aus der hydrolysierten Lösung ersponnenen Fasern eine bedeutend höhere thermische Schrumpfung als die herkömmlichen Anilana-Fasern; sie beträgt 10 bis 12%.

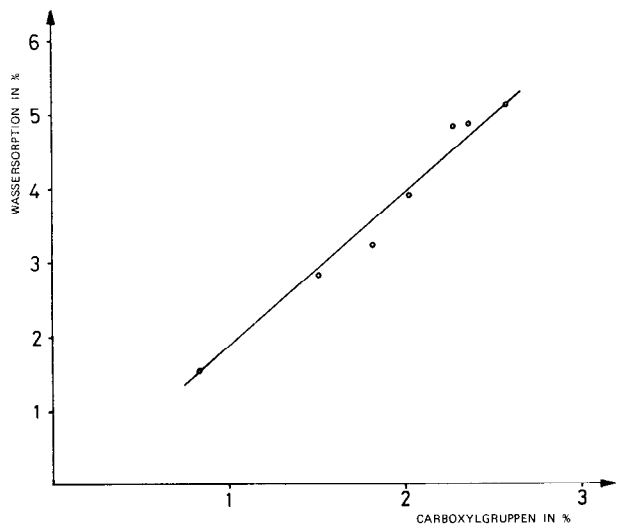


Abb. 1: Wassersorption in Abhängigkeit von der Anzahl der Carboxylgruppen (in %)

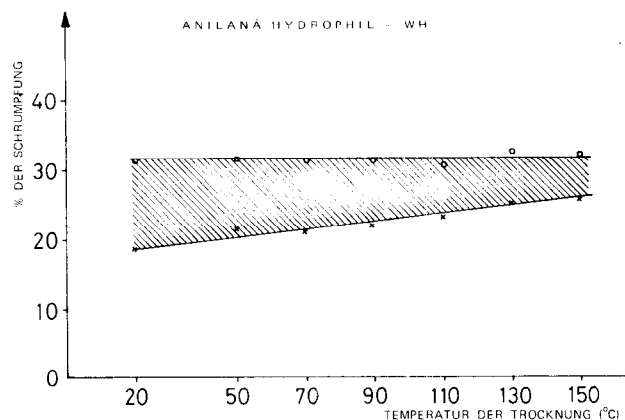


Abb. 3: Abhängigkeit der Schrumpfung von der Temperatur der Trocknung

Es wurde die Schrumpfung in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur unmittelbar nach der Erspinnung im Temperaturbereich von 20 bis 150°C bestimmt. Die Faserschrumpfung wurde in Prozenten aus den Längenänderungen der Faserprobe vor und nach der Trocknung berechnet. Außerdem wurde der Gesamtschrumpf der bei einer bestimmten Temperatur getrockneten Faser bestimmt, indem man die getrockneten Fasern während 15-minütigen Kochens in Wasser schrumpfen läßt und dies prozentuell angibt. Unter denselben Bedingungen wurde der Schrumpf von Anilana-Standardfasern bestimmt (Abbildung 3 und 4).

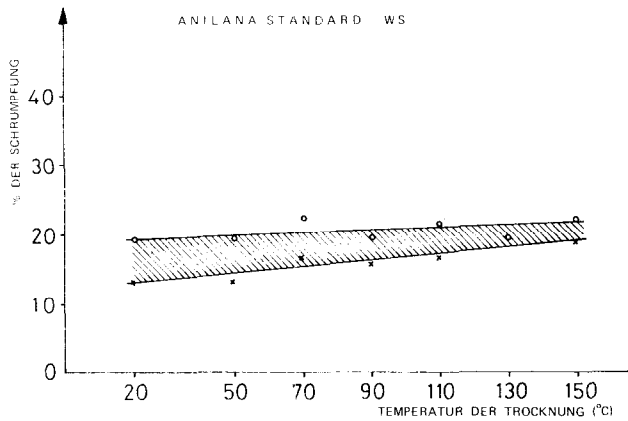


Abb. 4: Abhängigkeit der Schrumpfung von der Temperatur der Trocknung

Der Gesamtschrumpf von Fasern aus modifizierter Lösung ist höher als der von Standardfasern. Das markierte Feld stellt die Restschrumpfung dar, die sich aus der Differenz zwischen der getrockneten Faser und der zusätzlich in siedendem Wasser während 15 Minuten ausgeschrumpften Faser ergibt. Diese Schrumpfdifferenz von Fasern aus üblicher und solchen aus modifizierter Lösung wird bei der Herstellung von bikomponenten Acrylfasern unter Einsatz eines speziellen Mischers ausgenutzt. Vergleichende Eigenschaften werden für Anilana-Standard, bikomponente und hydrophile Fasern hier angegeben.

Die modifizierte Lösung (Lösung B) zur Erspinnung bikomponenter Fasern erfordert, wie Versuche gezeigt haben, keinen so hohen Hydrolysegrad. Die Hydrolyse wird bei einer niedrigeren NaOH-Konzentration, das heißt mit 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, durchgeführt. Man erhält dann etwa 2% Säuregruppen.

Ein besonderes Problem bot die Konstruktion einer Vorrichtung zum inhomogenen Mischen zweier Spinnlösungen A und B. Schwierigkeiten tauchten besonders bei der Herstellung eines Mischers zur Fasererspinnung nach dem Naßspinnverfahren, in welchem Düsen mit 40 000 und mehr Bohrungen eingesetzt waren, auf.

Aus der Patenlliteratur, die über mehr als hundert Lösungen enthält, sind viele Mischer bekannt, die aber hauptsächlich für Trocken- und Schmelzspinnverfahren bestimmt sind. Vorrichtungen, die für das Naßspinnverfahren so konstruiert sind, daß eine Spinnlösung in die andere durch eine perforierte Platte bzw. durch eine Düsenplatte gepreßt wird, bieten keine Möglichkeit, eine große Anzahl Elementarströme zu

erhalten. Vorrichtungen nach dem Prinzip der Vereinigung zweier Lösungen längs einer scharfen Kante, die direkt vor der Düsenbohrung angebracht wird, können in Düsen mit einer großen Zahl von Bohrungen nicht eingesetzt werden. Ein weiterer Typ von Vorrichtungen mit einer Reihe gelochter Platten, die zu einem Paket zusammengefaßt werden, hat wieder den Nachteil, daß sein Einsatz in der Produktion schwierig ist.

Bei unserer Konstruktion ist es gelungen, die Nachteile der anderen zu vermindern oder zu vermeiden. Unsere Vorrichtung ist nicht viel größer als der Düsenblock zur Herstellung von herkömmlichen Acrylnitrilfasern und Düsen mit 40 000 Bohrungen angepaßt; die Lösungsverschiebung erfolgt unter der Düse in einem Abstand von weniger als 30 mm. Bei dieser Konstruktion war es das Ziel, maximale Mengen an bikomponenten Fasern zu erhalten. Die Verteilung der Komponenten A und B in Faserquer- und -längsschnitt hängt von der Verteilung der Komponenten im gemeinsamen Spinnlösungsstrom ab. Die Eigenschaften bikomponenter Acrylnitrilfasern basieren nicht nur auf den unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungen A und B, sondern auch auf der Art, wie sie im Verhältnis zueinander in der Faser verteilt sind.

Die Verteilung der Komponenten A und B gewährt eine Vorrichtung, die eine Verschiebung der Flüssigkeitsströme direkt unter der Spinndüse ermöglicht. In einer Reihe von ausgearbeiteten Konstruktionen wurden die besten Effekte mit einem Ringmischer erzielt (Abbildung 5).

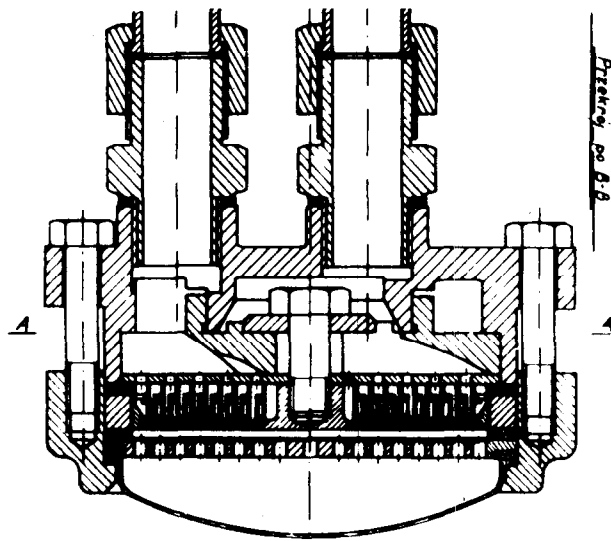


Abb. 5: Mischer zur Herstellung von Bikomponentenfasern

Der Ringmischer besteht aus einem Gehäuse, das auf der Zuflußseite der Lösung mit einem Deckel geschlossen ist. Im Gehäuse befinden sich zwei Kammern, in die die Spinnlösungen I und II getrennt zugeführt werden. Weiters befinden sich darin zwei konzentrisch liegende Ringe, die an einer Verteilungsplatte mittels eines Verbindungselementes befestigt sind. Diese Ringe haben an den Kanten ihrer Ausströmungsseite Schlitze, und über jedem Schlitz befindet sich eine Ausflußmündung, deren Breite gleich der Schlitzbreite ist. Die Abstände zwischen den Aus-

flußmündungen bilden Spalten. Die Lösungen werden aus den Dosierpumpen durch Kerzenfilter der Vorrichtung zugeführt, wobei jede Lösung getrennt zu den Kammern des Behälters und von dort durch die Schlitze der Verteilungsplatte zu den Ringkammern geleitet wird. Die Lösung fließt durch jede dieser Kammern hindurch und teilt sich in zwei Ströme, von denen einer durch die Schlitze des einen Ringes und der andere durch die Schlitze des nächsten Ringes fließt. Auf diese Weise fließen die Ströme beider Lösungen nebeneinander („Seite an Seite“) und werden gleichzeitig durch die Spinndüse durchgepreßt. In Abhängigkeit von der Zahl der eingesetzten Ringe in der Mischvorrichtung werden 2000 bis 10 000 Ströme von A und B in der Lage „Seite an Seite“ erhalten.

Die Konstruktion dieses Mischers ermöglicht das Erspinnen bikomponenter Polyacrylnitrilfasern nach dem Naßspinnverfahren aus zwei Spinnlösungen unterschiedlicher Schrumpffähigkeit, deren Mischungsverhältnis beliebig gewählt werden kann. Zur Optimierung der Technologie wurden Fasern mit verschiedenem Anteil der modifizierten Komponente B — der hochschrumpffertigen Komponente — ersponnen.

Die vom Standpunkt der Kräuselungseffekte günstigsten Ergebnisse wurden bei einem 30%igen Anteil der Komponente B erhalten. Eine Verminderung des modifizierten Anteils senkte die Kräuselungszahl und den Kräuselungsgrad, während eine Vergrößerung bis zu 50 bzw. 60% das Entstehen eines übermäßigen Bausches zur Folge hatte, wodurch die Verarbeitbarkeit der Fasern wegen ihrer übermäßigen Haftfähigkeit erschwert wurde.

Die Erspinnung bikomponenter Fasern wurde analog zu der herkömmlicher Fasern durchgeführt.

Die physikalisch-mechanische Charakteristik der bikomponenten Fasern wird in Tabelle 1 angegeben, in der auch die Eigenschaften der aus einer Standardlösung der Komponente A wie auch aus einer Lösung der modifizierten Komponente B erfaßt sind. Die in dieser Tabelle angeführten Werte beziehen sich auf gekräuselte Fasern, die einer thermischen Behandlung (1—2 Minuten in siedendem Wasser) unterworfen wurden. Die Bestimmung der Zahl der Kräuselungen, des Kräuselungsgrades und der Kräuselungsbeständigkeit ist nach den in der PN 66/P-04758 enthaltenen Verfahren durchgeführt worden.

Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Zahlen hervorgeht, zeichnet sich die aus modifizierten Lösungen erhaltene Faser Anilana besonders durch hohe Schlin-

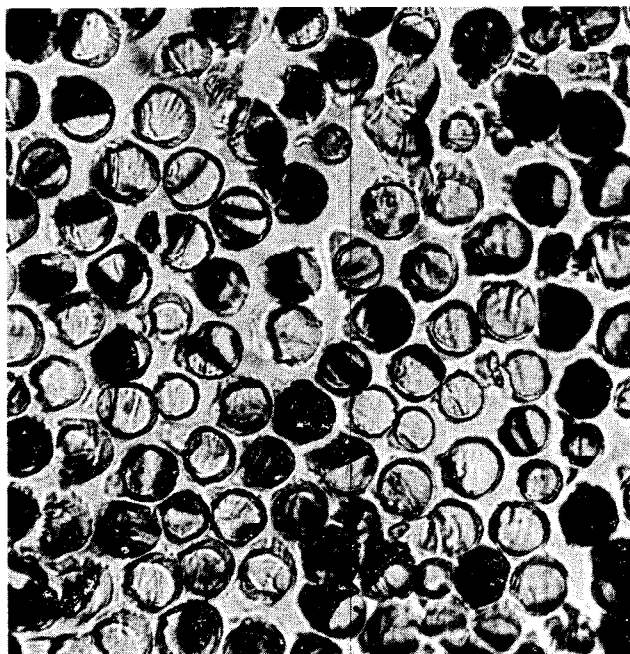


Abb. 6: Faserquerschnitt von Bikomponentenfasern

genfestigkeit und hohe Dehnung aus. Die bikomponente Anilana weist im Vergleich zu ähnlichen anderen Fasern einen deutlich höheren Kräuselungsgrad und eine höhere Kräuselzahl auf.

Um die Verteilung der Komponenten in der Faser zu überprüfen, wurde der Lösung B vor dem Verspinnen geringe Mengen an schwarzem Pigment beigegeben. Die angefärbte Komponente ist im Faserquerschnitt deutlich zu erkennen (Abbildung 6 und 7).

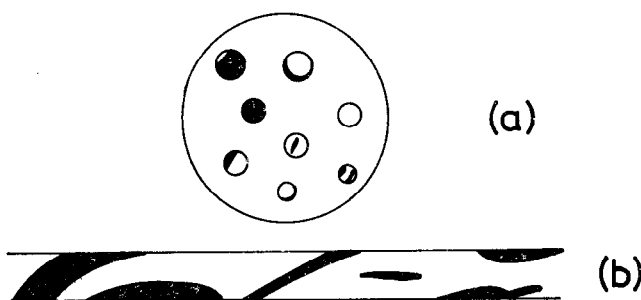


Abb. 7: Schema von Querschnitt (a) und Oberfläche (b) einer Bikomponentenfaser

Tabelle 1: Charakteristik der physikalisch-mechanischen Eigenschaften bikomponenter Fasern

Geprüfter Parameter	Einheit	Anilana			Toraylon	Vonnel	Toraylon	Orlon
		A	B	DS				
1. Feinheit	dtex	3,42	3,22	4,31	6,52	3,32	4,74	3,75
2. Reißkraft im klimat. Zustand	g	11,60	7,87	15,00	28,00	8,14	11,80	7,51
3. Festigkeit im klimat. Zustand	g/tex	33,90	31,90	34,80	42,90	24,70	24,90	20,00
4. Festigkeit im nassen Zustand	g/tex	27,20	24,40	26,90	34,50	19,40	18,50	14,40
5. Schlingenfestigkeit	g/tex	10,20	23,80	13,20	9,82	13,40	9,37	10,20
6. Dehnung im klimat. Zustand	%	38	77	52	37	52	27	36
7. Dehnung im nassen Zustand	%	38	79	52	37	41	29	30
8. Zahl der Kräuselungen	Stück	2,81	1,60	5,40	2,70	3,30	2,80	4,00
9. Kräuselungsgrad	%	12,80	11,50	29,40	26,40	24,40	26,80	18,60
10. Kräuselungsbeständigkeit	%	54,10	65,70	65,80	73,50	60,20	76,20	74



Aus der Analyse des gezeigten Faserquerschnitts und der Analyse der schematisch dargestellten Faseroberfläche geht hervor, daß die erhaltenen Fasern ein Gemenge aus allen dreien der vorher erwähnten bikomponenten Fasertypen bezüglich der Verteilung der Einzelkomponenten sind. Diese ungleichmäßige Verteilung der Komponenten ist die Ursache und erklärt, warum eine so hohe Zahl an Kräuselungen im Vergleich zu anderen, in Tabelle 1 angeführten bikomponenten Fasern erzielt werden kann. Die bikomponente Anilana kann also nicht eindeutig zu einem bestimmten bikomponenten Fasertyp gerechnet werden.

Aus den Spinnlösungen A und B im Verhältnis 70 : 30 erhaltene Fasern weisen nach dem Trocknen bei 80° C noch keine sichtbare Kräuselung auf, wohl aber eine latente. Erst unter dem Einfluß siedenden Wassers oder Wasserdampfes werden Kräuselungen als Ergebnis des uneinheitlichen Schrumpfes hervorgerufen. Die in Abbildung 8 gezeigten, durch thermische Behandlung hervorgerufene Kräuselungen weisen verschiedene Formen auf, was eben durch die zufällige Verteilung der beiden Komponenten verursacht wird.

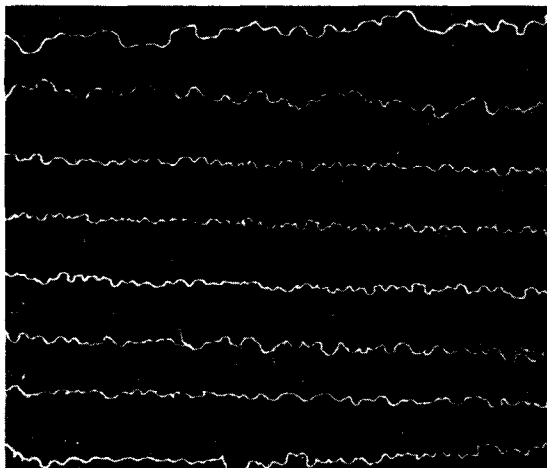


Abb. 8: Kräuselung von Bikomponentenfasern, hervorgerufen durch thermische Behandlung

Mit dem vom Standpunkt der Ausnutzung des Kräuselungseffektes sehr wichtigen Problem der Schrumpfkraft hat sich eine Reihe von Forschern beschäftigt. M. Horio gibt am Beispiel von Polyamidfasern an, daß beide Faserkomponenten dauerhaft miteinander verschweißt sein müssen und daß die Kräuselungskraft so groß sein muß, daß sie die Beständigkeit der Kräuselung und eine bestimmte Anzahl an Kräuselungen gewährleistet. Eine spirale Kräuselung bikomponenter Fasern ist durch die Schrumpfkraften ihrer beiden Komponenten und durch den Unterschied dieser Kräfte bedingt. Die Schrumpfkraft ist vom Verstreckungsgrad der Fasern abhängig und ist umso höher, je größer die Verstreckung ist.

Brand und Backer<sup>15</sup> haben nachgewiesen, daß die Einkräuselungskraft durch die Verteilung der beiden Komponenten in den Fasern und durch ihren Modul, insbesondere durch den Modul der Komponente mit höherer Schrumpffähigkeit, beeinflusst wird. Die Biegefestigkeit (Bildung der Kräuselungen) erhöht sich mit zunehmender Steifheit und ist vor

allem vom Elastizitätsmodul des Polymeren mit niedriger Schrumpffähigkeit abhängig. Wie schon erwähnt wurde, beruht der Kräuselungseffekt hauptsächlich auf dem Unterschied in der Schrumpffähigkeit der beiden Komponenten sowie auf der Schrumpfkraft selbst. Auf den Schrumpf und die Schrumpfkraft hat auch der Verstreckungsgrad während der Fasererzeugung einen wesentlichen Einfluß.

Auf der Suche nach optimalen Eigenschaften wurde eine entsprechende Reihe von Prüfungen durchgeführt. Es wurden Polyacrylnitrilfasern, die aus standardmäßigen oder aus modifizierten Spinnlösungen erhalten wurden, sowie bikomponente Fasern verwendet. Der Verstreckungsgrad der geprüften Fasern umfaßte einen Bereich von 2- bis 12-fach. Die Schrumpfkraft dieser Fasern wurde mit der Schrumpfkraft von Polyacrylnitril- bzw. Polyesterfasern anderer Erzeuger analytisch verglichen. Die Messungen wurden auf einem Kontraktometer der Firma Zwick, Typ 6302, durchgeführt, das es ermöglicht, sowohl die Schrumpfkraft als auch die Größe des Schrumpfes zu bestimmen.

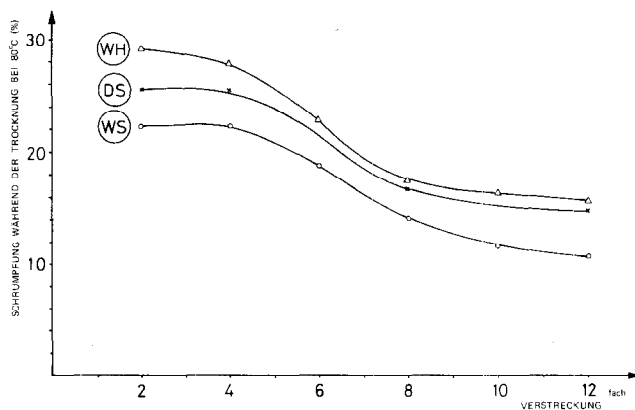


Abb. 9: Schrumpfung der Fasern in Abhängigkeit von der Verstreckung

Der erste Teil der Prüfungen betraf die Änderungen von Schrumpf und Schrumpfkraft der Fasern A, B und DS, die während der Lufttrocknung dieser Fasern bei 80° C eintreten. In den Abbildungen 9 und 10 ist die Änderung der beiden Parameter in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad der geprüften Fasern gezeigt.

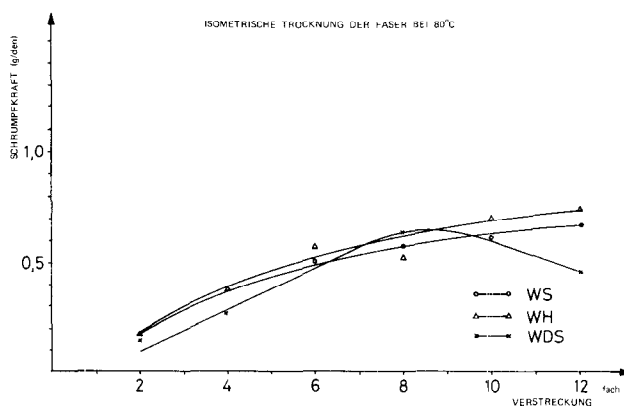


Abb. 10: Schrumpfkraft der Fasern in Abhängigkeit von der Verstreckung

Der Unterschied des Schrumpfes bei 8- bis 10-facher Verstreckung beträgt zwischen Fasern aus der modifizierten Spinnlösung B und aus der standardmäßigen Spinnlösung A etwa 4 bis 5%. Dieser Schrumpfunterchied genügt, um während der thermischen Behandlung der Fasern eine Kräuselung entstehen zu lassen. Die Höhe des Schrumpfes bikomponenter Fasern gleicht annähernd dem durchschnittlichen Schrumpf beider Faserkomponenten.

Die Schrumpfkraft aller drei Fasertypen steigt mit dem Verstreckungsgrad an. Nur bikomponente Fasern zeigen bei einer Verstreckung höher als achtfach ein Absinken der Schrumpfkraft. Diese Erscheinung ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen. Bisherige Ergebnisse haben erwiesen, daß eine achtfache Verstreckung vom Standpunkt der Erreichung einer maximalen Schrumpfkraft als optimal angesehen werden kann.

Weitere Prüfungen betrafen Vergleiche der Schrumpfkraft an verschiedenen Fasern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt worden.

**Tabelle 2: Ergebnisse von Schrumpfkraftmessungen an verschiedenen Fasern**

Faserart	Feinheit	Schrumpfkraft in g/den
<b>PAN-Fasern:</b>		
Anilana A	2,9	0,065
Anilana B	2,5	0,091
Anilana DS	3,3	0,077
Orlon	3,0	0,086
Toraylon	4,5	0,074
Toraylon	6,0	0,053
Vonnel	3,0	0,059
<b>PE-Fasern:</b>		
Trevira	3,0	0,130
Dilana (modifizierte PE-fasern polnischer Erzeugung)	2,6	1,199

Aus der Kinetik der Schrumpfungsänderungen von Fasern, die mit bis auf 120°C erhitzter Luft getrocknet wurden, geht hervor, daß sich diese Kraft nicht während der Erwärmung, sondern bei ihrer Abkühlung auswirkt. Dies trifft auch bei vergleichsweise analysierten Polyesterfasern zu.

Bei Polyacrylnitrilfasern, wie dies schematisch in Abbildung 11 dargestellt worden ist, erfolgt als Auswir-

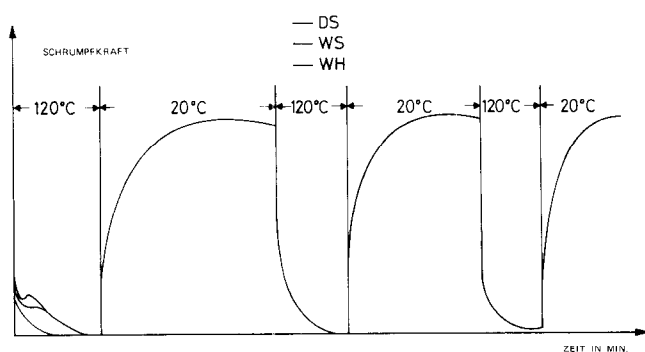


Abb. 11: Verlauf der Schrumpfkraft der Fasern während der Messungen bei 120°C

kung von Relaxationserscheinungen nach einer Überschreitung der Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ) ein Abfallen der inneren Spannungen in den Fasern und eine Verminderung der Schrumpfkraft von der angesetzten Spannung bis auf Null. Bei den durchgeführten Experimenten betrug die Vorspannkraft  $N_w = 0,05$  g/den.

Die aus der modifizierten Spinnlösung erhaltenen Fasern kennzeichnet nicht nur eine höhere Schrumpfkraft, sondern auch eine erhöhte Wasseraffinität, was die Gebrauchseigenschaften der Textilien aus solchen Fasern verbessert. Ergebnisse von Wasseraffinitätsmessungen an Fasern polnischer Herkunft im Vergleich zu solchen fremder Provenienz sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3: Ergebnisse von Wasseraffinitätsmessungen an Fasern polnischer Erzeugung im Vergleich zu solchen an Fasern fremder Provenienz**

Symbol oder Handelsname	Wasseraffinität (in %)
1 Anilana DS	1,43
2 Anilana B	2,75
3 Anilana A	0,78
4 Toraylon	0,75
5 Orlon-Sayelle	1,11

Die Wasseraffinität wurde bei Belassung der vollkommen trockenen Fasern im Normalklima (65% rel. Feuchtigkeit und 20°C) durch den Vergleich der Gewichte bestimmt. Die günstigste textile Verarbeitung von Polyacrylnitrilfasern erfolgt vom technologischen wie vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen auf Reißkonvertern (Turbo-Staplern).

Die Verarbeitung eines Kabels aus bikomponenten Polyacrylnitrilfasern auf Reißkonvertern erfordert nur unbedeutende Änderungen der Technik, das heißt eine Änderung der Verstreckung im beheizten Vorfeld. In Abhängigkeit von der Art des Polymeren der zweiten Komponente und seines Anteils wird einwandfreies Arbeiten des Konverters bei einem Verstreckungsverhältnis im Heizfeld im Bereich von etwa 1:1 bis 1:1,2 erzielt. Bei erhöhter Temperatur schrumpfen die Standard-Polyacrylnitrilfasern; für bikomponente Fasern ist der Schrumpf höher.

Im Verstreckungsheizfeld wirken also auf die Fasern zwei Kräfte:

- a) die Verstreckungskraft im beheizten Streckfeld und
- b) die Schrumpfkraft der Fasern.

Zu hohe Verstreckungen im Heizfeld können das Reißen einzelner Fasern verursachen; dies wirkt sich auf die weitere Arbeit des Konverters störend aus. Bei der versuchsweisen Verarbeitung von bikomponenten Polyacrylnitrilfasern wurde im Heizfeld die Temperatur von 120°C nicht überschritten, da die Polyacrylnitrilfasern bei einer Temperatur über 125°C vergilben.

Eine weitere Änderung, die hinsichtlich der Verarbeitungstechnik des Kabels aus bikomponenten Polyacrylnitrilfasern vorgenommen wurde, war die Senkung der Stauchkammerwirkung auf ein Minimum. Um eine Festigkeitsabnahme der Fasern zu vermeiden, wurde eine solche Kräuselzahl erzielt, die unbedingt für deren Zusammenhaften notwendig war. Das ge-

samte Konverterband wurde einem Schrumpf- und Fixierungsprozeß in einem Autoklaven (Turbo-Setter) unterworfen, in dem gesättigter Dampf bei 115° C mit Vakuum abwechselnd auf das Konverterband einwirkte; diese Operation wurde zweimal wiederholt. Auf diese Weise erhielt man Faserbänder, in denen alle Fasern eine räumliche Kräuselung aufwiesen. Diese Kräuselung war permanent; nach ihrer Auflösung beim Eintauchen der Fasern in Wasser erreichten sie nach dem Trocknen ihre ursprüngliche Form. Nach den Operationen im Autoklaven (Turbo-Setter) wurden die Faserbänder auf einer Reißstrecke (Double Breaker) verarbeitet, um die Fasern mit übermäßiger Länge zu zerreißen. Ihre weitere Verarbeitung erfolgte auf Einrichtungen der Kammgarnspinnerei. Die Bauschigkeit der Garne wurde konform zum polnischen Standard PN mittels eines durch diesen Standard vorgesehenen Apparates bestimmt. Die auf diese Weise bestimmte Bauschigkeit der Anilana-Standardfaser zeigte einen Wert von etwas unter 4.

Aus bikomponenten Fasern wurden Rohgarne mit einer Bauschigkeit in den Grenzen von 5 bis 8,7 in Abhängigkeit von der Art und dem Anteil des beigefügten Polymeren erhalten. Nach wiederholter wasserthermischer Behandlung (beim Siedepunkt) stieg die Bauschigkeit der Garne bis zu Werten von 9 bis 11, wobei ihr Schrumpf 5,5 bis 19% betrug.

Garne und fertige Erzeugnisse aus bikomponenten Polyacrylnitrilfasern können nach den gleichen Verfahren wie standardmäßige Polyacrylnitrilfasern gefärbt werden. Die zweite Komponente dieser bikomponenten Fasern kann eine andere Farbstoffaffinität aufweisen als das grundlegende Polymere. Bei der von uns ausgearbeiteten Technologie wies die zweite Komponente eine etwas höhere Farbstoffaffinität auf.

Wie bekannt, können auch aus standardmäßigen Polyacrylnitrilfasern bauschige Garne hergestellt werden. Es werden dabei auf einem Reißkonverter bereits fertige Fasern teils ungeschrumpft, teils geschrumpft vermischt. Die nach diesem Verfahren erzeugten Garne weisen eine Bauschigkeit von 7,5 bis 9 auf, gemessen nach der gleichen Methode, wie sie für bikomponente Fasern angewendet wurde.

Die Qualität der aus Mischungen von ungeschrumpften Fasern hergestellten Gewirke ist in der ersten Phase nur unbedeutend geringer als die der Gewirke aus bikomponenten Fasern, wobei Gewirke aus Faser-mischungen eine ungenügende Formbeständigkeit nach der Pflege (Wäsche) aufweisen, da sie sich in bedeutendem Maße entlang der Reihen bzw. der Kolonnen ausdehnen.

Die Herstellung bauschiger Garne aus bikomponenten Polyacrylnitrilfasern ergibt den Vorteil, daß der Verspinnungsprozeß auf ein Minimum verkürzt werden kann, ohne die Gleichmäßigkeit der Bauschigkeit zu beeinträchtigen, wogegen beim Verspinnen von Mischungen geschrumpfter mit ungeschrumpften Polyacrylnitrilfasern mindestens sechs Passagen an Doppelnadelstabstrecken notwendig sind, um eine zufriedenstellende Gleichmäßigkeit der Bauschigkeit zu erzielen.

Die ersten Versuchsergebnisse und die ersten Patente bezüglich der Erzeugung von textilen bikomponenten Faserstoffen des Typs „Seite an Seite“ stammen aus der Zeit um das Ende der dreißiger Jahre und wurden

in Deutschland erhalten. Bei Verwendung einer Spinn-düse spezieller Bauart wurden zwei Viskosespinn-lösungen verschiedener Viskosität oder Lösungen von Acetylzellulose und Polyvinylchlorid parallel gesponnen. Diese Forschungsarbeiten führten aber zu keiner praktischen Anwendung, da die Konstruktion des Spinnblocks sehr kompliziert war und nur eine beschränkte Anzahl an faserbildenden Polymeren zur Verfügung standen.

Das Problem der bikomponenten Faserstoffe im weitesten Sinne umfaßt auch Faserstoffe, die durch Zugabe von Eiweißsubstanzen zu Zelluloselösungen erhalten worden sind.

Die erste der in Produktion gegangene bikomponente Synthefaser war Orlon-Sayelle, deren Erzeugung Du Pont 1959 startete. (Die ersten USA-Patente stammen aus dem Jahre 1950.) Orlon-Sayelle wurde anfänglich in der Hauptsache für die Erzeugung von Handstrickgarnen verwendet.

Die Weiterentwicklung dieses Fasertyps ergab ihre weiteren Arten, die immer besser werdende Eigenschaften, wie beispielsweise geringere Pillneigung, aufwiesen, was ihre Einsatzfähigkeit erhöhte. Die Verdienste der beiden schrittmachenden Forschungsstellen, jener in Wolfen, Deutschland, und der bei DuPont in den USA, anerkennend, möchte ich auf die Entwicklungsgeschichte der Produktion bikomponenter Faserstoffe nicht weiter eingehen.

Bikomponente Faserstoffe werden gegenwärtig von einer Reihe von Firmen erzeugt und bilden ein ständiges Sortiment modifizierter Faserstoffe mit speziellen Eigenschaften. Es wird geschätzt, daß in den Jahren 1967 und 1968 je 22 000 bis 25 000 Jahrestonnen an bikomponenten Fasern erzeugt wurden; 1969 etwa 30 000 und 1972 etwa 50 000 bis 55 000 Jahrestonnen. In der Fachliteratur mangelt es an genauen Zahlen bezüglich der Produktion dieser Faserstoffe, die oben angeführte zahlenmäßige Schätzung stützt sich auf Informationen einiger japanischer Firmen und der Firma DuPont sowie auch auf Informationen über das Angebot verschiedener Arten bikomponenter Faserstoffe auf dem Weltmarkt.

Im Verhältnis zur globalen Menge der erzeugten Polyamid- und Polyacrylnitrilfaserstoffe, von denen sich hauptsächlich die bikomponenten Fasern herleiten, betrug der Anteil der letzteren 1967 etwa 1,2% und 1972 unbedeutend mehr — etwa 1,5%. Schätzungsweise beträgt der Anteil der bikomponenten Polyacrylnitrilfasern etwa 2% der gesamten Erzeugung dieser Fasern.

Bikomponentenfasern werden gegenwärtig vor allem in den USA, in Japan und in Großbritannien erzeugt, wobei bikomponente Polyacrylnitrilfasern mengenmäßig überwiegen. Aus den in den Tabellen von P. A. Koch enthaltenen Zusammenstellungen<sup>9</sup> geht hervor, daß gegenwärtig über 30 Handelsmarken bikomponenter Polyacrylnitrilfasern und nahezu 20 auf Polyamid 6- oder 6.6-Basis bekannt sind.

Die wichtigsten Anwendungsbereiche bikomponenter Fasern sind: Polyamidseide — vor allem für Strümpfe und Socken, Strumpfhosen, Damenwäsche, aber auch für Teppichgarne, sowie in Geweben für Damenkleider. Immer breitere Verwendung findet die bikomponente Polyamidseide für Strümpfe und Strumpfhosen. Die Erzeugung monofiler gekräuselter Seide für

Strümpfe auf dem Wege mechanischer Texturierung ist praktisch unmöglich oder nur sehr schwierig. Darüberhinaus ermöglicht die bikomponente Seide jedoch eine vielfache Verminderung des Größensortiments der Strümpfe bei gleichzeitig besserem Anliegen, ohne die Grenzspannungen zu überschreiten. Polyacrylnitril- und Polyesterseiden werden auch als Kordgarn verwendet (Firma Teijin, Japan).

Ein weiterer Verwendungsbereich für Bikomponentenfasern, insbesondere des Typs „Mantel/Kern“, sind aus der Spinnöse geformte Verbundstoffe. Die Verfestigung des Vlieses beruht bei der Erzeugung von Verbundstoffen aus solchen Fasern auf einem Erwärmen der Fasern oberhalb des Schmelzpunktes der äußeren Fläche und unterhalb der Schmelztemperatur des „Kerns“. Es erfolgt ein Anschmelzen des „Mantels“, und an den Stellen, an denen die Fasern sich kreuzen, eine feste Verklebung. Dieses Verfahren ist gegenüber der üblichen Verwendung von Klebstoffen bei weitem günstiger.

Bikomponente Polyacrylnitrilfasern finden im Prinzip die gleiche Verwendung wie normale Fasern; die Erzeugnisse daraus sind aber durch höhere Gebrauchswerte gekennzeichnet. Die wichtigsten Anwendungsbereiche sind: Strickgarne, Plüsch mit hohem Vlies, hochbauschige Gewirke, Jersey, Unterwäsche und Gewebe mit charakteristischen Effekten.

Die Verwendung dipolymerer durchsichtiger Fasern mit einer Mantel/Kernstruktur, bei denen eine Totalreflexion des Lichtes im Innern stattfindet, wenn der Lichtbrechungsindex des Kerns höher ist als der des Mantels, ist bekannt. Die Verwendung solcher Faserstoffe seitens der Technik und der Industrie hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber den durchsichtigen Glasfasern<sup>10</sup>.

Gegenwärtig werden bis 90 % der Gesamtmenge an Polyacrylnitrilfasern für die Erzeugung von Gewirken, Kunstpelzen und Teppichen in der ganzen Welt verbraucht<sup>12</sup>. Eine Analyse der wichtigeren Einsatzgebiete in der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft weist auf folgende Änderungstendenzen hin<sup>6</sup>:

- eine Verminderung des Verbrauchs für gewirkte Oberbekleidung von etwa 56 % im Jahre 1969 bis auf 49 % im Jahre 1975;
- eine Zunahme des Verbrauchs für gewirkte Unterbekleidung von 0,1 bis auf etwa 0,6 %;
- eine Zunahme des Verbrauchs für gewebte und ungewebte Teppiche von 7,4 bis auf 11,5 %;
- eine Zunahme des Verbrauchs für Dekorstoffe (Vorhänge, Möbelstoffe, Tischtücher) von etwa 14 bis auf etwa 17 %;
- eine Verminderung des Verbrauchs für Anzuggewebe von etwa 3,3 bis auf 2,3 %.

Welche Aussichten hat die Weiterentwicklung der bikomponenten Faserstoffe?

Ein gewisses Hindernis für ihre rasche Entwicklung — insbesondere die der Stapelfasern — ist ihr zu hoher Preis. Die Tendenz zeigt Tabelle 4.

Aus diesen übrigens nur von einem Erzeuger veröffentlichten Angaben können jedoch keine allzuweitgehenden Schlußfolgerungen gezogen werden. Wenn angenommen wird, daß jedes Jahr neue Markenartikel bikomponenter Faserstoffe erscheinen werden und daß noch nicht alle Möglichkeiten ihrer Verwen-

**Tabelle 4: Vergleich der Preisunterschiede in \$/lbs nach DuPont<sup>13</sup>**

Jahr	Typ	Preis (\$ lbs)	Typ	Preis (\$ lbs)	Preis-verhältnis
<b>Polyamidseide:</b>					
1966	Standard	1.18	bikomponent	1.50	1 : 1.27
1966	Standard	1.02	bikomponent	1.16	1 : 1.14
1973	Standard	0.76	bikomponent	0.97	1 : 1.27
<b>PAN-Fasern:</b>					
1966	280 Standard	2.74	880 Cantreec	11.00	1 : 4.00
1973	280 Standard	2.74	881 Cantreec	8.50	1 : 3.10

dung ausgeschöpft worden sind, so ist auch eine weitere, wenn auch angemessene Entwicklung der Produktion von Bikomponentenfasern vorzusehen. Eine Gegebenheit für eine weitere rasche Entwicklung von bikomponenten Polyacrylnitrilfasern dürfte voraussichtlich die wesentliche Erhöhung der Wollpreise sein.

#### Literatur:

- <sup>1)</sup> F. Fourne; *Chemiefasern* Heft 5, S. 353—359 (1968)
- <sup>2)</sup> *Mod. Text.*, Heft 10, 64 (1972)
- <sup>3)</sup> P. Buskies, H. Kern; *Faserforsch. Textiltech.* **21**, 435—441 (1970)
- <sup>4)</sup> M. Horio, T. Kondo; *Text. Res. J.* **23**, 373 (1953)
- <sup>5)</sup> W. A. Sisson, F. F. Moorehead; *Text. Res. J.* **23**, 52 (1953)
- <sup>6)</sup> D. Ruta; *Chemiefasern* **22**, 1085—1088 (1972)
- <sup>7)</sup> W. E. Fitzgerald, J. P. Knudsen; *Text. Res. J.* **37**, 447—453 (1967)
- <sup>8)</sup> P. A. Koch; *Textilind.* **72**, 253—256 (1970)
- <sup>9)</sup> P. A. Koch; *Textilveredelung* **7**, 570—638 (1972)
- <sup>10)</sup> H. Kern, A. Konkin; *Khim. Volokna* **3**, 1—7 (1967)
- <sup>11)</sup> J. Cypryk; *Przegl. włók.* **26**, 359—364 (1972)
- <sup>12)</sup> T. L. Bakumienko, M. A. Jewsjukowa, W. S. Jewsjukow; *Khim. Volokna* **1**, 57—58 (1973)
- <sup>13)</sup> *Mod. Text. Mag.*; **12**, 61 (1960); **1**, 121 (1964); **7**, 59 (1969); **1**, 87 (1973)
- <sup>14)</sup> M. Horio; *Text. Praxis* **26**, 35—40 (1971)
- <sup>15)</sup> R. H. Brand, S. Backer; *Text. Res. J.* **32**, 39—49 (1962)

#### Diskussion

**Studt:** Sie haben sehr ausführlich über die Herstellung bikomponenter Polyacrylnitrilfasern berichtet. Mir ist nicht ganz klar geworden, ob Sie diese bikomponenten Fasern nur nach dem Naßspinnverfahren hergestellt haben oder auch nach dem Trockenspinnverfahren.

**Wronski:** Wir haben die Bikomponentenfasern nur nach dem Courtaulds-Verfahren naßgesponnen.

**Studt:** Trockenspinnen ist also nicht versucht worden?

**Wronski:** Der Mischer, den ich hier gezeigt habe, kann auch für andere Technologien, das heißt für andere Lösungsmittel, beispielsweise für Dimethylformamid, eingesetzt werden. Der Mischer war nicht für das Trockenspinnen gedacht und eingesetzt. Der chemische Verfahrensteil ist allerdings nur dem Rhodanidverfahren angepaßt.

**Studt:** Die Düsen, die man für das Bikomponentenspinnen braucht, sind ja alle viel komplizierter als die Düsen, die man für das normale Spinnen benötigt. Ergeben sich daraus Probleme bei der Reinigung? Ich könnte mir vorstellen, daß die sehr feinen Kanäle bei der Reinigung auch beschädigt werden könnten. Haben Sie dabei Probleme gehabt?

**Wronski:** Eigentlich hat es keine Schwierigkeiten gegeben. Allerdings war die Produktion nur in Pilotanlagen durchgeführt worden. Ich vermute, daß dies bei der großtechnischen Produktion kein wesentliches Problem sein dürfte.

**Studt:** Sie haben als Verstreckungsverhältnis 1:3 bis 1:12 angegeben. Haben Sie dabei einfach oder zweifach verstreckt? Wurde es in einem Zuge durchgeführt oder mit Nachverstreckung?

**Wronski:** Hier handelt es sich nur um eine einfache Verstreckung.

**Studt:** Wo sehen Sie nun bedeutende Vorteile der Bikomponentenfasern gegenüber den normalgekräuselten Fasern? Die mechanische Kräuselung des Polyacrylnitrilfadens ist ja auch sehr beständig, sie ist nur zackig, während nach Ihrem Prozeß eine schraubenförmige Kräuselung erhalten werden kann. Gibt es Vorteile bei der Verspinnung, die man zahlenmäßig ausdrücken kann, bzw. gibt es Unterschiede im Volumen des Fertigproduktes, die man auch bestimmen kann?

**Wronski:** Im allgemeinen bringen Fertigprodukte aus diesem Material größeren Tragekomfort. In der Wirkerei sind diese Fasern der Wolle ähnlicher. Auch der Griff und der Bausch sind ganz wesentlich verbessert. Außerdem haben wir Prüfungen der Formbeständigkeit beim Waschen durchgeführt; so konnten wir nach 20 Wäschen bei den aus Bikomponentenfasern hergestellten Fertigprodukten weder eine Längen- noch eine Breitenänderung feststellen. Bei normalen Hochbauschgeweben wurde allerdings eine Änderung beobachtet.

**Studt:** Wäre dies nicht auch eine Methode, um Endlospolyacrylnitrilfasern zu texturieren? Haben Sie versucht, kontinuierliches texturiertes Polyacrylnitrilgarn herzustellen?

**Wronski:** Bikomponente Fasern ergäben durchaus eine Möglichkeit, auch texturierte Polyacrylnitrilseiden herzustellen. Heute wird Polyacrylnitrilseide nur bis etwa 1% auf dem Markt eingesetzt. Hier könnte eine Möglichkeit eröffnet werden, mehr davon anzubieten. Es müßten allerdings noch die ökonomischen Aspekte berücksichtigt werden, denn man müßte besonders darauf abzielen, größere Spinneschwindigkeiten zu erreichen.

**Valk:** Hinter Ihren beiden letzten Bemerkungen konnte man die etwas provokatorische Frage vermuten, ob ein-

mal überhaupt nicht mehr texturiert werden wird, oder wäre es möglich, das alles im Herstellungsprozeß zu machen?

**Wronski:** Aus verschiedenen Gründen dürfte man dies nicht erwarten.

**Haertl:** Sie haben in Ihren Dias einige Handelsnamen von anderen Fasern erwähnt. Waren das Bikomponentenfaser-typen dieser Herstellerfirma, oder waren das normale Fasern?

**Wronski:** Dies waren alles Bikomponentenfasern.

**Haertl:** Bei einigen Typen von Bikomponentenfasern, beispielsweise bei Orlon, wird die Kräuselung bei der Trocknung ausgelöst, während bei anderen Bikomponententypen das schon beim Färben ausgelöst wird. Wie sieht das bei Ihrer Type aus?

**Wronski:** Für Versuchszwecke wurde die Kräuselung bei unseren Fasern in kochendem Wasser und in trockener Luft von 120°C hervorgerufen. Das ist allerdings in unserem Fall nur von dem Bedarf der Versuche abhängig gewesen.

**Haertl:** Die Auslösung der Kräuselung nach dem Färben durch Heißluft und ein Nichtschrumpfen bei der Färbung zu erhalten, hat für Handstrickgarne sehr große Vorteile, weil Deformationen, die beim Färben entstehen, durch die Kräuselung beim anschließenden Trocknen wieder aufgehoben werden. Darum habe ich diese Frage gestellt.

**Süling:** Wie haben Sie die Carboxylgruppen bestimmt, und ist es auszuschließen, daß Carbonamid und Carboxylgruppen gemischt im Polymeren enthalten gewesen sind?

**Wronski:** Im Grunde genommen haben Sie recht. Ich habe die diesbezügliche Bestimmungsmethode mit, und ich schlage vor, dann im Anschluß an die Diskussion diese näher zu besprechen.

**Anonym:** Wird die Kräuselung bei Ihnen im Kabel oder an der Faser ausgelöst?

**Wronski:** Eigentlich größtenteils im Kabel.

**Anonym:** Dann gab es ein Mißverständnis, denn ich ging davon aus, daß Sie beim Herstellungsprozeß auch gleich die Kräuselung auslösen, oder geschieht das erst beim Verarbeiter?

**Wronski:** Alle Versuche, die Kräuselung mit trockener Luft auszulösen, sind mehr theoretischer Art, um den ganzen Vorgang besser verstehen zu können. Das Prinzip ist, daß die Kräuselung in siedendem Wasser ausgelöst wird, also praktisch bei der Färberei. Die Kräuselung kann ebenso beim Chemiefaserhersteller wie beim -verarbeiter vorgenommen werden — in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet der Fasern und von der Herstellungsmethode.

## Modifizierte Zellulosefasern mit Ionenaustauschereigenschaften

Dozent M. A. Tjuganova, M. O. Lischevskaja und Professor Dr. Z. A. Rogovin  
Moskauer Textilinstitut, Moskau

Mit Hilfe der Pfropfcopolymerisation werden Zellulose-Ionenaustauschermaterialien, die anionen-, kationenaustauschende oder komplexbildende Eigenschaften aufweisen, erhalten.

Die wichtigsten Vorteile von ionenaustauschenden Zellulosefasern werden in Zusammenhang mit Ionenaustauscherharzen aufgezeigt.

Viele der sich im Gebrauch befindlichen Zellulosefasern werden in der Sowjetunion für Forschungs- und industrielle Zwecke genutzt.

By means of graft copolymerisation ion-exchanging cellulose material, which have anion-, kation-exchanging or complex-forming properties, were obtained.

The main advantages of ion-exchanging cellulose fibres are shown in comparison with ion-exchanging resins.

Many of the obtained ion-exchanging cellulose fibres are used for research-, production- and industrial purposes in the Soviet Union.

In den letzten Jahren erfuhr die Ausarbeitung von Methoden zur Modifikation bereits existierender chemischer Fasern neben den Forschungen auf dem Gebiet der Synthese neuer Typen faserbildender Polymerer eine weitere Entwicklung. Die systematische Erforschung neuer Methoden zur chemischen Umwandlung und zur Modifikation der Eigenschaften von Zellulosefasern wurde in jahrelanger Arbeit von unserem Forschungslaboratorium im Moskauer Textilinstitut durchgeführt. Über die Ziele dieser Untersuchungen und über einige Arbeitsergebnisse wurden bereits auf vorangegangenen Symposien in Dornbirn im Namen des Leiters dieser Arbeiten, Professor Z. A. Rogovin, Vorträge gehalten.

Durch die chemische Modifikation der Zellulose wurden nicht nur Materialien mit bakteriziden oder mit flammfesten Eigenschaften erhalten, sondern auch Zellulosefasern mit Ionenaustauschereigenschaften. Alle diese Materialien gelangten in letzter Zeit in mehr oder weniger großem Umfang zu praktischer Bedeutung; insbesondere werden modifizierte Viskosefasern mit Ionenaustauschereigenschaften in einer Reihe von Industriezweigen eingesetzt.

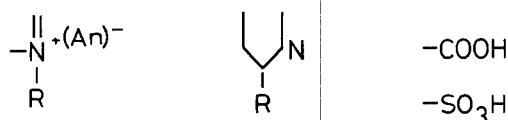
Derzeit beginnt die Ionenaustauschertechnologie bereits eine führende Rolle unter den Verfahren, die zur Reinigung von Industrielösungen und -abwässern, zur Gewinnung kleiner Mengen wertvoller Komponenten sowie zum Schutz von Wasserreservoirien vor Verunreinigungen dienen sollen, einzunehmen. Neben der Schaffung und Vervollkommnung von Ionenaustauscherharzen werden Methoden für die Synthese eines neuen Typs von Ionenaustauschermaterialien (Fasern, Gewebe und Non-wovens) aus einem billigen und zugänglichen Rohstoff, nämlich aus Zellulose, untersucht.

Es ist nötig darauf hinzuweisen, daß die modifizierten Zellulosematerialien mit Ionenaustauschereigenschaften wegen des allmählich verlaufenden Abbaus der Zellulose in sauren Medien nicht eingesetzt werden können. Unter diesen Bedingungen ist der Einsatz von Ionenaustauscherfasern auf der Basis synthetischer Fasern, insbesondere von Polyacrylnitrilfasern, als Ionenaustauschermaterial erforderlich. Entsprechende Untersuchungen auf diesem Gebiet werden gegenwärtig in der UdSSR durchgeführt.

Die Herstellung ionenaustauschender Zellulosematerialien ist auf Grund folgender Ursachen von großem Interesse:

1. Dadurch, daß man zellulose Ionenaustauscher in verschiedener Form (z. B. als Fasern, Gewebe, Vliese, Pulver) erhalten kann, hat man die Möglichkeit, die apparative Ausstattung des Prozesses zu erweitern und den Ionenaustausch kontinuierlich zu führen.
2. Faserförmige Ionenaustauscher besitzen eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als granuliert und gestatten daher wesentlich höhere Austauschgeschwindigkeiten.
3. Die höhere Hydrophilie modifizierter Zellulosematerialien bewirkt eine Beschleunigung der Diffusionsprozesse.
4. Zellulose Ionenaustauscher sind gegen die Einwirkung erhöhter Temperaturen (100—140°C) beständig, sodaß dadurch die Auswahl der möglichen Desorptionsmethoden erweitert wird.

Gegenwärtig werden im Forschungslaboratorium des Moskauer Textilinstituts Methoden für die Synthese von praktisch sehr verschiedenen Typen modifizierter Zelluloseaustauscher (z. B. von schwachen und starken Anionenaustauschern, von starken und schwachen Kationenaustauschern sowie von Materialien mit elektronenaustauschenden und komplexbildenden Eigenschaften) entwickelt, die folgende ionogenen Gruppen



sowie auch eine Reihe anderer funktioneller Gruppen enthalten.

Für die Synthese von Zellulosematerialien, die Ionenaustauschereigenschaften besitzen, wurde die Pfropfcopolymerisation der Zellulose mit verschiedenen Monomeren, die ionogene Gruppen enthalten, angewendet. Die Methode der Pfropfcopolymerisation weist folgende Vorteile gegenüber anderen Methoden der chemischen Modifikation auf:

1. Sie kann in der Regel unter milden Bedingungen (Wassermedium, keine hohen Temperaturen) bei Verwendung leicht zugänglicher Reagentien durchgeführt werden.
2. Die Synthese der Pfropfcopolymeren der Zellulose kann auf Einrichtungen erfolgen, die in den Textilfabriken oder Chemiefaserkombinaten bereits vorhanden sind, was die Einführung dieser Methode in die Produktion bedeutend erleichtert.
3. Das Ausgangszellulosematerial kann zur Synthese der Pfropfcopolymeren in Form von Fasern oder Geweben eingesetzt werden. Von den verschiedenen

Typen dieser Materialien erregen das Pffropfcopolymerer der Zellulose mit Salzen des Poly-2-methyl-5-vinyl-pyridins (mit den Eigenschaften eines starken Anionenaustauschers) und das Pffropfcopolymerer der Zellulose mit Polymethacrylsäure (mit den Eigenschaften eines schwachen Kationenaustauschers) das größte Interesse.

Die Synthese dieser Materialien kann nach praktisch beliebigen Methoden der Pffropfcopolymerisation erfolgen, es muß jedoch dabei bedacht werden, daß die Prozeßführung einfach sein soll, daß das erhaltene Material eine hohe Austauschkapazität besitzen muß und daß es zu keiner Homopolymerbildung kommen soll.

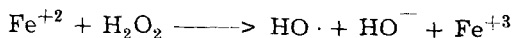
**Anionenaustauscher-Zellulosematerialien**

Modifizierte Zellulosematerialien mit den Eigenschaften starker Anionenaustauscher wurden auf der Grundlage von Pffropfcopolymeren der Zellulose mit quartären Salzen des Polymethylvinylpyridins synthetisiert. Diese Produkte können mit Hilfe zweier Verfahren erhalten werden:

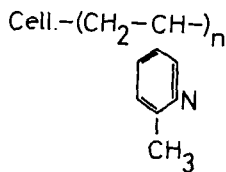
- a) durch Alkylierung der Pffropfcopolymeren der Zellulose mit Polymethylvinylpyridin und
- b) durch Pffropfung der Zellulose mit dem quartären Salz des Polymethylvinylpyridins.

**Die Synthese von Pffropfcopolymeren der Zellulose mit quartären Salzen des Polymethylvinylpyridins durch Alkylierung des Pffropfcopolymeren der Zellulose**

Wie der Versuchsbetrieb auf der Pilotanlage zeigte, ist es auch unter Industriebedingungen am zweckmäßigsten, für die Gewinnung dieser Materialien die Methode der Kettenübertragung vom Radikal des Initiators des Redoxsystems auszunützen:

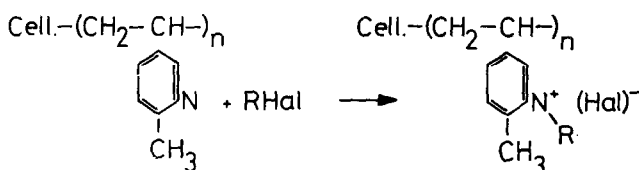


Als Ausgangszellulosematerial wurden Viskosestapel-fasern oder Baumwollfasern eingesetzt. Das erhaltene Pffropfcopolymerer der Zellulose mit Polymethylvinylpyridin besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base und weist folgende Zusammensetzung auf:

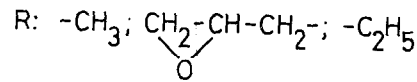


Dieses Material besitzt die Eigenschaften eines schwachen Anionenaustauschers. Seine Austauschkapazität beträgt 3,0 bis 3,5 mval/g.

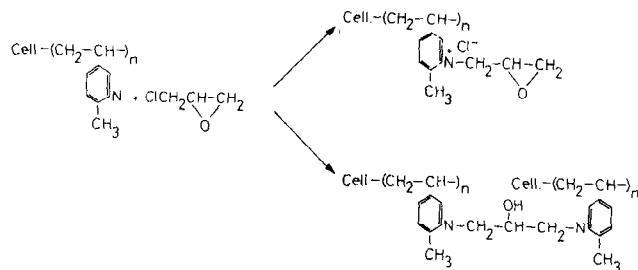
Um ein Material mit stark basischen Eigenschaften zu erhalten, erfolgte die Alkylierung der Pffropfcopolymeren der Zellulose mit Polymethylvinylpyridin unter Verwendung verschiedener Alkylierungsreagentien. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



wobei



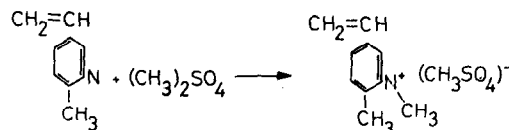
bedeutet. Wie die Betriebserfahrungen unseres Laboratoriums zeigten, ist es für praktische Belange am zweckmäßigsten, Epichlorhydrin zur Alkylierung zu verwenden. Die Alkylierungsreaktion kann nach zweierlei Schemata verlaufen:



Modifizierte Zellulosematerialien mit den Eigenschaften starker Anionenaustauscher werden gegenwärtig in der UdSSR unter Versuchsbedingungen hergestellt.

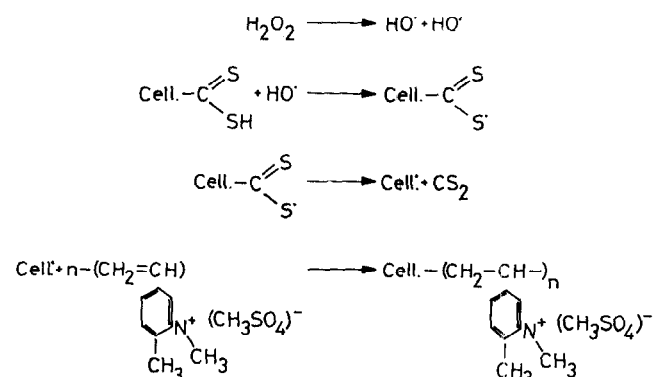
**Die Synthese des Zellulosepffropfcopolymeren mit dem quartären Salz des Polymethylvinylpyridins durch direkte Pffropfung des quartären Salzes des Polymethylvinylpyridins auf das Zellulosepolymere**

Als Ausgangsmonomeres verwendet man in diesem Fall das quartäre Salz des 2-Methyl-5-vinylpyridins (MVP), das durch Behandlung des MVP mit Dimethylsulfat erhalten wird:



Das Vorhandensein von stark basischen Gruppen im Monomeren erschwert die Pffropfcopolymerisation und gibt bei Verwendung der oben genannten Initiierungsmethode keine Möglichkeit, Produkte mit einer hohen Austauschkapazität zu erhalten. Deshalb wurde für die Initiierung der Pffropfcopolymerisation bei der Erzeugung von Pffropfcopolymeren der Zellulose mit quartären Salzen des Polymethylvinylpyridins das Redoxsystem ausgenutzt, bei dem das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Rolle des Oxydationsmittels spielt und das Zellulosexanthogenat als Reduktionsmittel dient.

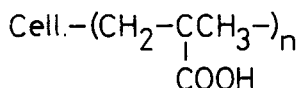
Diese Reaktion der Pffropfcopolymerisation verläuft nach folgendem Schema:



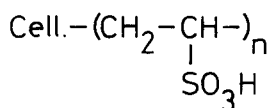
Die Austauschkapazität der erhaltenen Ionenaustauscherzellulosematerialien betrug 1,0 bis 1,5 mval/g. Zweifellos kann die Ionenaustauschkapazität dieser Materialien noch erhöht werden.

**Zellulosematerialien mit Kationenaustauschereigenschaften**

Solche Materialien erhält man durch die Synthese gepfropfter Copolymerer von Zellulose mit Polymethacrylsäure (schwache Kationenaustauscher):



und mit Polyvinylsulfonsäure (starke Kationenaustauscher):



Zur Initiierung der Pfropfcopolymerisation der Zellulose mit Methacryl- und Vinylsulfonsäure wurde die gleiche Methode der Initiierung angewandt wie im Falle der Pfropfung mit dem quartären Salz. Die Austauschkapazität der schwachen Kationenaustauscher (der Pfropfcopolymeren der Zellulose mit Polymethacrylsäure) beträgt 2,5 bis 5,0 mval/g. Die Austauschkapazität der starken Kationenaustauscher beträgt 1,0 bis 1,5 mval/g. Nötigenfalls kann die Austauschkapazität der starken Kationenaustauscher erhöht werden.

Außer den genannten Typen von Ionenaustauscherfasern wurden auch noch solche erhalten, die andere Typen von Ionenaustauschergruppen enthalten und elektronenaustauschende und komplexbildende Eigenschaften besitzen. Die Mehrzahl der genannten Typen von Ionenaustauscherfasern wurden bei großtechnischen Versuchen und unter Betriebsbedingungen bereits in verschiedenen Industriezweigen ausgenutzt.

**Die Anwendung von Ionenaustauscherfasern**

Wie unsere Arbeitserfahrungen zeigen, kann man alle Ionenaustauscherfasern in

- Ionenaustauscherfasern zur einmaligen Verwendung und in
- Ionenaustauscherfasern zur mehrmaligen Verwendung

einteilen. Der Einsatz einmal verwendbarer Ionenaustauscherfasern ist in all jenen Fällen zweckmäßig, wo Metallionen aufgefangen werden sollen, die selbst ein Vielfaches des Austauschermaterials kosten. Der einmalige Einsatz dieser Fasern wird dadurch bedingt, daß die Desorption der Metalle den technologischen Prozeß erschwert und daß die Verbrennung der Fasern unter Rückgewinnung des reinen Metalls einfacher, effektiver und wirtschaftlicher ist. Fasern mit einmaliger Verwendbarkeit wurden von uns zur Gewinnung von Gold-, Silber- und Quecksilberionen aus verbrauchten Lösungen und Abwässern eingesetzt.

Mehrfach verwendbare Ionenaustauscherfasern wurden bis heute zur Reinigung von Zuckersirupen bzw. von Lösungen gelbildender Stoffe und zur Gewinnung

von reinem Wasser für medizinische Zwecke erfolgreich eingesetzt. Es steht außer Zweifel, daß die Anwendungsgebiete dieser Fasern noch erweitert werden können. Nachstehend werden einige Beispiele für den Einsatz derartiger Fasern in verschiedenen Industriezweigen angeführt.

**Ionenaustauscherfasern mit einmaliger Verwendbarkeit**

*1. Der Einsatz von Ionenaustauscherfasern zur Entfernung von Quecksilber aus Abwässern*

Bekanntlich ist die Entfernung von Quecksilber aus Abwässern ein globales Problem, das in der ganzen Welt eine immer größere Bedeutung erlangt. Es existiert eine Reihe von Verfahren zur Beseitigung löslicher Quecksilberverbindungen aus quecksilberhaltigen Lösungen und Abwässern. Am weitesten ist in der Industrie die Quecksilberabscheidung in Form schwerlöslichen Sulfids verbreitet. Die Notwendigkeit einer sehr genauen Dosierung von Natriumsulfid und die Bildung von feindispersen kolloidalem Quecksilbersulfid, das sich nur allmählich absetzt und sich schlecht verdichtet, erschwerte jedoch die Durchsetzung dieser Reinigungsmethode in der Industrie auf breiter Basis bis heute.

Gegenwärtig wird noch keine der bekannten Typen von Ionenaustauscherharzen für die Beseitigung von Quecksilber aus Abwässern eingesetzt, weil damit offensichtlich keine vollständige Reinigung erzielt werden kann, die den strengen sanitären Normen gerecht würde.

Im Laboratorium des MTI wurde ein spezieller Typ einer Ionenaustauscherzellulosefaser entwickelt, die sogenannte Mtilon-T, die eine hohe Austauschkapazität besitzt und die ein selektives Sorbens für Quecksilberionen ist. Die Mtilon-T-Faser besteht aus modifiziertem Zellulosematerial, das elektronenaustauscher- und komplexbildende Eigenschaften besitzt. Die Austauschkapazität von Materialien, die unter Laboratoriumsbedingungen erhalten wurden, beträgt 5 bis 7 mval/g, und die für solche aus einer industriellen Produktion liegen bei 3,5 bis 4 mval/g, was einem Auffangen von bis zu 50 Prozent Quecksilber, bezogen auf die Fasermasse, entspricht.

Um prinzipiell eine Verwendbarkeit von Mtilon-T für den Quecksilberentzug zu erreichen, wurden Versuche mit Quecksilber(I)-chlorid-, -nitrat-, -acetat- und Quecksilber(II)-chloridlösungen durchgeführt. Die genannten Salze dissoziieren in wäßrigen Lösungen verschieden stark, weshalb sie in den untersuchten Lösungen sowohl in Form von Ionen als auch in Form von nichtdissoziierten Molekülen vorliegen. Bei der Sorption mit Mtilon-T werden sowohl die Quecksilberionen als auch die nichtdissoziierten Moleküle der Quecksilbersalze gebunden.

In praktisch allen Fällen gelang es, aus verdünnten Lösungen einen vollständigen Entzug der Quecksilberionen zu erzielen. Der Restgehalt überstieg nicht den in der UdSSR zulässigen Grenzwert der Quecksilberkonzentration und betrug 0,005 mg/l. Die Bindung der Quecksilberionen mittels modifizierten Fasern erfolgt in einem breiten pH-Bereich von 1 bis 11 und hängt nur wenig vom Vorhandensein anorganischer Salze ab. Äußerst unerwünscht ist die Anwesenheit von Oxydationsmitteln, insbesondere von aktivem Chlor, dessen



Gehalt 20 mg/l nicht übersteigen darf. Die erzielten Ergebnisse wurden anhand der Reinigung von in verschiedenen Industriezweigen anfallenden Abwässern überprüft.

Abwässer unterschiedlicher Zusammensetzung, die Quecksilberionen enthalten, enthalten diese in metallischer Form als wasserunlösliche Salze sowie in Form von Ionen. Darüberhinaus sind diese Abwässer mechanisch verschmutzt. Deshalb muß das Wasser vor dem Ionenaustausch einer Vorbehandlung unterzogen werden, das heißt, es müssen die mechanischen Verunreinigungen durch Filtrieren oder Klären entfernt und das metallische Quecksilber in Ionenform übergeführt werden (Chlorieren mit anschließender Entfernung des überschüssigen Chlors).

Auf diese Weise vorbehandelte Abwässer filtriert man über in Reihe geschaltete Kolonnen, die mit Mtilon-T gefüllt sind. Die von uns entwickelte Methode zur Reinigung quecksilberhaltiger Abwässer wurde im Pilot-Maßstab überprüft und wird bereits in einigen technischen Betrieben angewendet. Diese versuchsbetriebmäßige Überprüfung dieser Fasern als Abfangmittel von Quecksilber erfolgt gegenwärtig auch schon in einer Anzahl anderer Betriebe, insbesondere in Fabriken zur Herstellung von Natronlauge, mittels Kochsalzelektrolyse.

Nach dem Erreichen der Sättigungsgrenze wird die quecksilberhaltige Faser getrocknet und verbrannt. Dabei wird Quecksilber in reiner Form erhalten.

## 2. Die Gewinnung von Platinmetallen

Die Ionenaustauscherfaser Mtilon-T besitzt außer der Selektivität gegenüber Quecksilberionen auch noch die Fähigkeit, Ionen der Platinmetalle aus deren Chlorid- bzw. Sulfatlösungen selektiv aufzunehmen.

In Hüttenkombinaten für die Verarbeitung von Buntmetallerzen fallen große Mengen von Industrielösungen an, die neben den Buntmetallen (Ni, Co, Cu usw.) auch unbedeutende Mengen an Edelmetallen enthalten, deren Gewinnung aus diesen Lösungen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Von uns durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß die Filtration der genannten Lösungen über mit der Faser Mtilon-T angefüllte Kolonnen eine vollständige Gewinnung dieser Edelmetalle ermöglicht.

Je nach den Prozeßbedingungen kann man nicht nur die Gewinnung, sondern auch die Trennung der einzelnen Metalle erzielen. So erfolgt die Gewinnung von Palladium (Pd) und Platin (Pt) aus Chloridlösungen bei normaler Temperatur, während für die Gewinnung der Begleitelemente Iridium (Ir), Rhodium (Rh), Ruthenium (Ru) eine höhere Temperatur (90 bis 95° C) erforderlich ist.

Buntmetalle und Eisen, die in Mengen, die in der Lösung das Tausendfache der Platinmetalle ausmachen, bleiben darin vollständig gelöst. Nur Kupfer wird in unbedeutenden Mengen (2—5% vom Gesamtkupfergehalt der Lösung) aufgerangen.

Die Beständigkeit der Sulfatkomplexe der Edelmetalle ist wesentlich größer als die Beständigkeit ihrer Chloridkomplexe. Deshalb gelingt die Gewinnung von Metallen der Platingruppe aus industriellen Sulfatlösungen nur unter äußerst harten Bedingungen, wie beispielsweise bei Einführung von Cl-Ionen in die Lösung und Erwärmung auf 120° C. Die Regenerierung

des Metalls erfolgt durch Verbrennen der Faser bei einer Temperatur von 650 bis 700° C, wobei Konzentrate erhalten werden, die 95 bis 98% Platinmetalle enthalten.

Diese Methode kann auch zur Analyse von Mikrogramm-Mengen der Platinmetalle in einer Lösung angewendet werden. Die Analyse der Platinmetalle gehört bis heute zu den schwierigsten analytischen Aufgaben. Obwohl dafür eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen wurde, sind diese jedoch in der Regel nicht genügend spezifisch. Besonders schwierig ist die Analyse von Produkten, die nur unbedeutende Salzmengen enthalten (sulfidische Kupfer-Nickelerze und deren Verarbeitungsprodukte). Deshalb ist bei der Bestimmung der Platinmetalle die Durchführung einer selektiven Vorkonzentrierung derselben erforderlich.

Die Mehrzahl der für die selektive Gewinnung der Platinmetalle vorgeschlagenen Methoden des Ionenaustausches und der Extraktion wurde nur für reine Lösungen oder für Gemische entwickelt, die nicht mehr als zwei Elemente enthalten. Diese Methoden können daher nicht zur Analyse von Industrieprodukten bei Verwendung der Faser Mtilon-T herangezogen werden. Durch Abändern der Bestimmungsbedingungen kann man eine getrennte Ermittlung des Gehalts an Pt, Pd, Ru und Ir erzielen.

Diese Methode wurde bereits in großen Hüttenbetrieben der UdSSR praktisch verwertet und erbrachte eine bedeutende Verkürzung der Analysendauer und eine Einsparung an Arbeitskräften.

## 3. Die Goldrückgewinnung aus verbrauchten, beim Vergolden verwendeten Elektrolyten, sowie aus Wäschereiabwässern

In unserem Laboratorium wurde die Ionenaustauscherfaser ZM-A2 synthetisiert, die mit Erfolg zur Gewinnung von Gold und anderen Edelmetallen aus Lösungen eingesetzt wird.

In jüngster Zeit erlangt die Rückgewinnung von Gold aus verbrauchten Elektrolytlösungen und aus Wäschereiabwässern in Zusammenhang mit dem im Ansteigen begriffenen Vergolden in Betrieben der Halbleiterindustrie sowie in den Uhrmacher- und Juwelenbetrieben zunehmende Bedeutung.

Bis jetzt erfolgte die Goldregenerierung in erster Linie nach dreierlei Methoden:

- durch Eindampfen,
- durch Zementierung mit Zink oder Aluminium oder
- durch elektrochemische Abscheidung.

Diese Methoden sind jedoch sehr langwierig, erfordern einen großen Arbeitsaufwand und gewährleisten keine vollständige Goldgewinnung aus der Lösung (bei Anwendung von Cyanidlösungen handelt es sich um toxische Verbindungen).

Für die Goldgewinnung aus Lösungen können Anionenaustauscherharze, wie AB-17, AH-18, Amberlit IR-A u. a., eingesetzt werden. Ihre Kapazität ist jedoch nicht groß, sie sind ungenügend selektiv und werden gegenwärtig für die Goldregenerierung aus verbrauchten Elektrolytlösungen fast nicht mehr eingesetzt.

Durch den Einsatz der Faser ZM-A2 für die Goldgewinnung können Goldionen diesen Lösungen quantitativ entzogen werden. Die durchgeführten Versuche

zeigten, daß mit diesem Verfahren nach einer zusätzlichen Reinigung ein Metall erhalten werden kann, das 99,99 % Gold enthält. Die Goldmenge, die mit dieser Faser aufgefangen werden kann, beträgt 20 bis 25 % des Fasergewichts.

Für die Goldregenerierung wurde eine versuchsbetriebsmäßige Überprüfung der Methode mit der Faser ZM-A2 in einer Anzahl von Betrieben der Halbleiterindustrie sowie in der Juwelen- und Uhrenindustrie durchgeführt. Gegenwärtig kommt dieses Verfahren bereits unter Produktionsbedingungen in einer ganzen Reihe von Betrieben der genannten Industriezweige zur Anwendung.

Unter Betriebsbedingungen setzt sich die Methode der Goldrückgewinnung aus Lösungen mittels der genannten Ionenaustauscherfasern aus drei aufeinanderfolgenden Operationen zusammen, und zwar:

- a) aus der Filtration der goldhaltigen Lösung durch die Kolonne, die mit der Ionenaustauscherfaser gefüllt ist. Die Filtration erfolgt bis zum „Durchbruch“, das heißt bis zu dem Augenblick, bei dem der erste Lösungstropfen im Filtrat anfällt, der eine Mikromenge Gold enthält. Die gefilterte Lösung selbst enthält auch nicht die geringste Goldmenge mehr;
- b) aus Trocknung und Verbrennung der Faser mit dem sorbierten Gold. Die Verbrennung erfolgt in Gas- oder Elektroöfen bei 600 bis 900° C. Nach der Verbrennung verbleibt eine dichte, schwammige Masse, die, je nach Reinheit des Elektrolyten, 50 bis 95 % Gold enthält.
- c) Zur Herstellung von reinem Gold muß diese Masse einer Reinigungsschmelze mit Borax unterworfen werden.

#### 4. Die Gewinnung von Silber aus Fixierbädern sowie aus Abwässern von Filmkopieranstalten

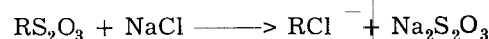
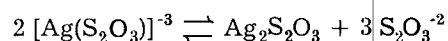
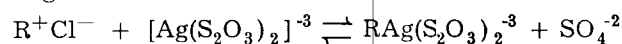
In Filmkopieranstalten und anderen photographischen Betrieben fallen Abwässer an, die unterschiedliche Mengen Silber (von 1 bis 300 mg/l) enthalten. Das Vorhandensein einer derartigen Menge Silberionen verunreinigt die Vorfluter und macht eine biologische Wasserreinigung unmöglich. Deshalb ist die Silberrückgewinnung aus diesen Abwässern eine vordringliche Aufgabe. Zumeist befindet sich das Silber darin in Form eines komplexen Anions  $[Ag(S_2O_3)]$ . Seine Gewinnung durch Elektrolyse oder durch Ausfällen ist infolge seiner geringen Konzentration in diesen Abwässern mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Bekannt geworden sind Arbeiten zur Gewinnung von Silberionen aus verbrauchten Lösungen und Abwässern durch Anwendung von Ionenaustauscherharzen. Diese Harze fanden jedoch bis jetzt in der Industrie noch keine breite Anwendung. Zum Abfangen des Silbers wurde der gleiche Fasertyp eingesetzt wie bei der Goldgewinnung.

Die Sorption des Silbers durch Anionenmaterialien wird von Sekundärprozessen begleitet, das heißt durch die Reduktion des sorbierten, komplett gebundenen Silbers bis zum Metall, das nicht an die funktionellen Gruppen des Austauschers gebunden ist.

Die Ionenaustauscherfasern können immer wieder, ohne einen speziellen Desorptionsprozeß zu durchlaufen, neue Silbermengen binden, das heißt nach dem „Akkumulationsprinzip“ wirken.

Die ablaufenden chemischen Reaktionen können durch folgendes Schema beschrieben werden:



Die Faser kann bis zu dem Zeitpunkt eingesetzt werden, bei dem die „akkumulierte“ Silbermenge eine bestimmte Grenze nicht überschreitet (50 % der Faser-masse). Eine Weiterbenützung der Faser zum Abfangen des Silbers ist praktisch unzweckmäßig, weil das mikrodisperse Silber die Oberfläche der Faser überzieht und ihre Austauschkapazität erniedrigt.

Nach Beendigung der Sorption wird die Faser getrocknet und unter Ausscheidung von reinem Silber auf die gleiche Weise, wie dies bei der Goldgewinnung erfolgte, verbrannt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit einer praktisch vollständigen Rückgewinnung des komplexen Silberions aus Industrieabwässern bzw. Industrielösungen.

#### **Ionenaustauscherfasern mit mehrmaliger Verwendbarkeit**

Wie bereits oben ausgeführt wurde, sollen die Ionenaustauscherfasern wie auch die synthetischen Harze zumeist mehrmals eingesetzt werden. Nur dann ist in vielen Industriezweigen die Verwendung der Ionenaustauscherfasern ausreichend effektiv und ökonomisch gerechtfertigt. Bis heute haben wir Untersuchungen im Versuchs- und Betriebsmaßstab durchgeführt, bei denen Ionenaustauscherfasern in zwei oder drei Industriezweigen mehrmals verwendet wurden.

Es steht außer Zweifel, daß sich die Anwendungsgebiete dieser Fasern laufend erweitern werden. Nachfolgend werden einige Kurzberichte über Ergebnisse des Einsatzes solcher Fasern für verschiedene Zwecke gebracht.

##### 1. Entfärbung von Raffineriesirupen

Bekanntlich muß bei der Herstellung einer Raffinade der Zuckersirup einer sorgfältigen Entfärbung unterworfen werden. Zu diesem Zweck wird der Zuckersirup bei erhöhter Temperatur durch eine Aktivkohleschicht filtriert. Dieses Verfahren ist nicht genügend wirksam, sodaß sich in letzter Zeit eine Tendenz zur Anwendung von synthetischen Anionenaustauschern für die Reinigung des Zuckersirups abgezeichnet hat.

Wie die Betriebserfahrung einer Anzahl von Zuckerraffinerien in der UdSSR zeigt, gewährleistet die Anwendung von Ionenaustauscherharzen eine wirksame Entfernung von Farbstoffen aus dem Sirup. Die ungenügende mechanische Festigkeit der Harze und deren Agglomeration rufen jedoch während des Filtrationsprozesses eine Reihe von Schwierigkeiten in der Produktion hervor.

Wir haben ein Anionenaustauscherzellulosematerial synthetisiert, das sich gut zum Entfärben eignet. Dieses Material wurde in Form eines aus einer modifizierten Viskosestapelfaser erhaltenen feinkörnigen Pulvers (Abmessungen 6 bis 8  $\mu$ ) eingesetzt. Die Entfärbung des Sirups erfolgte auf Anschwemmfiltern mit angeschwemmtem Austauscherpulver (Stellar- und Fundafilter).

Die Versuchsergebnisse des betriebsmäßigen Einsatzes zellulosischer Anionenaustauscher bei der Sirupentfärbung brachte eine Reihe von Vorzügen solcher Ionenaustauscher zutage. Die Wesentlichsten von ihnen sind:

- a) eine bedeutend höhere Filtrationsgeschwindigkeit, die um das 2- bis 2,5fache über jener der Austauscherharze liegt.
- b) Das Ausbleiben des Zusammenbackens des Materials macht die Reinigung von Sirupen möglich, die eine höhere Zuckermenge (70 bis 72% anstelle von 60 bis 66%) enthalten, was das Eindampfen des Sirups vereinfacht und die Effektivität der Produktion erhöht. Offensichtlich wird im weiteren der Einsatz dieses Typs von Ionenaustauschermaterialien zur Reinigung von Zuckersirupen eine breite Anwendung erfahren.

2. Reinigung von Lösungen gelbildender Stoffe (Agar und Agaroid)

Die gelbildenden Stoffe Agar und Agaroid erhält man durch Extraktion von Meeresalgen. Zusammen mit dem Agaroid gehen bedeutende Mengen an Farb- und Eiweißstoffen in Lösung, wodurch die Verwendung des Agaroids erschwert wird. Derzeit erfolgt die Reinigung von Agaroidlösungen (die Entfärbung und das Herausziehen der Eiweißstoffe) mit Hilfe feinkörniger Aktivkohle.

Diese Methode schafft natürlich schwierige Arbeitsbedingungen, denn oft gelangen feinste Kohleteilchen in das fertige Produkt und verschlechtern dessen Qualität. Versuche hierzu Ionenaustauscherharze zu verwenden, lieferten bei der betriebsmäßigen Überprüfung keine positiven Ergebnisse.

Wegen der niedrigen Gelbildungstemperatur der Agaroidlösungen (20°C) kommt es zu einem Überziehen der Harzkörnchen mit einer Haut, und der Ionenaustauscher bricht ab. Bei Verwendung von Ionenaustauscherzellulosefasern erfolgt die Reinigung der Agaroidlösungen durch aufeinanderfolgendes Vermischen derselben mit Anionenaustauscherfasern (Bindung der Farbstoffe) und mit Kationenaustauscherfasern (Herausziehen der Eiweißstoffe). Das auf diese Weise gereinigte Agaroid wird getrocknet und in der Süßwarenindustrie verwendet. Nach entsprechender Regenerierung werden die Ionenaustauscherfasern von neuem für die Reinigung von Lösungen benutzt.

Wie die Erfahrungen in der Praxis zeigten, können die Ionenaustauscherfasern bis zu 50 Prozeßzyklen der Sorption und Regeneration aushalten.

3. Die Herstellung von „reinem“ Wasser für Medizin und Pharmakologie

Zur Herstellung von reinem Wasser wurden Ionenaustauscherzellulosefasern verwendet, die Eigenschaften schwacher und starker Kationenaustauscher besitzen. Bekanntlich enthält Wasserleitungswasser verschiedene Salze (Na<sup>+</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; K<sup>+</sup>; Ca<sup>++</sup>; Fe<sup>++</sup>; Zn<sup>++</sup>; Pb<sup>++</sup>), deren Konzentration zwischen 50 bis 100 mg/l schwankt. Eine einmalige Destillation, die gewöhnlich zur Herstellung von reinem Wasser angewandt wird, gewährleistet nicht die vollständige Entfernung aller Salze. Deshalb begann man in letzter Zeit, für die Reinigung des Wassers (H-Kationenaustauscherenthärtung) Ionenaustauscherharze verschiedener Marken einzusetzen.

Die Reinigung des Wassers mit Ionenaustauscherfasern wurde in Kolonnen auf Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb oder auf Elektrodialysatoren durchgeführt. Ein wesentlicher Vorteil bei der Anwendung von Ionenaustauscherzellulosefasern besteht in der hohen Ionenaustauschgeschwindigkeit.

Vergleichende Untersuchungen der Sorptionskinetik der Ionen von Ca<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> mit der Kationenfaser ZM-KI und dem Ionenaustauscherharz KU-2 zeigten, daß bei Verwendung der Ionenaustauscherfaser die Geschwindigkeit des Sorptionsprozesses 20- bis 30mal höher ist als die des Prozesses bei Verwendung von Ionenaustauscherharz. Die Ergebnisse der Untersuchung der Sorptionskinetik sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben.

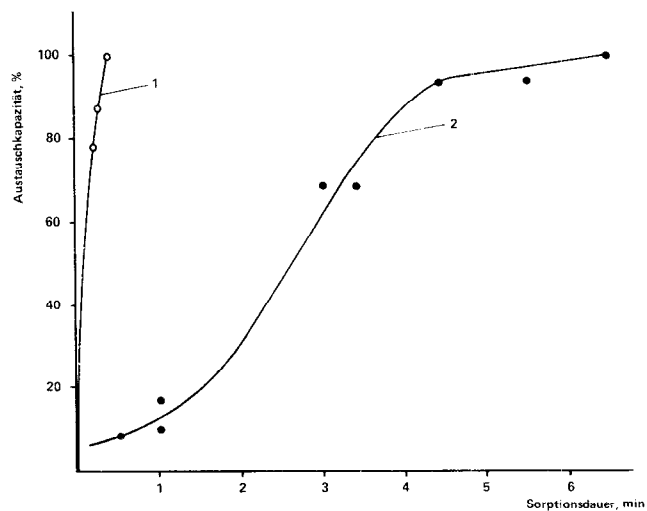


Abb. 1: Sorption von Ca<sup>++</sup>-Ionen, 1 = ZM-KI-Faser; 2 = KU-2-Harz

Eine vollständige Sättigung der Fasern wird nach 10 Sekunden erreicht, während sie beim Ionenaustauscherharz erst nach 300 Sekunden eintritt. Mit Ionenaustauscherfasern gereinigtes Wasser enthält praktisch keine Kationen und kann in medizinischen Apparaten sowie auch für andere Zwecke verwendet werden.

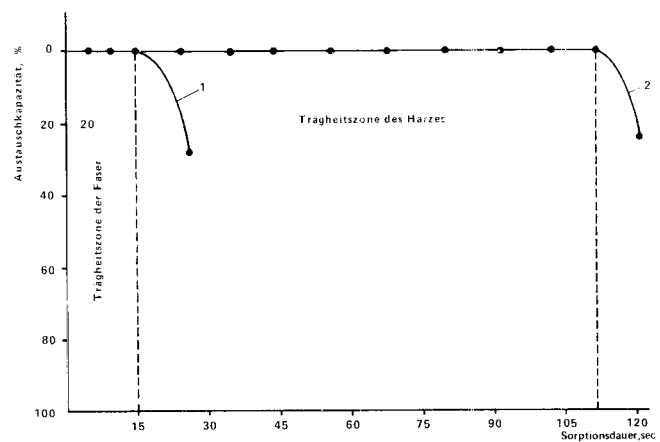


Abb. 2: Sorption von Fe<sup>++</sup>-Ionen, 1 = ZM-KI-Faser; 2 = KU-2-Harz

### Apparitmäßige Gestaltung des Ionenaustauschprozesses beim Einsatz modifizierter Zellulosefasern

Die angeführten Daten eröffnen eine Perspektive für eine breitere Anwendung von Ionenaustauscherfasern in verschiedenen Zweigen der Volkswirtschaft.

Es ist jedoch nötig, darauf hinzuweisen, daß im augenblicklichen Entwicklungsstadium die Anwendung von Ionenaustauscherfasern nur für solche Industrieobjekte empfohlen werden kann, bei denen die zu reinigenden Lösungsmengen nicht mehr als 50 bis 100 m<sup>3</sup> pro 24 Stunden betragen. In solchen Fällen führt man den Ionenaustauschprozeß auf Standardkolonnen oder — im Falle zäher Flüssigkeiten — auf Anschwemmfilteranlagen durch.

In solchen Industriezweigen, in denen die Abwasser- oder Industrielösungsmengen Hunderte und Tausende Kubikmeter je 24 Stunden betragen, ist die Verwendung dieser Apparate sowie die Durchführung des Ionenaustausches in der Schwemmschicht aus folgenden Gründen nicht möglich:

- a) Ein Mangel bei der Durchführung des Ionenaustausches in Kolonnen großen Durchmessers ist der ungleichmäßige Verlauf des Ionenaustausches, was sich aus der Unmöglichkeit einer gleichmäßigen Füllung der Kolonne mit Fasern ergibt. Darüberhinaus wird die Faserschicht beim Filtrationsprozeß wesentlich verdichtet, die Fasern ballen sich zusammen und die Leistung der Kolonnen verringert sich ständig.
- b) Der Wasserreinigungsprozeß, der in einer Filtration der Lösungen durch eine Anschwemmungsschicht aus Ionenaustauscherpulver besteht, weist die angeführten Mängel nicht auf. Der Einsatz von Anschwemmfiltern ist jedoch in den meisten Fällen nicht effektiv, das heißt, die verhältnismäßig dünne Austauscherschicht gewährleistet nicht immer die erforderliche Kontaktzeit zwischen Lösung und Austauscher.

Die Durchführung des Ionenaustauschprozesses in der Wirbelschicht (pseudoverflüssigten Schicht) ist bei Verwendung von Ionenaustauscherfasern auf Grund der spezifischen Faserform gleichfalls schwierig. Gegenwärtig wird von uns die Möglichkeit des Einsatzes von nichtgewebten Materialien aus Ionenaustauscherfasern anstelle der Fasern geprüft. Dies gestattet die Durchführung von progressiveren und rationelleren Ionenaustauschprozessen.

Die Entwicklung von neuen Apparatetypen, die für die Durchführung des Ionenaustauschprozesses bei Verwendung von Ionenaustauscherfasern, -pulvern oder nichtgewebten Materialien eingesetzt werden können, ist eine der vordringlichsten Aufgaben. Die erfolgreiche Lösung dieser Aufgabe sichert eine breite industrielle Anwendung von Ionenaustauscherzellulosematerialien.

### Diskussion

**Albrecht:** Gerade in einer Zeit, in der man sich sehr viel mit Umweltschutzfragen beschäftigen muß, dürften die vorangegangenen Ausführungen von ganz großer Bedeutung sein. Die Eliminierung von Quecksilber aus dem Abwasser dürfte heute ein echtes Problem sein. Wenn wir hören, daß sich hier Lösungsmöglichkeiten anbahnen, dann müssen wir dem Institut von Herrn Professor Rogowin dazu nur herzlich gratulieren.

**Knopp:** Sie sagten, daß Sie zwei Arten von Ionenaustauschern aus Zellulose hergestellt haben, nämlich eine regenerierbare und eine nichtregenerierbare. Wie haben Sie das Problem gelöst, bei der Regenerierung die Hydrolyse zu vermeiden?

**Tjuganova:** Wir schlagen vor, diese regenerierbaren Ionenaustauscher nur dann zu verwenden, wenn keine aggressiven Medien, wie Destruktions- oder Oxydationsmedien, vorliegen.

**Knopp:** Das ist für den eigentlichen Konzentrierungsprozeß sehr wesentlich. Wenn Sie regenerieren wollen, müssen Sie doch die basischen Gruppen nachher wieder frei machen!

**Tjuganova:** Wir verwenden zur Regeneration verdünnte Lösungen von Salzen oder Säuren, und es ist uns dadurch möglich, die Regeneration bis zu 50mal zu wiederholen.

**Albrecht:** Sie haben uns erzählt, daß der faserige Ionenaustauscher eine sehr große spezifische Oberfläche besitzt. Nun wissen wir aber, daß man bei Verwendung von Harzaustauschern nahezu beliebig große Oberflächen herstellen kann. Dies dürfte bei der faserigen Ionenaustauscherart aber nicht möglich sein. Wie kommen Sie zu der Behauptung, daß Sie bei Fasern eine so große Oberfläche, verglichen mit den Harzen, haben oder einstellen können?

**Tjuganova:** Bei der Herstellung von zellulosischen Austauschern gehen wir von der natürlichen Zellulose aus. Harze haben eine vernetzte Struktur, wodurch es schwieriger ist, sie zu regenerieren.

**Valk:** Im Hinblick auf die Abwasserreinigung wird man bestimmt große Mengen dieses Materials benötigen. Nun sind Zellulosefasern aber nicht ganz billig. Deshalb möchte ich Sie fragen, ob Sie schon versucht haben, einen in der Natur vorkommenden Ionenaustauscher, nämlich Torf, einzusetzen, was sicher weitaus billiger wäre. Torf hat phantastische Ionenaustauschereigenschaften, mit denen man ohne weiteres basische Farbstoffe aus Abwässern entfernen kann.

**Tjuganova:** Die Verwendung von Torf ist zur Abwasserreinigung von Phenolen bekannt. Aber wir beschäftigen uns nicht so sehr mit der Abwasserreinigung, sondern in erster Linie mit der Modifizierung der Zellulose und damit mit der Herstellung zellulosischer Ionenaustauscher.

## Einige Probleme der Modifizierung synthetischer Fasern

Professor Dr.-Ing. A. S. Tschegolja  
 Unionsforschungsinstitut für Synthefasern, Kalinin

Dieser Vortrag behandelt die allgemeinen Probleme der Modifikation von Chemiefasern sowie neue Methoden ihrer Herstellung.

Die Schwierigkeiten bei der Polyesterproduktion auf Basis von Terephthalsäure und Äthylenoxid werden im einzelnen diskutiert.

Es wird vorgeschlagen, daß die Verbesserung der Chemiefasereigenschaften, die den Eigenschaften der Naturfasern angenähert werden sollen, auch weiterhin die Hauptaufgabe der Forschung für die nächsten Jahre bleiben soll.

The present paper concerns the general problems of modifying man-made fibres and of new methods for their production.

The problem of polyester production based on terephthalic acid and ethylene oxide is discussed more detailed.

It is suggested that the improvement of properties of man-made fibres in order to bring them closer to the properties of the natural fibres will remain the main object of research for the next years.

In den bereits gehaltenen, sehr interessanten Vorträgen wurde die Frage der Modifizierung von Chemiefasern von verschiedenen Standpunkten aus betrachtet. Einige Vorträge beschäftigten sich auch mit neuen Fasern, die spezifische Eigenschaften, wie Wärmebeständigkeit, Unbrennbarkeit, hohe Festigkeit usw., besitzen.

Es scheint mir, daß die Versuche, Fasern zu modifizieren oder neue Fasertypen zu schaffen, folgende Ziele verfolgen sollten:

### 1. Die Modifizierung der Eigenschaften von bereits bekannten Fasern:

a) für textile Zwecke:

- zur Verbesserung der Anfärbbarkeit,
- zur Herabsetzung der elektrostatischen Aufladbarkeit,
- zur Erhöhung der Hydrophilie,
- zur Herabsetzung der Pillingneigung,
- zur Herabsetzung der Brennbarkeit usw.

Angleichung der Eigenschaften von Chemiefasern an jene von Naturfasern

b) für technische Zwecke:

- zur Erhöhung des Moduls,
- zur Erhöhung der Festigkeit,
- zur Erhöhung der Adhäsion gegenüber Kautschuk,
- zur Herabsetzung der Brennbarkeit

Erfüllung der technischen Anforderungen

Außerdem gibt uns die Entwicklung der chemischen Wissenschaften und der Technologie das Rüstzeug zur Herstellung bereits bekannter Fasern nach wirksameren und wirtschaftlich zweckmäßigeren Methoden. Es ist also hier nicht die Rede von einer Modifizierung der Fasereigenschaften, sondern von der Modifizierung der Herstellungsmethoden. Die Modifizierung der Herstellungsmethode einer bereits bekannten Faser kann in der Verwendung neuer Katalysatoren, neuer Rohstoffe usw. bestehen.

### 2. Die Modifizierung der Herstellungstechnologie bereits bekannter Fasern:

Hier kann man auf folgende Möglichkeiten hinweisen, und zwar auf

- die Ausarbeitung von Methoden zur Herstellung von Polyesterfasern aus Terephthalsäure,
- die Ausarbeitung von Methoden zur anionischen Polymerisation von Caprolactam,
- die Verwendung neuer Katalysatoren bei der Umesterung,
- die Erhöhung der Konzentration von Spinnlösungen durch Anwendung von Zusätzen, die die Viskosität von Polymerlösungen herabsetzen,
- das Ausarbeiten von Methoden zur Herstellung von Polymeren unter Verwendung der Strahlung.

Es gibt natürlich auch noch andere, sehr wirksame Methoden, die die Herstellungstechnologie der Fasern vervollkommen, beispielsweise jene, die

- eine Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit oder
- das Zusammenlegen des Spinnprozesses, der Verstreckung, des Zwirnsens usw.,

bewirken. Diese Fragen gehören jedoch in das Gebiet der Textiltechnologie, sie hängen nicht so eng mit der Polymerchemie zusammen und überschreiten eigentlich den Rahmen der von uns zu behandelnden Probleme.

Außerdem werden in verschiedenen Ländern zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die die Synthese neuer Polymersysteme und die Herstellung neuer Faserarten verfolgen.

### 3. Die Schaffung neuer Faserarten mit einem neuen Komplex von Eigenschaften:

Hier kann man auf solche interessante Richtungen hinweisen, wie zum Beispiel auf

- die Entwicklung von Fasern mit hoher Festigkeit und hohem Modul unter Nutzung des flüssigkristallinen Zustandes (Fibre B, PRD-49),
- die Entwicklung unbrennbarer und schlechtbrennbarer Fasern (Enkatherm, Kynol),
- die Entwicklung von Fasern, die in ihren Eigenschaften den natürlichen Fasern nahekommen (A-Tell).

Grundsätzlich gehören diese Probleme nicht zur Modifizierung von Fasern, obwohl sie diese manchmal sehr eng berühren.

Das oben Gesagte stellt nur eine annähernde Klassifizierung dar, es erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und war dem Vortragenden ein Bedürfnis, um zu zeigen, mit welchem Themenkreis sich Chemie-

technologien zu beschäftigen haben, die auf dem Gebiet der Synthesefasern tätig sind.

Erlauben Sie mir, kurz bei Forschungsarbeiten zu bleiben, die mit der Fasermodifizierung oder mit Methoden der Faserherstellung zusammenhängen.

#### **Die Modifizierung der Eigenschaften bereits bekannter Fasern:**

In den bereits gehaltenen Vorträgen, insbesondere im Vortrag von Herrn Dr. Wronsky, wurden die Eigenschaften von PAN-Bikomponentenfasern ausführlich behandelt. Analoge Arbeiten werden auch am Institut für Synthesefasern in der Sowjetunion durchgeführt. Ich aber möchte bei einer anderen Frage verweilen.

Man hat in letzter Zeit bedeutende Erfolge auf dem Gebiet der Herstellung von Futtereiweiß aus Kohlenwasserstoffen nach mikrobiologischen Methoden erzielt. Es gibt auch Methoden zur Reinigung solcher Eiweißmassen. Die erhaltene Eiweißmasse kann offensichtlich auch bei der Faserherstellung genutzt werden. Wir arbeiten an der Herstellung von mit Eiweißzusatz verbesserten PAN-Fasern.

Die größte Schwierigkeit bereitete uns die Einführung von Eiweißfragmenten in das Polymere. Man erhält aber schon Fasern mit einer Reihe interessanter Eigenschaften, wenn man bloß Gemische aus PAN und Eiweiß verspinnt. Auf diese Weise gelingt es, gut anfärbbare Fasern mit einer Festigkeit von etwa 12 bis 15 p/tex herzustellen. Die Fasern zeigen auch eine bedeutende Hydrophilie.

Sehr interessant ist auch das Verhalten dieser Faser in bezug auf die elektrostatische Aufladbarkeit. Sie sinkt mit zunehmendem Eiweißanteil in der Faser, um schließlich ihr Vorzeichen zu ändern. Ganz offensichtlich ist das Problem der Verwendung von „mikrobiologischem“ Eiweiß bei der Faserherstellung von seiner Vollendung noch sehr weit entfernt. Nach wie vor haben wir mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die mit der Globulärstruktur von Eiweiß zusammenhängen, aber die Größe der Rohstoffvorräte und die rasche Entwicklung der Biochemie berechtigen uns, in dieser Beziehung optimistisch zu sein. Wir haben, zumindest nach meiner eigenen Meinung und nach der meiner Kollegen, allen Grund, auf Erfolg zu hoffen. Bekanntlich hat Fibroin bei der versuchsweisen Herstellung der Faser „Sinon“ (Firma Toyobo, Japan) schon Anwendung gefunden.

Was die mehr oder weniger „üblichen“ Probleme, wie zum Beispiel die Erhöhung des Moduls von Polyamidkord oder die Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Polyesterfasern, betrifft, so werden diese und andere ähnliche Arbeiten bei uns nach den üblichen Methoden angegangen, über die man hier schon sprach.

Es wurde schon eingangs erwähnt, daß sowohl für technische Fasern als auch für Fasern, die für den allgemeinen Gebrauch bestimmt sind, der Flammfestigkeit eine große Bedeutung zukommt. Sieht man von der Herstellung neuer flammfester Polymerer ab, so kommt der kurzfristigen chemisch-thermischen Behandlung der Fasern, die die zentralen Bereiche der Faser nur wenig angreift, dafür aber in der äußerst feinen Oberflächenschicht bedeutende chemische und strukturelle Veränderungen hervorruft, großes Interesse zu. Solche Prozesse wurden von den amerikani-

schon Wissenschaftlern J. Black und J. Preston erfolgreich untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war das Erscheinen der flammfesten Gewebe Durette. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Gewinnung dichter Oberflächenfilme mit einem niedrigen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und einer hohen chemischen und thermischen Stabilität als eine originelle Methode zur Herstellung von Kern-Mantelsystemen bedeutendes Interesse verdient.

#### **Die Modifizierung der Herstellungstechnologien bereits bekannter Faserarten:**

In den letzten Jahren hat sich bekanntlich insbesondere die Polyesterfaserindustrie stürmisch entwickelt. Gegenwärtig gibt es zwei Methoden der industriellen Polyesterfaserherstellung:

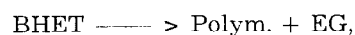
— die klassische — über DMT und Äthylenglykol (EG) und

— die neue — über Terephthalsäure (TPA) und Äthylenglykol (EG).

Das Entstehen der zuletzt genannten Methode hängt mit der Entwicklung von Methoden zur Herstellung von TPA hoher Reinheit zusammen. Der Hauptvorteil dieser Methode liegt im Wegfall des Methylalkohols aus dem Herstellungsprozeß. Die Umsetzung der Terephthalsäure mit Äthylenglykol verläuft jedoch wie alle Veresterungsreaktionen nur langsam und bedarf der ständigen Entfernung von Wasser unter Anwendung eines kräftigen Vakuums. Des weiteren stellt das Äthylenglykol ein Hydratisierungsprodukt des Äthylenoxids dar. Die Logik des chemischen Denkens führt uns auf den kürzesten Weg, und zwar zur Umsetzung der Terephthalsäure mit Äthylenoxid, wobei sich bis-Hydroxyäthylterephthalat (BHET) bildet:



Ein weiteres Stadium des Prozesses ist die Polykondensation von BHET unter Bildung von EG:



oder, was unserer Meinung nach noch interessanter ist, die Polyveresterung des bis-Hydroxyäthylterephthalats durch Terephthalsäure:



die zur Bildung des Polyesters und zur Freisetzung des Wassers führt.

Durch Verwendung von Äthylenoxid im ersten Stadium des Prozesses kann man diesen wesentlich intensivieren, weil die Geschwindigkeit der Umsetzung  $\text{TPA} + \text{EO} \longrightarrow \text{BHET}$  etwa 15mal höher ist als die Geschwindigkeit der Veresterung der Terephthalsäure durch Äthylenglykol.

Große Schwierigkeiten bereitet bei der Ausarbeitung dieser Methode die Wahl des Katalysators für die Oxyäthylierung. Der Katalysator soll nämlich eine hohe Aktivität aufweisen. Es ist außerdem erwünscht, den Katalysator im Polymeren belassen zu können, mit anderen Worten: der Katalysator soll die Faser-eigenschaften nicht wesentlich beeinflussen. Es ist möglich, die Oxyäthylierung ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels, zum Beispiel im überschüssigen Äthylenoxid, vorzunehmen. Andererseits begünstigt die Erhöhung der Menge des überschüssigen Äthylenoxids die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen, unter

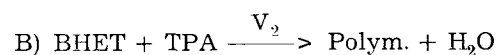
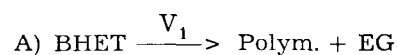
denen die Bildung von Diäthylenglykolderivaten besonders unerwünscht ist.

Bei der Oxyäthylierung spielt auch die Temperatur eine sehr wichtige Rolle, da sich die Aktivierungsenergien von Haupt- und Nebenreaktionen stark voneinander unterscheiden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die erwähnten Schwierigkeiten zu bewältigen sind, wenn man als Katalysatoren Amine oder bestimmte schwefelhaltige organische Verbindungen verwendet.

Das als Zwischenprodukt auftretende bis-Hydroxyäthylterephthalat (BHET) kann sehr leicht gereinigt werden. Dadurch kann man zu seiner Herstellung auch eine Terephthalsäure verwenden, die mehr Verunreinigungen enthält als jene, die man bei der direkten Veresterung von TPA mit Äthylenglykol benötigt. Letzteres hat eine große wirtschaftliche Bedeutung, da die Herstellung hochreiner TPA nach wie vor sehr teuer ist. Offensichtlich sind es gerade die wirtschaftlichen Aspekte, die es bisher verhinderten, daß sich die Herstellung von Polyestern aus Terephthalsäure und Äthylenoxid in der Industrie bisher nicht durchsetzen konnte. Ich glaube jedoch, daß diese äußerst schwierigen Aufgaben in nächster Zukunft erfolgreich gelöst werden.

Noch ein paar Worte zum letzten Stadium der Entwicklung des Prozesses: Es wird in Zukunft möglich sein, das BHET in eigenen Fabriken herzustellen und an die Polyesterfaserproduzenten zu liefern, ähnlich wie man es heute mit Caprolactam macht.

Das Endstadium kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden:



Nach Schema A kann man heutzutage in jedem Werk, das PET herstellt, verfahren, die Schwierigkeit besteht nur darin, daß man Verwendungsmöglichkeiten für das anfallende Äthylenglykol finden muß.

Schema B gibt uns die Möglichkeit, das Polymere bei hohen Geschwindigkeiten herzustellen, wegen der großen Reaktionsfähigkeit des BHET, wobei außer Wasser keine Nebenprodukte anfallen. Obwohl dieses Schema günstiger wäre ( $V_2 \gg V_1$ ), ist es vom Standpunkt der Technologie noch nicht genügend durchgearbeitet.

Betrachtet man den Prozeß der PET-Faserherstellung aus TPA und EO als ein Ganzes, so werden seine Vorzüge deutlich sichtbar, das letzte Wort wird aber die Wirtschaftlichkeit zu sprechen haben.

Das letzte Problem, das ich erwähnen möchte, ist die anionische Polymerisation von Caprolactam. Durch anionische Polymerisation kann man nicht nur die Geschwindigkeit der Polymerherstellung bedeutend erhöhen (im kontinuierlichen Prozeß dauert die Synthese 10 bis 20 Min.), sondern auch Copolymere und Fasern mit neuen Eigenschaften erhalten. Die zur Zeit arbeitende Versuchsanlage liefert ein Polymeres und Fasern, die sich besonders für die Teppich- und Stapelfaserherstellung eignen, man kann aber annehmen, daß die Eigenschaften des Polymeren noch verbessert werden.

Es gibt noch zahlreiche andere Möglichkeiten der Modifizierung von Eigenschaften von Synthesefasern und ihrer Herstellungstechnologien, an denen meine Kollegen arbeiten, ich konnte hier selbstverständlich nur einige nennen. Mir scheint es jedoch, daß die Modifizierung der Fasern heute eines der zentralen Probleme der Technologie ist, und so möchte ich, Herr Präsident, Ihnen sowie allen mit der Organisation dieser Tagung befaßten Herren dafür danken, daß Sie Wissenschaftlern verschiedener Länder die Gelegenheit boten, ihre Erfahrungen und Ideen auszutauschen.

## Flammschutz synthetischer Fasern

Dr. Theodor L y s s y  
CIBA-GEIGY AG, Division Kunststoffe und Additive,  
Basel

Da bis in die jüngste Vergangenheit der Textilmarkt, insbesondere jener für Oberbekleidung, hauptsächlich von Baumwolle, Viskose, Seide und Wolle beherrscht war, konzentrierten sich die Arbeiten zur Entwicklung geeigneter Flammschutzmittel hauptsächlich auf Baumwolle und verwandte Produkte, die sich leicht ausrüsten lassen. Das Gebiet des Flammschutzes von Naturfasern wurde deshalb fast ausschließlich von der Textilausrüstungsindustrie bearbeitet.

Mit dem starken Eindringen der synthetischen Fasern in das Textilgebiet gewann das Problem des Flammschutzes für diesen Fasersektor schnell an Bedeutung, wobei der Anreiz zur weltweiten aktiven Bearbeitung dieses technologisch äußerst schwierigen Gebietes unzweifelhaft auf den 1953 eingeführten US Federal Flammable Fabrics Act zurückzuführen ist. Obwohl die meisten entflammbaren Fasermaterialien, die im Bekleidungs- und Haushaltssektor verwendet werden, durch dieses grundlegende Gesetz selbst nicht berührt wurden, sehen sich die Hersteller bzw. die Verarbeiter synthetischer Fasern durch die ab 1967 in den USA stark verschärfte gesetzlichen Bestimmungen gezwungen, nach geeigneten Lösungen zu suchen.

Der Vortrag gibt Einblick in den Mechanismus der Verbrennung sowie in die Wirkungsweise der konventionellen Flammschutzmittel und vermittelt eine Übersicht über die heute in den USA gültigen gesetzlichen Flammschutzvorschriften für textile Artikel, die auch für Europa und Japan wegweisend sein dürften, sowie über Prüfmethode und deren Aussagekraft, über den heutigen Stand der Technik auf dem Titelgebiet und über die voraussichtliche Weiterentwicklung.

Since the textile market, especially that for overwear, was until very recently dominated by cotton, viscose, silk and wool, research work, aiming at the development of suitable flame-proofing agents, chiefly concentrated on cotton and related products which can be easily finished. The field of flame-proofing of natural fibres was therefore almost exclusively worked on by the textile-finishing industries.

With the deep penetration of synthetic fibres into textile applications, the problem of flame-resistance for these fibres gained in importance; the incentive to a world-wide activity in this technologically very difficult field is no doubt due to the US Federal Flammable Fabrics Act of 1953. Although most of the inflammable fibre materials used for textiles and household goods were not hit by this basic law, the US regulations tightened since 1967, forced producers and converters of synthetic fibres to look for suitable solutions.

This paper shows the mechanism of combustion as well as the effect of conventional flame-proofing agents, and gives a survey of current US regulations for the various textile sectors, which might be governing the developments in Europe and Japan. It also includes test-methods and their results, the present technological standard in this field and the prospective developments.

### 1. Einleitung

Das Problem des Flammschutzes von Kleidern und anderen Textilien ist beileibe nicht neu. Es sind der Geschichte viele, angefangen 1392, als unter der Regierung Karl VI. von Frankreich während eines königlichen Festes als „Wilde“ verkleidete Höflinge

buchstäblich in Flammen aufgingen<sup>1</sup>, oder als 1735 — während der Regierungszeit Georg II. — an Mr. Obadia W y l d<sup>2</sup> ein britisches Patent erteilt wurde, das die Flammfestausrüstung von Papier, Leinen und Canvas mit einer Mischung aus Alaun, Vitriol und Borax zum Inhalt hatte, bis 1821, als der berühmte französische Chemiker Gay-Lussac<sup>3</sup> auf Veranlassung von Louis XVIII. von Frankreich die Verwendung einer Mischung von Ammoniumphosphat, Ammoniumchlorid und Borax zur Flammfestausrüstung von Leinen und Jute schützen ließ.

Dem 1878 in Hamburg erschienenen Buch von August Fölsch „Theaterbrände und die zur Verhütung derselben erforderlichen Schutzmaßregeln“, mit einem Verzeichnis von 523 abgebrannten Theatern<sup>4</sup>, sind die folgenden Passagen entnommen: „Gegenwärtig fehlt es nicht an bewährten und erprobten Mitteln, um leichte Stoffe und fertig hergestellte Kleidungsstücke unentzündlich zu machen. Auf Anordnung der Königin von England wurden in dieser Richtung von hervorragenden Chemikern die sorgfältigsten Studien vorgenommen und deren Resultate der Naturforscherversammlung zu Aberdeen am 15. September 1857 unterbreitet. Von allen Präparaten ergab sich als besonders vorteilhaft das wolframsaure Natron und schwefelsaure Ammoniak, welche beide auch für die feinsten und leichtesten Stoffe sich eignen und welche selbst die empfindlichsten Fäden nicht verändern. Demgemäß werden in den Waschküchen der Königin von England diese Flammschutzmittel schon seit etwa 20 Jahren consequent für alle Vorhänge, Ballroben und dergleichen angewendet, was sicher den besten Beweis liefert für die praktische Durchführbarkeit dieses Verfahrens in größerem Maßstabe.“

Der folgende Passus weist eine klare Parallele zur heutigen Entwicklung auf: „Einen schnelleren Verlauf nahm die Einführung des Flammschutzes in verschiedenen Theatern der Vereinigten Staaten. Am 20. Dezember 1876 hielt der bekannte Dyon Boucicault in Wallack's Theater zu New York vor einem zahlreichen Publikum in Gegenwart von Mitgliedern der Behörde, der Feuerwehringenieur und der Theaterdirektoren seinen ersten Vortrag über den für jenes Theater vorbereiteten Schutz aller Dekorationen gegen Feuersgefahr. Aus Gasschläuchen ward eine riesige, 1,5 Meter lange Stichflamme gegen die bemalten Kulissen und Prospekte gerichtet, ohne daß die Leinwand derselben Feuer fing.“

Erst während des Zweiten Weltkrieges<sup>5</sup> begann man sich mit der kommerziellen Flammfestausrüstung von Baumwoll- und Reyonfasern zu beschäftigen<sup>6-9</sup>, die damals 80 bis 90 Prozent des gesamten Textilsektors beanspruchten. Mit zunehmendem Marktanteil der synthetischen Fasern<sup>10</sup> wandte sich das vorwiegend wissenschaftliche Interesse dem Flammschutz synthetischer Fasern zu (Abbildung 1).

Nachdem sich in den Vereinigten Staaten einige äußerst schwere Brandunglücke mit Pullovern aus gerauhtem Reyon (sogenannte Fackel-Pullover), ereigneten, führte der traurige Berühmtheit erlangte Cocoa-nut-Grove-Brand in Boston im Jahre 1942, bei dem 432 Menschen den Tod fanden, 1953 zum Erlaß des sogenannten *Federal Flammable Fabrics Act*<sup>11</sup>. Danach wurde das „*Interstate Shipment*“, das heißt der Versand von Textilien, die wegen ihrer hohen Brennbarkeit als besonders gefährlich eingestuft wurden, über die Grenzen von einem US-Bundesstaat in



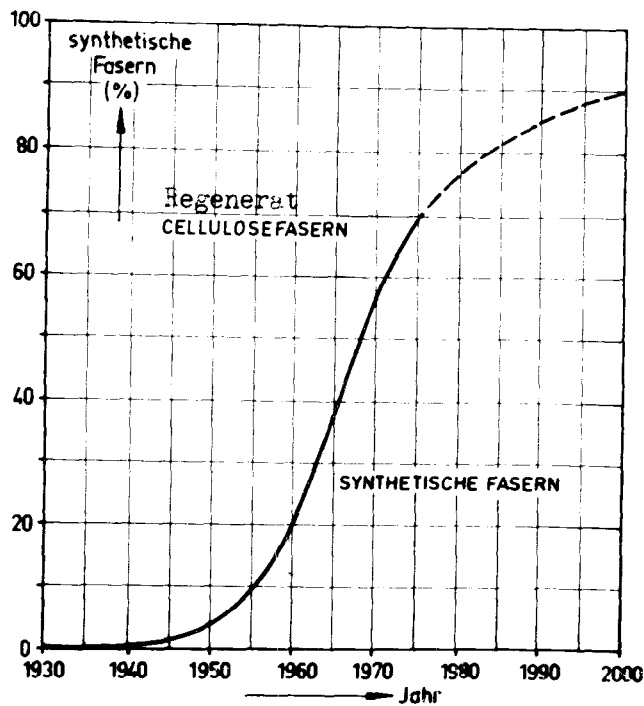


Abb. 1: Die Entwicklung der synthetischen Fasern im Vergleich zu der regenerierter Zellulosefasern<sup>10</sup>

den anderen untersagt. Der von der American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) dafür ausgearbeitete Flammtest<sup>12</sup> war allerdings so, daß die meisten zur Herstellung von Bekleidungsstücken und Möblierung verwendeten Stoffe durch dieses Gesetz nicht berührt wurden.

Wenn man die Brand- und Unfallstatistiken ansieht, ist es nicht verwunderlich, daß gerade die Vereinigten Staaten mit gesetzgeberischen Bestimmungen bezüglich Entflammbarkeit von Textilien vorangegangen sind. Bei 536.000 Brandfällen, die 1971 in Ein- bzw. Zweifamilienhäusern ausbrachen, macht das mit anderen Worten einen Brandfall pro Minute in einem amerikanischen Haus aus<sup>13</sup>. Durch Feuer wurden 12.000 Menschen getötet und 100.000 mußten sich während insgesamt 2 Millionen Tagen in Spitalspflege begeben, wobei sich die täglichen Pflegekosten 1971 im Durchschnitt auf ungefähr 200 Dollar pro Person beliefen<sup>14</sup>. Von den 100.000 im Krankenhaus behandelten Patienten mußte die Hälfte, das heißt 50.000, brandentstellt und verkrüppelt nach Hause entlassen werden. Die Zahl der Amerikaner, die jährlich Verbrennungen oder Rauchgasvergiftungen erleiden, beziffert sich auf 1/3 Million<sup>15</sup>. Eigentlichen Textilbränden fallen pro Jahr 4000 Tote und 200.000 Brandverletzte zum Opfer<sup>16</sup>. Die jährlichen finanziellen Auswirkungen wurden von Richard E. Bland, Chairman der "National Commission on Fire Prevention and Control"<sup>15</sup> wie folgt zusammengefaßt:

Sachschäden	2,7 Milliarden US-\$
Behandlungskosten	1,0 Milliarden US-\$
Feuerwehr + Unterhalt	2,5 Milliarden US-\$
Produktionsverlust	3,3 Milliarden US-\$
Summe:	9,5 Milliarden US-\$

Ein Vergleich der Pro-Kopf-Verluste ergibt für 1971<sup>17</sup>, daß die USA mit 13,22 \$ unter dem Problem von Bränden am meisten zu leiden haben (Tabelle 1).

Tabelle 1: Brandfälle im Jahr 1971 (Fire Journal, Nov. 1972)

Land	Sachschaden in US-Dollar pro Kopf	Tote je 10 <sup>6</sup> Einwohner	Verletzte je 10 <sup>6</sup> Einwohner
USA	13,22	57,10	516,0
Schweiz	10,51	3,18	19,9
Australien	10,27	13,20	181,0
Schweden	8,19	17,80	247,0
Frankreich *	7,62	5,66	30,9
UK	5,65	16,70	87,7
Neuseeland	4,39	12,24	102,0
Japan **	2,03	14,30	87,5

\* geschätzt (zweimal industrielle Schäden)

\*\* nur Brände, die von der Feuerwehr bekämpft wurden

Martin<sup>18</sup> zeigte im „Versuch einer Statistik“, daß die Todesfallrate bei Kleiderbränden bedeutend höher liegt als beim Durchschnitt aller Brandfälle, das heißt bei 43 Prozent, sodaß der trockene Kommentar eines Textilflammschutzexperten<sup>19</sup>: "If a person's house catches fire, he can probably escape with his life and his skin, but if his pyjamas catch, he will probably lose his skin and possibly his life" den Nagel auf den Kopf trifft.

Verschiedene Autoren<sup>20,21,22</sup>, die sich ebenfalls kritisch mit der Brandgefahr von Textilien und den entsprechenden Statistiken auseinandersetzen, kommen zum Schluß, daß dem Diskussionsthema, zumindest was Europa betrifft, viel mehr Aufmerksamkeit, vor allem viel mehr emotionelle Aufmerksamkeit, gewidmet wird als zum Beispiel den zahlenmäßig weit größeren Verkehrs- und Haushaltsunfällen. Auf dieses rationale Argument angesprochen, verweisen besonders die Mediziner auf die persönliche Tragik, die durch die größtenteils resultierende Morbidität der Verunglückten hervorgerufen wird. Die beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 2 a und 2 b) von Dr. Paul M a t t e r, Chefarzt des Krankenhauses Davos<sup>23</sup>, unterstreichen diesen Punkt nachdrücklich.

Die ausgedehnten Rückenverbrennungen eines Patienten, der im Bett rauchend eingeschlafen war, mußten durch Hauttransplantationen behandelt werden. Der



Abb. 2a

Rückenverbrennung<sup>23</sup>



Abb. 2b

nach Haupttransplantation<sup>23</sup>

linke Arm mußte leider amputiert werden. Dr. von Halle-Tischendorf vom Deutschen Medizinischen Informationsdienst (DMI) meint dazu<sup>24</sup>: „Denn jeder, der so einen (Kleider-)Brand erleidet, gehört in der Regel sofort zu den Schwerverletzten, seine Behandlung zu den teuersten.“

Auf Grund des steigenden Druckes der Verbraucherorganisationen und des Kongresses sowie unter dem schockartig wirkenden Eindruck von tödlich verlaufenden Kleiderbränden bei Kleinkindern wurde 1967 in den USA der Federal Flammable Fabrics Act durch Einführung neuer Vorschriften in bezug auf die Brennbarkeit verschiedener Textilgruppen verschärft<sup>25</sup>. Dabei übernahm das Department of Health, Education and Welfare in Zusammenarbeit mit dem Department of Commerce gleichzeitig die Aufgabe, alle im Zusammenhang mit Bränden stehenden Informationen, wie zum Beispiel Anzahl und Ursache von Todesfällen und Verletzungen, daraus resultierende wirtschaftliche Schäden usw., zu untersuchen, zusammenzustellen und auszuwerten. Im Zuge dieser staatlichen Schwerpunktsetzung wurde im National Bureau of Standards (NBS) das Office of Flammable Fabrics gegründet, das sich mit der Prüftechnologie und der Koordination und Anwendung der in Frage stehenden Vorschriften befaßt. 1972 wurde von Präsident Nixon die Consumer Product Safety Commission (CPSC) eingesetzt, der — mit den entsprechenden Kompetenzen ausgerüstet — die Aufgabe gestellt wurde, über die Sicherheit im Zusammenhang mit Konsumentenprodukten zu wachen, entsprechende Vorschriften zu erlassen und den Handel von ungenügenden oder gar gefährlichen Produkten zu verbieten.

**2. Der Verbrennungsprozeß**

Voraussetzung für eine erfolgreiche Bearbeitung des Flammschutzmittelgebietes ist sicher das grundlegende Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Verbrennung. Hila d o<sup>26</sup> gliedert den Brandvorgang in fünf Stufen:

- 1) Erhitzen des Substrats,
- 2) Zersetzung (Pyrolyse),
- 3) Zündung,
- 4) Verbrennung,
- 5) Brandausbreitung,

die im folgenden diskutiert werden sollen.

**2.1. Erhitzung**

Die Komplexität des ganzen Vorgangs<sup>26</sup> wird bereits dadurch illustriert, daß bei einer gegebenen Energiezufuhr die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung der Oberfläche von folgenden thermischen Daten des Materials abhängt:

- 1) von der spezifischen Wärme,
- 2) von der Wärmeleitfähigkeit,
- 3) von der Schmelzwärme und
- 4) von der Verdampfungswärme.

Substanzen mit hoher spezifischer Wärme lassen sich unter gleichen Bedingungen schlechter auf eine gegebene Temperatur bringen als solche mit kleiner spezifischer Wärme. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit bedeutet, daß sich die Wärme im Material schneller ausbreitet als in einem solchen niedriger Wärmeleitfähigkeit (Tabelle 2).

**Tabelle 2: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien<sup>29</sup>**

Material	$\lambda \cdot 10^4$ (cal · cm <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup> · grad <sup>-1</sup> )
Polyäthylen (Hochdruck)	8,3
Polystyrol	3,9
Nylon 6	7,0
PVC	4,2
Polyester	4,0
Jenaer Glas	23,0
Quarz (Mittel)	250,0
Kupfer	8350,0

**2.2. Pyrolyse**

Nach Erreichen der Zersetzungstemperatur kommt es zur Bildung von Pyrolyseprodukten, wie in Abbildung 3 dargestellt.

Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hat entscheidenden Einfluß auf die Entflammbarkeit des Materials. Werden nichtbrennbare Gase gebildet, wie beispielsweise bei den später noch zu besprechenden aromatischen Hochtemperaturpolymeren, kann es nicht zur Zündung und damit zu keiner Verbrennung kommen<sup>30</sup>. Die Bildung nichtbrennender Gase, das heißt nichtbrennbarer sowie brennbarer, aber nicht zur Zündung gelangender Gase, neben brennenden Gasen beeinflusst die Verbrennung in folgender Weise:

- a) Schwere Gase verhindern den Zutritt des Luftsauerstoffs zur brennenden Oberfläche.
- b) Alle nichtbrennenden Gase tragen durch ihren Energieentzug (heat dissipation) zur Abkühlung des Feuers bei.

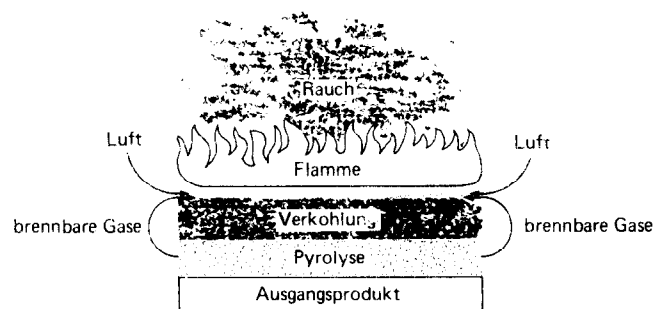
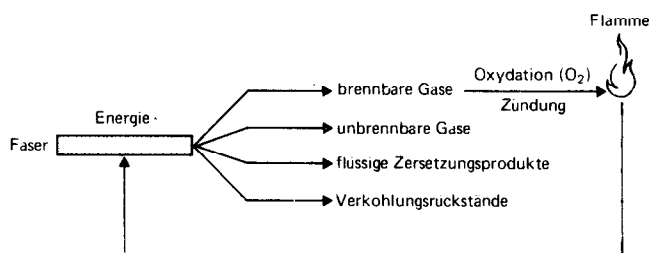


Abb. 3: Verbrennungsvorgänge — oben: schematische Darstellung der Faserverbrennung unten: Modell eines brennenden Polymerisats<sup>27</sup>

c) Auch die Verdampfungswärme nichtbrennender flüssiger Pyrolyseprodukte kann zur Temperaturerniedrigung beitragen.

Am meisten erwünscht sind feste verkohlte Rückstände. Sie verringern die Diffusion der brennbaren Gase nach außen und reduzieren die weitere thermische Zersetzung durch Wärmeisolation.

Die Zersetzung wird einerseits durch die Zersetzungstemperatur, andererseits durch die Zersetzungswärme gesteuert. Bei einer exothermen Zersetzung trägt die freiwerdende Energie zur Temperaturerhöhung bei, während die bei der endothermen Zersetzung absorbierte Energie dem Erhitzungsprozeß entzogen wird.

2.3. Zündung

Corlett<sup>11</sup> definiert die Ziündung als Prozeß, durch den ein System aus dem metastabilen, nichtreagierenden Zustand in denjenigen der sich ausbreitenden Verbrennung gebracht wird. Brennbar Gas entzünden sich in Gegenwart von Luftsauerstoff und leiten so die Verbrennung ein. Die Zündung selbst hängt wiederum von folgenden Substrateigenschaften ab:

- 1) von der Fremdzündtemperatur, das heißt von jener Temperatur, bei der die brennbaren Gase durch eine Flamme oder durch Funkensprung entzündet werden (Flammpunkt),
- 2) von der Selbstzündtemperatur, das heißt von jener Temperatur, bei der die Zündung der brennbaren Gase ohne äußere Energiezufuhr erfolgt,
- 3) von der lokalen Sauerstoffkonzentration, das heißt von jener Sauerstoffkonzentration, die im Gemisch mit Stickstoff im Minimum benötigt wird, um die Verbrennung zu unterhalten, sowie
- 4) von der Art der Pyrolyseprodukte.

Bei thermoplastischen Fasern wird die Entzündbarkeit durch das Schmelzverhalten beeinflusst. Beim Versuch, das Gewebe zu entzünden, schmilzt das Material von der Flamme weg, und zwar so weit, bis die Schmelztemperatur unterschritten ist (Abbildung 4).

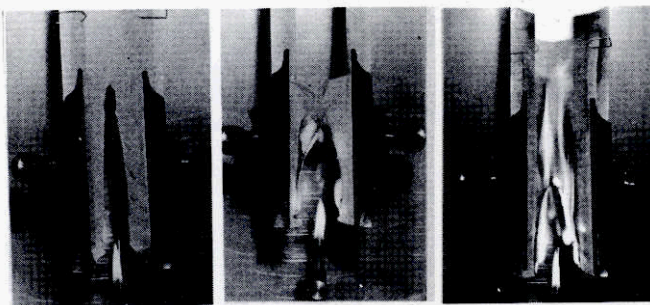


Abb. 4: Entzündbarkeit eines leichten, nicht mit Flammenschutzmittel ausgerüsteten PES-Gewebes (Vertikalbrenntest)<sup>32</sup>  
 Abb. 5: PES-Gewebe mit drei Baumwollfäden, die das Wegschmelzen von der Flamme verbinden (von der Baumwolle bleibt als Asche weniger als 1%)<sup>32</sup>  
 Abb. 6: PES/Baumwoll-Mischgewebe, nicht ausgerüstet, brennt durch, wobei wenig verkohlte Substanz bleibt<sup>32</sup>

Da der Schmelzpunkt in der Regel niedriger liegt als Fremd- und Selbstzündtemperatur, ist die Ziündung

Tabelle 3: Thermische Faserkennwerte<sup>30</sup>

Faser	Schmelzpunkt (°C)	Fremdzündtemperatur (°C)	Selbstzündtemperatur (°C)
Baumwolle	—	350	400
Polyamid 6	215	390	510
Polyester	250	390	508
PAC	215 — 255	250	515
PP	164 — 175	375	495
Nomex®	315 — 400 (Zers.)	490	675

oft sehr erschwert. Einsiele<sup>30</sup> hat für verschiedene Synthesefasern die Zünddaten bestimmt (Tabelle 3; vgl. auch Lit. 26, 33).

Je größer die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Fremdzündtemperatur, desto schwieriger ist die Entzündung der thermoplastischen Faser. Diese Beziehung gilt jedoch nur für den Vertikalbrenntest oder generell für leichtes, frei hängendes Gewebe, bei dem sich die Schmelze von der Flamme zurückziehen kann. Handelt es sich um ein schweres, dichtes Gewebe, dann breitet sich die Flamme aus, bevor die größere Menge des Substrats komplett aufgeschmolzen ist (34 loc. cit.). Ein solches Gewebe kann sich ähnlich verhalten wie ein Mischgewebe, zum Beispiel wie Baumwolle/Polyester, in dem die nichtschmelzende Baumwolle als Docht wirkt und so den schmelzenden Polyester am Abtropfen oder Zurückweichen hindert (Abbildung 5 und 6). Man spricht dann vom sogenannten Gerüsteffekt<sup>35</sup>.

2.4. Verbrennung

Fenimore und Martin<sup>36, 37, 38</sup> entwickelten bei General Electric eine Priifmethode zur Bestimmung der Grenzsauerstoffkonzentration (Limiting Oxygen Index, LOI); das Prinzip ist in Abbildung 7 gezeigt<sup>39</sup>.

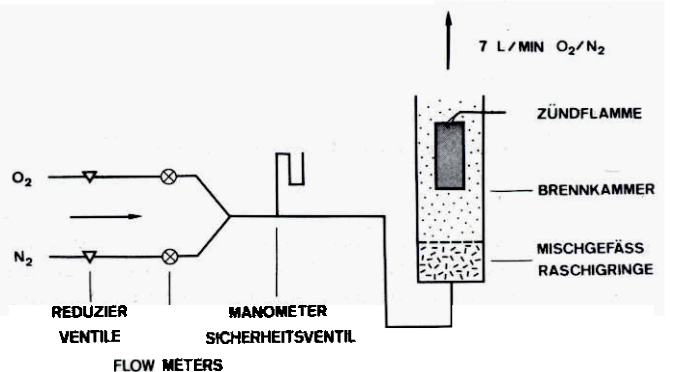


Abb. 7: Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung des LOI<sup>39</sup>

Die senkrecht eingespannte Gewebeprobe wird an der Oberkante entzündet und brennt wie eine Kerze von oben nach unten. Mit Hilfe der Stickstoff- und Sauerstoffeinlaßventile wird der Gasstrom in seiner Zusammensetzung so geändert, daß der Sauerstoffgehalt bis zum Erlöschen der Flamme abnimmt. In Tabelle 4 sind die Limiting Oxygen Indices synthetischer Fasern sowie die von Baumwolle zusammengestellt.

**Tabelle 4: Limiting Oxygen Indices (LOI) für verschiedene Fasern<sup>10</sup>**

Gewebe 100 %t	Gewicht oz/yd <sup>2</sup>	LOI
Acrilan®	6.5	0.182
Arnel Triacetat®	6.5	0.184
Polypropylen*	6.5	0.186
Vinyon® (PVA)	6.5	0.197
Reyon	6.5	0.197
Baumwolle	6.5	0.201
Nylon*	6.5	0.201
Polyester	6.5	0.206
Dynel®	6.5	0.267
Nomex®	4.8	0.282
Rhovyl® (PVC)	6.5	0.371

\* mit Baumwolle genäht

Polyacrylnitril benötigt zur Aufrechterhaltung der Verbrennung am wenigsten Sauerstoff, gefolgt von Polypropylen und Baumwolle, deren Werte ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen. Polyesterfasern schneiden im LOI-Test bezüglich Brennbarkeit recht gut ab, wobei jedoch Mischgewebe mit Baumwolle einen geringeren LOI-Wert aufweisen als die reinen Einzelkomponenten<sup>30</sup>. Gerade im Hinblick auf die zunehmende Wichtigkeit der Baumwolle/Polyester-Mischgewebe ist diese Tatsache von Bedeutung.

Die Summe der an der Verbrennung beteiligten Energien kann sowohl negativ als auch positiv sein. Verläuft die Reaktion endotherm, so muß die Verbrennung durch Zuführung von Energie unterhalten werden, ist die Reaktion exotherm, so führt die überschüssige Wärme zur Temperaturerhöhung des Substrats. Die Aufrechterhaltung einer Verbrennung hängt in erster Linie von der effektiv zur Erwärmung der Oberfläche zur Verfügung stehenden Energie ab. Genügt diese Energie, um die dem Pyrolysat benachbarte Masse zum Schmelzen, zur Pyrolyse und zur Zündung zu bringen, so breitet sich die Flamme aus. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit, das heißt die Strecke, die die Flammenfront in der Zeiteinheit zurücklegt, hängt natürlich von der chemischen Konstitution, den thermischen Kennwerten, der Geometrie und der Art des Gewebes ab.

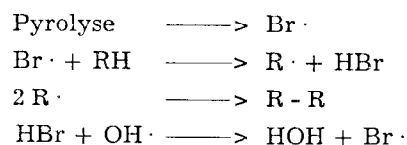
Ein typisches Beispiel des Einflusses der Gewebegeometrie bezüglich Flammenausbreitung gibt der Vergleich zwischen einem locker gestrickten und einem angoraartigen Gewirke. Das locker gestrickte Gewirke brennt wegen der geringen Wärmeübertragung auf die benachbarten Fasern langsam ab, während die Verbrennung des satt gewirkten Angoramaterials mit größerer Flammenausbreitungsgeschwindigkeit abläuft.

### 3. Der Mechanismus des Flammenschutzes

Aus den diskutierten Parametern, die den Verbrennungsprozeß steuern, lassen sich bereits erste Rückschlüsse in bezug auf die Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln im allgemeinen ziehen. Im Prinzip geht es ja darum, durch Beeinflussung der Parameter die einzelnen Stufen des Verbrennungsprozesses auf physikalischem oder chemischem Wege zu reduzieren, ihren Ablauf zu verlangsamen oder sie gar auszu-

schalten. Eine verstärkte Verkohlungs hat natürlich eine Verringerung gasförmiger Zersetzungsprodukte zur Folge, während ein partieller Sauerstoffentzug, beispielsweise durch die Bildung gasförmiger nicht-brennbarer Verbindungen, die Verbrennung ebenfalls verlangsamt.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe von Additiven, die zur Zersetzung Wärme benötigen, diese also dem Verbrennungsprozeß entziehen, oder solchen, die durch die Bildung freier Radikale die aus dem Substrat gebildeten, äußerst reaktionsfähigen OH-Radikale abfangen und so der Reaktion entziehen<sup>49</sup>:



Im folgenden seien die heute als richtig erachteten Mechanismen der gängigen Flammenschutzmittel beschrieben. Man sollte aber trotzdem festhalten, daß es sich teilweise auch um Hypothesen, wenn nicht gar um Spekulationen, handelt.

#### 3.1. Halogenierte Verbindungen

Halogenhaltige Flammenschutzmittel können ihre Wirkung sowohl in der Gasphase als auch in der flüssig-festen Phase ausüben<sup>41</sup>. Man nimmt an<sup>26, 42, 43</sup>, daß die Wirkung in der Gasphase einerseits darin besteht, daß die brennbaren Pyrolysegase durch nichtbrennbaren Halogenwasserstoff verdünnt werden, wobei dieses Gasmisch die Oberfläche unter Ausschluß von Luft-sauerstoff von der Verbrennungszone isoliert, andererseits die aus dem Halogenwasserstoff gebildeten Halogenradikale in der zur Zersetzung des Polymerisats führenden Radikalkettenreaktion die reaktiven OH-Radikale abfangen.

Die Wirkung in der kondensierten Phase<sup>44</sup> dürfte auf der Erhöhung der Verkohlungsrückstände beruhen<sup>36</sup> (auf diesen Effekt soll bei den P-Verbindungen näher eingegangen werden), wodurch die Menge der brennbaren Gase in der Gasphase reduziert wird. P i e c h o t a<sup>45</sup> und andere Autoren (41 loc. cit.) wiesen nach, daß die Wirkung von chlorhaltigen Flammenschutzmitteln auf der gebildeten Salzsäure, diejenige von bromhaltigen Verbindungen auf der Bildung sowohl von Bromwasserstoff als auch von Brom während der Verbrennung beruhen. Da die Bindungsenergien in Verbindungen vom Typ R-Halogen in der Reihe R-Cl, R-Br, R-I abnehmen, bildet sich Bromwasserstoff leichter als Chlorwasserstoff. Aus ähnlichen Gründen sind aliphatische Halogenverbindungen bessere Flammenschutzmittel als aromatische Verbindungen.

#### 3.2. Phosphorverbindungen

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel wirken in der Regel\* nicht in der Gas-, sondern in der flüssig-festen Phase, indem sie die Bildung von Verkohlungsrückständen fördern<sup>26, 42, 46</sup> und dadurch die Oxydation in der festen Phase herabsetzen. Die Erhöhung der Verkohlungsmenge auf Kosten der Bildung brennbarer Gase erfolgt durch Eingriff in die Pyrolysereaktion.

\* Barker<sup>107</sup> hat im Falle von mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln ausgerüsteten PES-Fasern nachgewiesen, daß der Phosphor in der Gasphase wirkt.

Organische Phosphorverbindungen zerfallen in Gegenwart von Wasser oder durch Oxydation während des Verbrennungsprozesses<sup>47</sup> zu Phosphoroxiden (Anhydriden) und Phosphorsäuren. Letztere katalysieren unter den Verbrennungsbedingungen die Abspaltung von Wasser<sup>48</sup>, was die Bildung verkohlter fester Rückstände zur Folge hat<sup>49</sup>.

Zudem führen die nicht flüchtigen Phosphoroxide zur Bildung einer glasartigen Schmelze, mit der die Oberfläche des brennenden Substrates überzogen wird<sup>28, 47, 48, 50, 51</sup>. Dadurch wird sowohl der Zutritt von Sauerstoff wie das Entweichen von Kohlenoxiden aus dem Pyrolysat verhindert. Durch den reduzierten Sauerstoffzutritt soll sich die Oxydation auf die Bildung von Kohlenmonoxid beschränken<sup>48</sup>, was eine Verminderung der Verbrennungswärme um ca. 70 kcal pro mol nach sich ziehen würde<sup>42</sup>. Im Falle von Zellulosefasern wird diese Theorie allerdings nicht bestätigt<sup>104</sup>. Es wird auch postuliert<sup>51</sup>, daß der fünfwertige Phosphor in einer endothermen Reaktion zu dreiwertigem P reduziert wird. Ein Energieentzug<sup>52</sup> erfolgt also auf nachstehende drei Arten:

- a) durch Bildung von Verkohlungsrückständen, die die exotherme Oxydation des Substrats verhindern,
- b) durch beschränkte Oxydation zu Kohlenmonoxid, sowie
- c) durch endotherme Reduktion der Phosphorsäure.

Da der Phosphor bereits während der Pyrolyse eingreift, wird der Verbrennungsprozeß zu einem frühen Zeitpunkt beeinflusst.

### 3. 3. Phosphor/Halogen-Synergismus

Als Synergismus wird jene Erscheinung bezeichnet, nach der bei gleichen totalen Zusatzmengen ein Gemisch von Verbindungen eine größere Wirkung besitzt als jede Komponente für sich allein. Hilado<sup>28</sup> erklärt den Mechanismus des Phosphor/Brom-Synergismus wie folgt: Bromwasserstoff als flammenschutzaktive Verbindung bromhaltiger Flammenschutzmittel verweilt trotz des niederen Siedepunktes von minus 67 °C wegen des hohen Molekulargewichtes relativ lange in der Verbrennungszone und nimmt dort an nacheinander ablaufenden Halogenierungs- und Dehydrohalogenierungsreaktionen teil. In Gegenwart von Phosphor wird durch die verstärkte Verkohlung die Gasphasenreaktion des Bromwasserstoffs weiter eingeschränkt, was zur Bildung von Phosphortribromid, Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid führt. Diese Bromide, mit Molekulargewichten zwischen 270 und 430, verdampfen bedeutend schlechter als Bromwasserstoff. Ihre Wirkung nimmt proportional zur Verweilzeit in der Verbrennungszone zu.

Der im Vergleich zu Phosphor/Brom schwächere Phosphor/Chlor-Synergismus dürfte seine Ursache primär darin haben, daß HCl leichter flüchtig ist als HBr und somit in geringerer Menge zur Verfügung steht. Zudem sind auch die Phosphorchloride leichtere, niedriger siedende Gase als die entsprechenden Bromide und weisen deshalb wahrscheinlich eine kleinere Verweilzeit in der Verbrennungszone auf.

### 3. 4 Antimon/Halogen-Synergismus

Die synergistische Wirkung von Antimonverbindungen, insbesondere von Antimontrioxid mit Halogenen,

wurde früher der Bildung von flüchtigen Antimonoxyhalogeniden zugeschrieben, die die Flamme vor dem Zutritt von brennbaren Gasen und Luftsauerstoff schützen sollten<sup>51</sup>. Pitts<sup>53, 54</sup> konnte jedoch zeigen, daß das Antimontrihalogenid die eigentliche flammenschutzwirkende Verbindung darstellt.

Danach bildet sich wohl in einem ersten Schritt flüchtiges Antimonoxyhalogenid aus Antimontrioxid und Halogenwasserstoff, z. B. mit Chlorwasserstoff, Antimonoxychlorid, letzteres wird jedoch nach dem Reaktionsschema in Abbildung 8 zu Antimontrichlorid, das bei 223 °C siedet, umgewandelt.

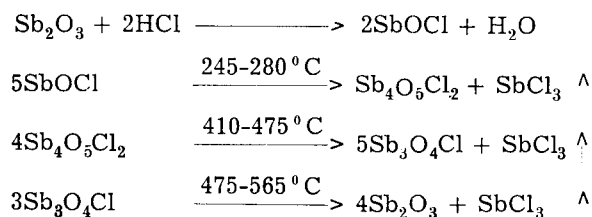


Abbildung 8: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl-Synergismus

Die Reaktion läuft in vier Schritten bei verschiedenen Temperaturen ab, sodaß über einen Temperaturbereich von 245 bis 565 °C ständig Antimontrichlorid gebildet wird, das als Radikalfänger in der Gasphase die Verbrennung durch Eingriff in die radikalische Kettenreaktion stört<sup>37</sup>.

### 3. 5. Borverbindungen

Die flammhemmende Wirkung von Borverbindungen beruht ebenso wie im Falle von Phosphorverbindungen auf einer Änderung der Zersetzungsreaktion unter vermehrter Bildung von Verkohlungsrückständen und findet ausschließlich in der flüssig-festen Phase statt<sup>55</sup>.

## 4. Flammenschutzvorschriften und Prüfmethode

Wenn man über Prüfmethode spricht, muß man sich darüber im klaren sein, daß solche Methoden und Normen vergleichbare Prüfergebnisse ergeben sollen. Derartige Testmethoden vermögen hingegen das spezifische Verhalten bei einem gegebenen Brandfall nicht vorauszusagen. In praxi spielen viel zu viele Variable eine Rolle, um mit wenigen Testresultaten ein so komplexes Ereignis wie die Verbrennung vollständig zu beschreiben<sup>56</sup>.

Die Aufzählung aller in der Literatur publizierten Vorschriften und Prüfmethode würden den Rahmen dieses Vortrages sprengen. Das Schwergewicht soll deshalb auf den gegenwärtigen Status in den USA gelegt werden.

### 4. 1. USA

Seit September 1972 sind in den USA die folgenden Flammenschutzvorschriften (Tabelle 5) in Kraft, die sowohl von den Textilproduzenten als auch von den Textilverarbeitern und den diversen Verteilerorganisationen beachtet werden müssen.

Beim DOC FF 3-71 für Kindernachtbekleidung der Größen für 0 bis 6 Jahre handelt es sich ohne Zweifel um die einschneidendste Maßnahme auf dem Textil-

Tabelle 5: Textil-Flammschutzvorschriften in den USA

1) CS 191-53 (rev.)	Bekleidungstextilien
2) DOC FF 1-70	Teppiche
3) DOC FF 2-70	Teppichvorlagen
4) DOC FF 3-11	Kindernachtbekleidung (für 0-6 Jahre)
5) DOC FF 4-11	Matratzen
6) MVSS 302	Automobilbau
7) Docket 9605	Flugzeugbau

sektor<sup>57</sup>. Die entsprechende Prüfvorschrift verlangt einen sogenannten Vertikaltest, bei dem eine ofentrocknete Gewebeprobe von 3,5 Zoll Breite und 10 Zoll Länge in einem Rahmen fixiert im Brennkasten<sup>58</sup> senkrecht aufgehängt wird und mit der oberen Hälfte einer 1½ Zoll hohen Flamme eines Bunsenbrenners während drei Sekunden in Kontakt gebracht wird. Von den fünf zu prüfenden Proben darf keine die ganze Länge von 10 Zoll durchbrennen, während die durchschnittliche Brennlänge nicht länger als 1 Zoll sein darf. Ferner darf abgetropft Material keine 10 Sekunden nach Entfernen der Flamme weiterbrennen.

Zur Prüfung der Waschbeständigkeit des flammgeschützten Materials wird der Brenntest nach 50 Waschgängen wiederholt. Dabei geht es nicht nur um die mögliche Extraktion des Flammschutzmittels aus der Faser, sondern auch um die Deposition von Kalk, die gerade bei phosphatfreien Waschmitteln sehr stark ist. Diese Kalkablagerungen übernehmen eine ähnliche Rolle wie nicht-thermoplastische Fasern, indem sie während des Brennvorgangs durch die feine Ca-Salzverteilung einen Gerüsteffekt bewirken, durch den die Brennbarkeit der Probe stark beeinflusst wird.

Seit dem 1. Juli 1913 muß die gesamte im Lande hergestellte oder importierte Kindernachtbekleidung diesen Vorschriften genügen.

Der jetzt akzeptierte DOC PFF 5-13, gültig für Kindernachtbekleidung der Größen für I bis 14 Jahre, ist insofern etwas milder als der DOC FF 3-11, weil auf das Ofentrocknen der Brennproben zugunsten einer relativen Feuchtigkeit von 65 %<sup>59</sup> verzichtet wurde.

Der Matratzentest, auch Zigarettentest genannt, ist am 1. Juli 1913 in Kraft getreten. Danach dürfen brennende Zigaretten auf einer Matratze mit oder ohne Leintuch keinen Matratzenbrand auslösen.

Vorschriften für Polstermöbel sind im Vorbereitungsstadium, wobei man bis 1971 mit einem entsprechenden Erlaß rechnet.

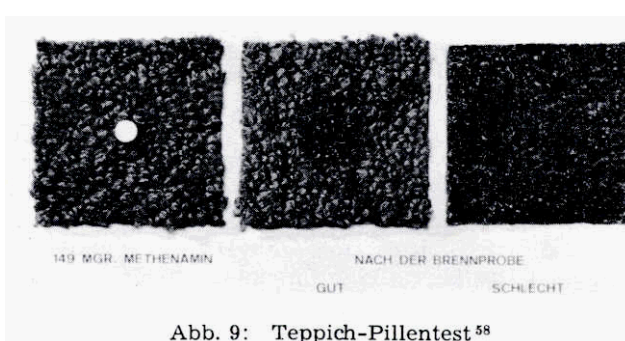
Die für den Automobilbau geltenden Vorschriften (MVSS 302) wurden vom Department of Transportation (DOT) erlassen und sind am 1. 9. 1972 in Kraft getreten. Der entsprechende Horizontaltest verlangt, daß die Brenngeschwindigkeit der in Frage stehenden Textilien, wie Sicherheitsgurten, Teppiche, Innenauskleidungen usw., 4 Zoll pro Minute nicht überschreiten darf.

Einer der schärfsten Testa wurde von der Federal Aviation Administration (FAA) für Textilien erlassen, die im Flugzeuginnenausbau verwendet werden. Es gibt Stellen, die diese Vorschriften und die auf Grund derselben verlangten Materialeigenschaften als wegweisend für die Zukunft des Textilflammschutzes betrachten.

Klasse A-Materialien, das heißt Materialien für den Wand- und Deckenausbau einschließlich Fenstervorhänge, werden dem Vertikalbunsenbrenntest unterworfen. Danach muß die Flamme 15 Sekunden nach Beendigung der 12sekündigen Beflammung erloschen, wobei das Gewebe vom unteren Ende gemessen nicht mehr als 8 Zoll schmelzen oder verkohlen darf. Abtropfendes brennendes Material muß innerhalb von 3 Sekunden erloschen.

Material der Klasse B, wie z. B. Teppiche, Sitzüberzüge usw., muß im Horizontalbrenntest eine Brenngeschwindigkeit von weniger als 4 Zoll pro Minute aufweisen. Inzwischen sind verschärfte Bestimmungen vorgeschlagen worden, wonach im Bunsentest die Flammkontaktzeit auf 60 Sekunden erhöht und die Verkohlungsänge auf maximal 6 Zoll reduziert und die Materialien der Klasse B denjenigen der Klasse A gleichgestellt werden sollen. Aus obigen Gründen werden im Flugzeugbau hauptsächlich HT-Fasern wie Nomex<sup>®</sup> eingesetzt.

Der DOC FF 1-10, basierend auf dem Tablettest (Pillentest, Abbildung 9), der für grollere Teppiche (größer als 1,2 m x 1,80 m) verbindlich ist, wird auf der Gewebeprobe von 9 x 9 Zoll Größe eine Methenamin-(Hexamethylentetramin)Tablette angezündet und ausbrennen gelassen. Der Brandzonenradius darf höchstens bei einer der acht Proben größer als 3 Zoll sein. Für kleinere Teppiche gilt der gleiche Test, doch darf mit entsprechender Etikettierung auch ein Teppich, der den Test nicht bestanden hat, in den Handel gebracht werden.

Abb. 9: Teppich-Pillentest<sup>58</sup>

Man rechnet in den USA in den nächsten Jahren mit weiteren Vorschriften bezüglich Polstermöbeln, Vorhängen, Bettzeug und Bettiüberwürfen, Kinderbekleidung sowie Bekleidung für die ältere Generation, von denen ein Teil bereits in Bearbeitung ist.

#### 4.2. Kanada

In Kanada halt sich die Entwicklung ziemlich stark an diejenige der Vereinigten Staaten. 1969 trat das erste diesbezügliche Gesetz, der Hazardous Products Act, in Kraft, der jedoch keinerlei Vorschriften bezüglich Entflammbarkeit von Textilien enthielt. 1910 erfolgte eine entsprechende Revision, nach der der Verkauf von solchen Produkten untersagt wurde, die bereits in den Vereinigten Staaten auf Grund der Verordnung von 1954 als "dangerously flammable" bezeichnet wurden. Unter die Lupe genommen wurde ferner der Verkauf von Bérets und Leibchen, sogenannte "sweat shirts", die den 45°-Test nach ASTM D-1230-61 nicht erfüllten (vergl. Vorschriften).

1971 traten Flammenschutzvorschriften und entsprechende Prüfmethode für alle Textilprodukte in Kraft, die für den Verbrauch bestimmt sind. Darunter fallen: Nachtbekleidung und Morgenröcke der Größen für 0 bis 6 Jahre, Bettzeug, wie Kissenüberzüge, Leintücher, Woldecken, Bettdecken, Matratzen. Teppiche unterstehen dem Hazardous Products Act nur dann, wenn sie in öffentlichen Gebäuden ausgelegt werden. Es scheint, daß auch in diesem Sektor die US-amerikanischen Vorschriften und Prüfmethode zur Anwendung gelangen werden.

#### 4. 3. Japan

Die japanischen Aktivitäten konzentrieren sich hauptsächlich auf die Entwicklung flammgeschützter Fasern für den Export nach den USA und nach anderen Ländern, während für den Gebrauch in Japan selbst bis heute auf dem Fasergebiet noch keine Flammenschutzvorschriften erlassen worden sind.

#### 4. 4. Europa

Obwohl **Großbritannien** bezüglich Dollar-Pro-Kopf-Verluste im Vergleich zu anderen Ländern, wie z. B. der Schweiz, Schweden oder Norwegen, bedeutend günstiger abschneidet, kommt dieses Land in bezug auf gesetzliche Flammenschutzvorschriften für Textilien an zweiter Stelle. Bereits 1913 untersagte der *Fabrics Act* die Verwendung der Bezeichnung „*flammhemmend*“ für Textilien, sofern diese nicht die vorgeschriebene Prüfung bestanden. Es handelte sich dabei um einen vereinfachten Zündholztest, nach dem ca. 1 m<sup>2</sup> des zu prüfenden Materials senkrecht aufgehängt und am unteren Ende angezündet wurde. Bedingung zur Erfüllung des Tests war, daß das Feuer nach Entfernen der Zündquelle von selbst erlosch.

1961 wurde der *Consumer Protection Act* erlassen, der den Secretary of State in die Lage versetzte, Vorschriften zur Verhütung bzw. zur Verminderung eines Unfall- oder Todesrisikos zu erlassen. Nachdem sich innerhalb eines Jahres (1963—1964) in England und Wales 48 Todesfälle infolge Entzündung von Nachtbekleidung ereigneten, folgten 1964 die Vorschriften bezüglich Kindernachthemden (unter Ausschluß von Kinderbekleidung), wobei in Anbetracht des Dochteffektes nicht-thermoplastischer Fasern die Verwendung von Mischungen weder des Gewebes selbst noch durch Steppnähte oder Dekorationen verboten wurden. Dies hatte natürlich zur Folge, daß entsprechend leichte thermoplastische Gewebe zwar unter den Prüfbedingungen von der Flamme wegschmelzen und so den Prüfvorschriften genügen, die Gefahr von Verletzungen durch wegschmelzendes oder abtropfendes Material damit aber nicht aus der Welt geschafft ist. Die im Vergleich zu anderen europäischen Staaten erstaunliche Häufung von Nachthemdenbränden ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich in Großbritannien die Zentralheizung noch nicht durchgesetzt hat und man in den meisten britischen Häusern Kaminfeuer und Gasheizöfen findet. 1967 wurden die *Children's Regulations* dadurch verschärft, daß alle Textilien, die den 1964 erlassenen Bestimmungen nicht genügen, eine Etikette mit der Aufschrift „*Warning — nicht dem Feuer aussetzen*“ (*warning — keep away from fire*) tragen müssen. Daß das Problem mit dem Erlaß der *Children's Nightdresses Regulations* nicht gelöst worden ist, zeigt sich darin, daß sich eine

Warenhauskette auf den Verkauf von Kinderpyjamas verlegte, die den *Children's Regulations* nicht unterworfen sind und daß mehr als bisher Kindernachthemden von den Müttern zu Hause selbst angefertigt wurden<sup>59, 60, 61</sup>.

Die übrigen westeuropäischen Länder segeln sozusagen mit vorsichtigem Abstand im Winde der USA- und UK-Flammenschutzaktivitäten, wobei man kaum von Gesetzgebungen sprechen kann. In der Bundesrepublik Deutschland<sup>22, 62, 63</sup> bestehen wohl vereinheitlichende Richtlinien zur Prüfung von Kunststoffen und Textilien (Deutsche Industrienorm DIN), die jedoch nur empfehlende Wirkung haben und durch keinerlei Gesetze erzwungen werden können.

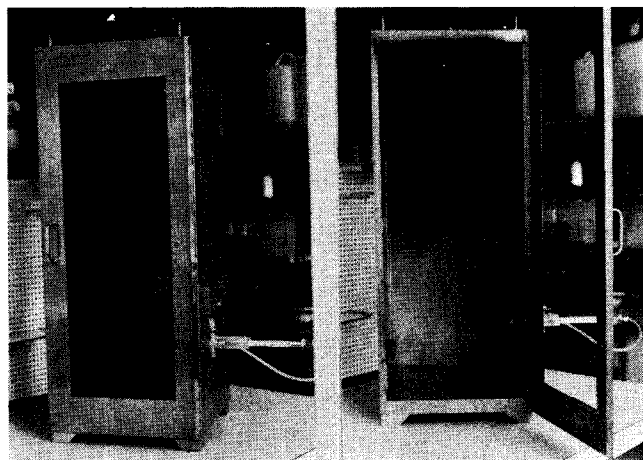


Abb. 10: Brennkasten für den Vertikaltest<sup>32</sup> nach DIN 53 906

In der Schweiz wurde 1964 auf Grund eines schweren Brandunglücks ein dem CS 191-53 analoges Gesetz erlassen<sup>105</sup>, nach dem die Verwendung leicht entflammbarer Textilien verboten ist, doch sind die entsprechenden Ausführungsbestimmungen noch in Ausarbeitung.

Das weitgehend automatisierte Prüfgerät der Firma AHIBA AG, Birsfelden<sup>64</sup>, das AHIBA FTG 70 A Flammtestgerät<sup>65</sup> (Abbildung 11), läßt sich in seiner Grundausrüstung dank der fast unbegrenzten Ver-

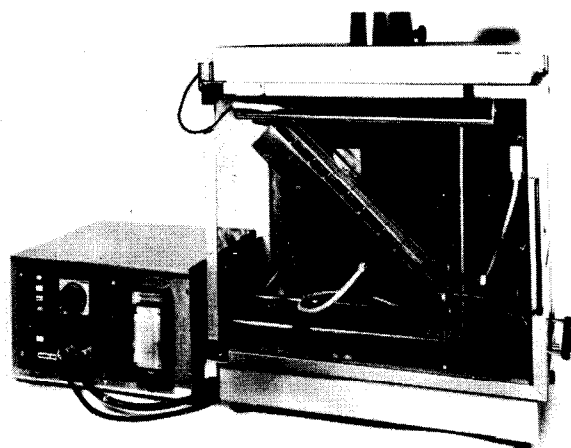


Abb. 11: AHIBA FTG 70A-Flammtestgerät<sup>65</sup>

stellbarkeit der auswechselbaren Probenhalter und Brenner für alle heute gültigen deutschen und Schweizer Normen verwenden. Durch Zusatz des Steuergerätes wird der AHIBA-Tester zum eigentlichen Forschungsgerät.

Trotz der bis jetzt fehlenden gesetzlichen Vorschriften darf aber nicht vergessen werden, daß die Flamm-schutzvorschriften, die in den USA für Automobile in Kraft getreten sind (Motor Vehicle Safety Standard No. 302), ihre Auswirkungen auf die europäischen Automobilproduzenten und ihre Zulieferanten nicht verfehlen konnten. So genügen heute nicht nur die zum Export bestimmten deutschen Automobile den erwähnten Vorschriften, sondern die gesamte Automobilproduktion Deutschlands richtet sich danach. Eine wichtige Rolle dürfte in Zukunft die Commission of European Normalisation (CEN) auch auf dem Flamm-schutzsektor spielen. Diese Organisation ist für die Ausarbeitung und Koordinierung von Vorschriften verantwortlich, die die EG-Mitgliedstaaten beim Handel mit anderen EG-Ländern beachten müssen.

5. Synthetische Fasern

5.1. Hochtemperaturfasern

Bevor ich auf die konventionellen synthetischen Fasern, wie Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril usw., eingehe, möchte ich ganz kurz die sogenannten HT-Fasern, die auf Grund ihres thermischen Verhaltens eine inhärente Flammwidrigkeit aufweisen, besprechen. Die Pyrolysentemperaturen liegen — angefangen vom Beginn der Pyrolyse bis zur Selbstentzündung — bedeutend höher als bei anderen Fasern. Zudem entstehen bei der Pyrolyse zur Hauptsache nichtbrennbare Verbindungen, besonders Kohlendioxid und Wasser<sup>30</sup> (Übersichtsliteratur: 66, 67, 68, 69, 70, 71). Die LOI-Werte sind erwartungsgemäß höher als 0,27 (Tabelle 6).

Tabelle 6: LOI-Werte von HT-Fasern

Nomex®	0,27 — 0,28
Fypro®	0,29 — 0,30
PBI	0,38 — 0,43
Kynol®	0,29 — 0,30
Durette® X-101	0,35 — 0,38

Um 1960 brachte DuPont unter dem Namen HT-1 die erste Hochtemperaturfaser auf den Markt, die heute als Nomex® (Abbildung 12) großtechnisch hergestellt wird. Nach Angaben der Literatur (70, 71, 72, 73, 74, 75) handelt es sich um Poly-1,3-phenyldiaminisophthalat.

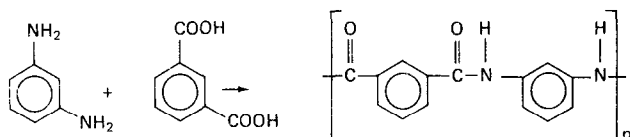
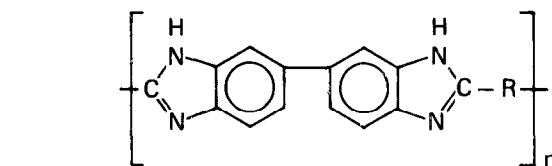
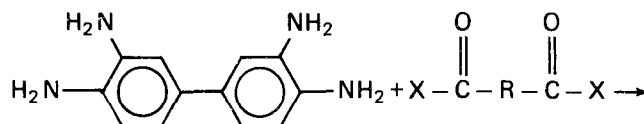


Abb. 12: Formel für Nomex®

Das aromatische Polyamid weist im großen und ganzen die gleichen mechanischen Eigenschaften wie Nylon 6 oder 6.6 auf, mit Ausnahme der stark erhöhten Wärmeresistenz, die sowohl auf die starke Wasserstoffbrückenbindung als auch auf die höhere Bindungsenergie von C=C- und CH-Bindungen in aromatischen Systemen, auf die Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen und auf die Starrheit Aromaten enthaltender Kettenmoleküle zurückzuführen ist<sup>69</sup>. Die Faser widersteht den üblichen Flamm-temperaturen um 500 °C ohne weiteres und eignet sich deshalb ausgezeichnet für Spezialzwecke, wie z. B. als Schutzbekleidung bei der Stahlherstellung, in der Petroleumindustrie, wo die Gefahr der Entzündung von ölgetränkten Kleidern besteht, in Autorenn-sport, Glashütten, Munitions- und Sprengstoffabriken, Feuerwehr, Luftfahrt. Auch in den amerikanischen Spitälern werden aus Sicherheitsgründen Pyjamas aus Nomex® hergestellt, wovon bis heute ca. 300.000 Stück in Gebrauch sind.

Einziger Nachteil dieser Faser ist das Schrumpfen unter solch extremen Temperaturbedingungen, wie sie von der Flugzeugindustrie verlangt werden. Im sogenannten Fire-pit-Test werden vollständig bekleidete Puppen mit einer Geschwindigkeit von 3 Metern pro Sekunde über einen 10 Meter langen Behälter mit brennendem JP 4-Flugzeugtreibstoff gezogen. Die effektive Einwirkungszeit der Flamme auf die Probe ist daher ca. 3 Sekunden. Die Flammentemperatur liegt zwischen 980 und 1100 °C<sup>76</sup>. Über die neueste DuPont-Entwicklung auf diesem Sektor, die HT-4-Faser, die diesen Nachteil nicht mehr aufweisen soll, haben wir im Rahmen dieser Tagung schon ausführlich gehört (vergl. Referat Dr. G. Pamm, DuPont, Genf).

Das zuerst von Marvel<sup>77,78</sup> synthetisierte und von Celanese bearbeitete Polybenzimidazol (PBI, Abbildung 13) wird durch Kondensation von Diphenylisophthalat und Diaminobenzidin in der Schmelze hergestellt und aus Dimethylacetamid trocken versponnen (71 loc. cit.). PBI weist bei 450 °C noch ein Drittel der ursprünglichen Reißfestigkeit auf (70 loc. cit., weitere Literatur: 79, 80, 81, 82, 83, 84).



X = OH, OR'  
R = Aromat

Abb. 13: Struktur des Polybenzimidazols (PBI)

Bei der Durette® X-400-Faser von Monsanto<sup>85</sup> und DuPont's Kapton® handelt es sich um Polydiimide (Abbildung 14), die durch Kondensation von Pyromelittsäureanhydrid mit einem Diamin hergestellt werden (68 loc. cit.).



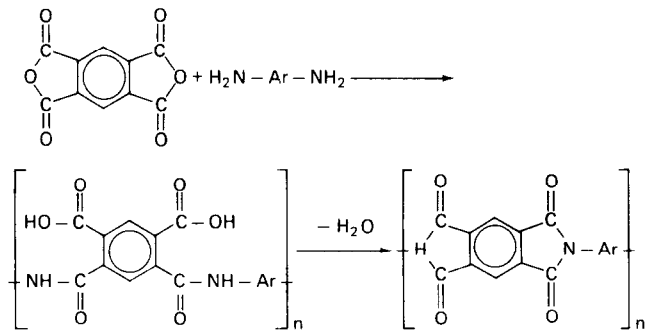


Abb. 14: Formel für Polydiimid

AKZO's Enkatherm (Abbildung 15) ist ein Metallchelate von Polyterephthaloyloxamidrazon<sup>10, 49</sup>:

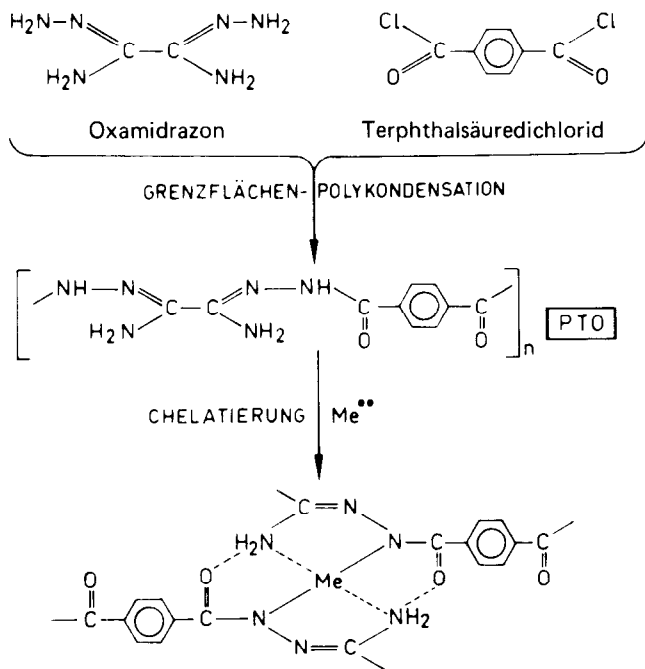


Abb. 15: Schema der Herstellung von Enkatherm<sup>®</sup> 10

Es wird durch Polykondensation von Oxamidrazon mit Terephthaloylchlorid hergestellt und kann nach Chelierung aus Alkali versponnen werden. Die Fasereigenschaften sind ähnlich denjenigen von Reyon.

Schließlich bliebe noch die Kynol<sup>®</sup>-Faser der Carborundum Company, die sehr wahrscheinlich aus Phenol und Methylchlorid mit Friedel-Crafts-Katalysatoren hergestellt wird (71 loc. cit., 86). Das hochvernetzte Polymerisat ist vollständig röntgenamorph. Die Faser ist in praktisch allen organischen Lösungsmitteln wie auch in nichtoxydierenden Säuren unlöslich. Obwohl die Faser kurzzeitig Temperaturen bis zu 2500 °C aushält, kann nicht von einer eigentlichen Hochtemperaturfaser gesprochen werden, da die Faser in Gegenwart von Sauerstoff nach längerem Erhitzen auf 150 °C abgebaut wird. Bei 260 °C tritt langsam, unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser, Verkohlung ein.

Unter die inhärent flammbeständigen Fasern fallen die chlorierten Produkte, wie PVC (Rhovyl<sup>®</sup>), PVDC

(Saran<sup>®</sup>), die Modacrylics, wie Dynel<sup>®</sup> (Union Carbide), Kanekalon<sup>®</sup> (Kanegafuchi) oder Teklan<sup>®</sup> (Courtaulds) und Verel<sup>®</sup> (Tennessee Eastman). Sie sollen hier nicht weiter besprochen werden.

5. 2. Konventionelle Fasern<sup>34, 72, 87</sup>

Im Gegensatz zu den Hochtemperaturfasern, die inhärent flammhemmende Eigenschaften aufweisen, lassen sich die konventionellen synthetischen Fasern ohne größere Schwierigkeiten anzünden. Bei den Pyrolysegasen handelt es sich um überwiegend brennbare Gase, deren Entzündungstemperaturen die Entflammbarkeit des Substrats bestimmen<sup>26, 88, 89</sup>.

5. 2. 1. Polyester

Polyesterfasern (PES), z.B. Polyäthylenterephthalat, hergestellt durch Kondensation von Äthylenglykol mit Terephthalsäure (Abbildung 16), haben in den letzten Jahren dank ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften und dem Tragekomfort die Baumwolle stark zurückgedrängt. Diese Entwicklung wird durch die bereits erlassenen und die noch zu erwartenden Flammenschutzvorschriften weiterhin sehr beschleunigt. Gegenwärtig werden in den USA 90 000 Tonnen PES zu Textilien verarbeitet, die der Flammenschutzgesetzgebung unterstehen, hauptsächlich für Teppichgarn, wovon allerdings nur ein ganz geringer Teil oberflächlich ausgerüstet ist. Man erwartet, daß in den nächsten Jahren Flammenschutzmittel vom Additivtyp bzw. reaktive Comonomere von den großen Faser- und Additivproduzenten entwickelt werden, die dann bis 1977 wiederum neue, verschärfte Flammschutzbestimmungen auf dem Bekleidungssektor nach sich ziehen werden. Bis zu diesem Zeitpunkt schätzt man, daß der Bedarf an FR-PES im Bekleidungssektor von 2200 Tonnen auf 32 000 Tonnen ansteigen wird, was einem Flammenschutzmittelbedarf von zirka 2700 Tonnen entspricht.

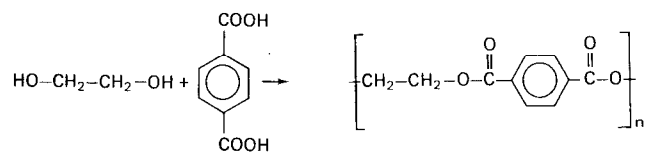


Abb. 16: Chemischer Aufbau der PES-Faser

Um den Marktanteil im Kindernachtbekleidungssektor gegen die Konkurrenz der flammgeschutztausgerüsteten Baumwolle oder der Modacrylics vergrößern zu können, wird PES nachträglich mit Tris-dibrompropylphosphat (TDBP) ausgerüstet (Abbildung 17).

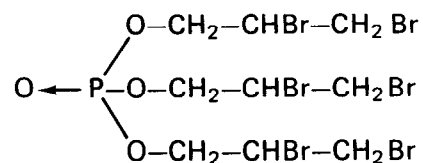


Abb. 17: Formel für Trisdibrompropylphosphat

Die Verbindung ist thermisch jedoch nicht stabil genug, um der Schmelze beigefügt werden zu können.

Wie wir ja bereits gesehen haben, erfüllt 100%iges Polyestergewebe, das mit PES-Faden genäht ist, den Vertikaltest, da das Material von der Flamme unter Schrumpfung wegschmilzt (siehe Abbildung 4). Der mit Tris-dibrompropyl-phosphat erreichte Effekt genügt, um die mit unbedrucktem PES im Vertikalbrenntest erhaltenen Ausreißer eliminieren zu können (Abbildung 18).

Andererseits gibt bei bedrucktem PES der Pigmentdruckbinder einen Gerüsteffekt, sodaß TDBP auf alle Fälle zugesetzt werden muß.

Die Abbildung des ausgerüsteten 100%igen PES-Gewebes (Abbildung 18) unterscheidet sich vom unbehandelten auch nur durch die verkohlte geschmolzene Randzone. Bis heute ist es noch nicht zufriedenstellend gelungen, dem PES/Baumwoll(CO)-Mischgewebe im technischen Maßstab durch Ausrüsten des PES oder der Baumwolle selbst die verlangten Flammfesteigenschaften zu verleihen.

Die nichtschmelzende verkohlende Baumwolle verhindert den Polyester durch den Gerüsteffekt am Wegschmelzen bzw. am Abtropfen, was die Rrennbarkeit des PES-Gewebes unterstützt. (Dieser Effekt ist an einer ausgerüsteten Probe besser ersichtlich — Abbildung 19.) So ergeben PES/CO-Mischgewebe, auf verschiedene Arten gepriift, schlechtere Brennresultate als die 100%igen Komponenten<sup>90</sup>. Auch der LOI verhält sich analog, indem das Mischgewebe einen tieferen Wert ergibt als die beiden Faserkomponenten für sich selbst.

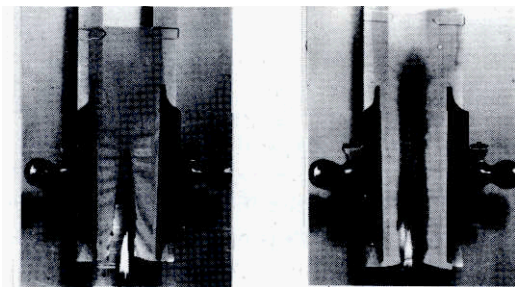


Abb. 18

Abb. 19

Abb. 18: PES-Gewebe, ausgerüstet mit 5% TDBP, schmilzt weg; man beachte die verkohlte Randzone

Abb. 19: PES/Baumwolle-Mischgewebe, flammhemmend ausgerüstet<sup>93</sup>, brennt nicht durch; als Gerüst verbleibt viel verkohlte Baumwollsubstanz<sup>82</sup>

Aus der umfangreichen Literatur, die sich mit der flammhemmenden Ausrüstung von PES/CO-Mischgeweben beschäftigt, läßt sich entnehmen, daß wegen der verschiedenartigen Wirkung der Flammschutzmittel auf Baumwolle bzw. auf Polyester in der Regel negative Wechselwirkungen auftreten, die die technologisch durchführbare Erreichung des erstrebten Zieles, nämlich das Erfüllen des Vertikaltests, stark erschweren<sup>71, 91, 92, 93, 94, 95</sup>.

Bei der von DuPont lancierten Dacron@-FLR-Polyesterstapelfaser D-489 handelt es sich nach Angabe des Produzenten um ein Copolymerisat, wahrscheinlich auf Brombasis. Als Copolymerisat stellt die Faser keine Probleme in bezug auf Wasch- und Reinigungsbeständigkeit. Es wird jedoch richtigerweise darauf aufmerksam gemacht, daß die Flammfestigkeit der

Stapelfaser vom Nahmaterial abhängig ist (auch flammgeschützte Baumwollfaden wirken als Docht!), und auch nicht-thermoplastische Gleitmittel oder Silicone können ebenso wie eine zu schwere Gewebekonstruktion im Vertikalbrenntest zum Durchbrennen führen. Die Verantwortung für die Prüfung der fertigen Kleidungsstücke, in diesem Fall von Kindernachtbekleidung, wird denn auch unter Angabe von Prüflaboratorien dem Fabrikanten auferlegt.

Als weiteres Beispiel sei Toyobos „HEIM“-Faser angeführt, die auf Grund der DAS<sup>86</sup> ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel vom Additivtyp enthalten konnte.

Daß das System der Flammschutzmittelzugabe zur Spinnlösung vor dem Verspinnen auch im Hinblick auf die Echtheitseigenschaften vielversprechend ist, geht auch aus einem japanischen Patent von Toray hervor, in dem der Zusatz von 10% Hexabrombenzol vor dem Verspinnen beschrieben wird<sup>97</sup>.

Eine ausführliche Arbeit des DuPont-Haskell-Laboratoriums für Toxikologie<sup>98</sup> machte jedoch Noffnungen auf Verwendung des flammschutztechnisch wirksamen Oktabromdiphenyls (Abbildung 20) zunichte.

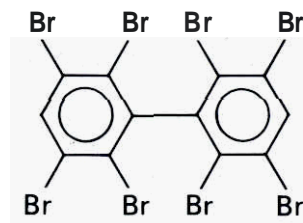


Abb. 20: Formel für Oktabromdiphenyl

Während die chlorierten Diphenyle bereits seit einiger Zeit unter Beschuß sind, wiesen die DuPont-Toxikologen nach, daß die bromierten Diphenyle, vor allem die niederen, derart stabil sind, daß die akute Toxizität wohl zu keinem Bedenken Anlaß gibt, die lipophilen Verbindungen aber gerade wegen ihrer Stabilität in den Fettgeweben, wie z. B. der Leber, akkumulieren. Seither sind diese Verbindungen zumindest in den USA tabu. Die bedeutend weniger toxischen bromierten Biphenyloxide<sup>106</sup> sind hingegen thermisch zu wenig stabil und führen wegen HBr-Abspaltung zu starken Faserverfärbungen und zu schlechter Lichtbeständigkeit.

Neben den üblichen toxikologischen Anforderungen kommt bei Textilien, insbesondere bei der Kindernachtbekleidung, noch das Moment der Hautirritation hinzu. Ist eine Bromverbindung instabil genug, um einen guten Flammschutz zu ergeben, so muß die Applikation meist an der Oberfläche des Stoffes erfolgen, was die Gefahr der Hautirritation noch erhöht. Man stellt sich deshalb immer wieder die Frage, ob man nicht halogenierte Verbindungen früher oder später für diesen Einsatzzweck nicht mehr verwenden sollte. Aber auch hier ist natürlich nur das Bessere der Feind des Guten.

Eine ganz andere Frage ist die Toxizität der Brenngase. Obwohl auch hier die halogenierten Verbindungen wegen der Bildung von Halogenwasserstoff etwas in Verruf kamen, kann man hier zu deren Verteidigung anführen, daß die in der Regel doch viel größeren Mengen Kohlenmonoxid für die Todesfälle bei

Bränden verantwortlich sind, während HBr oder HCl bereits in toxikologisch vernachlässigbaren Mengen die Schleimhäute reizen und so Menschen, die durch den verminderten Sauerstoffgehalt in ihrer Handlungsfähigkeit eingeschränkt sind, instinktiv zur Flucht treiben.

### 5.2.2. Nylon

Unter dem Oberbegriff Nylon versteht man Kondensationspolymere, deren Hauptkette Amidgruppen enthält. Das Polyamid Nylon 6.6 (Abbildung 21) wird durch Kondensation von Adipinsäure mit Hexamethyldiamin über die AH-Salzstufe, Nylon 6 durch Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam hergestellt:

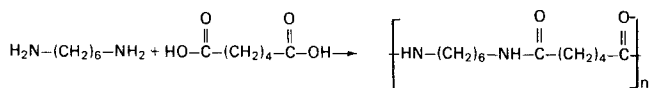


Abb. 21: Formel für Nylon 6.6

Das thermische Verhalten von Nylon 6.6 ist in etwa demjenigen des Polyesters gleichzusetzen, während die Zündung von 100%igem Nylon 6-Gewebe durch den relativ tiefen Schmelzpunkt von 215°C etwas schwieriger wird. Wie wir bereits beim Polyester gesehen haben, schmilzt auch die Nylonfaser lange bevor sich die Pyrolysegase<sup>99</sup> entzünden lassen und schrumpft von der Flamme weg. Gelegentlich tropfen auch schmelzende Teile mit der Flamme ab, was zu Sekundärbränden führen kann. Während reines Nylongewebe aus diesen Gründen, ebenso wie 100%iges PES-Gewebe, den Vertikalbrenntest AATCC 34-1966 erfüllt, können sich feinverteilte nicht- oder hochschmelzende Additive, wie Chromfarbstoffe, Ausrüstungen oder Gewebeverstärker, negativ auf die Flammfestigkeit auswirken<sup>99, 100</sup>. In Mischung mit nichtschmelzenden Fasern, wie z. B. Baumwolle, tritt wiederum durch die verkohlte Faser der sogenannte Gerüstoffeffekt auf<sup>35</sup>, durch den das Nylon am Abtropfen bzw. am Zurückweichen von der Flamme gehindert wird und so mit heißer Flamme vollständig abbrennt.

Über das thermische Verhalten und die Brennbarkeit<sup>100, 101</sup> wie über Möglichkeiten zur Verbesserung der Flammfesteigenschaften von Nylongeweben liegt eine fast unübersehbare Literatur vor, wobei in diesem Zusammenhang auf die erst kürzlich erschienene umfangreiche Arbeit von Stepniczka<sup>75</sup> verwiesen sei (201 Literaturzitate). Es erscheint aus diesem Grunde erstaunlich, daß praktisch alles Nylon, das in den Textil-Flammschutzsektor geht, nicht flammgeschützt ist. Es gibt dafür verschiedene Erklärungen: Die Notwendigkeit einer Verbesserung der Flammfesteigenschaften eines Substrats hängt ja nicht von seinem absoluten Brennverhalten ab, sondern wird in erster Linie durch das Einsatzgebiet diktiert.

Beim schärfsten, die höchsten Ansprüche stellenden Test, der gegenwärtig in Kraft ist, handelt es sich sicher um den Vertikalbrenntest für Kindernachtbekleidung. In diesen Textilsektor gingen 1972 in den USA 1800 Tonnen Polyester mit einer Vorausschätzung von 11000 Tonnen für 1977. Der Verbrauch an Nylon für den gleichen Sektor bezifferte sich 1972 auf weniger als 225 Tonnen mit einem projektierten Zuwachs auf 1350 Tonnen für 1977, also eine achtmal

kleinere Menge als Polyester. Zudem bietet ja reines Nylongewebe ohne irgendwelche Zusätze im Vertikaltest keine Schwierigkeiten, wobei durch den tieferen Schmelzpunkt des Nylons, das heißt durch das raschere Wegschrumpfen von der Flamme, die Gefahr von Ausreißen kleiner ist als beim Polyester.

Ein Zusatz von Flammschutzmitteln drängt sich dort auf, wo die Brennbarkeit des Gewebes durch Ausrüstungen erhöht wird. Die Verbesserung der Flammresistenz erfolgt dann vorzugsweise mit Thioharnstoff-Formaldehydkondensaten, indem ein Teil des Harnstoffs durch Thioharnstoff ersetzt wird. Man nimmt an, daß die Flammschutzwirkung des Thioharnstoffs auf einer Schmelzpunktniedrigung der Faser beruht, wodurch das Abtropfen bzw. Wegschrumpfen von der Flamme erleichtert wird. Es hat sich allerdings gezeigt, daß die Waschbeständigkeit den diesbezüglich scharfen Children's Nightwear-Vorschriften nicht genügt, abgesehen von den resultierenden textilen Eigenschaften, wie Aussehen, Griff usw., die im Bekleidungssektor kaum akzeptiert werden.

Auch die Zugabe von Flammschutzmitteln zum Polymeren vor der Spinn Düse als Additiv stößt auf Schwierigkeiten. Abgesehen von den hohen Verarbeitungstemperaturen um 300°C, durch die die Auswahl geeigneter Flammschutzverbindungen bereits stark eingeschränkt wird, können unter den Spinnbedingungen Chlor oder Brom unter Abspaltung von Halogenwasserstoff mit der NH-Gruppierung des Nylons reagieren, wobei die freigesetzte Säure zum Abbau des Polymeren führen kann. Phosphatester können mit Polyamiden durch Esteraustausch reagieren, was ebenfalls zu einem Abbau des Molekulargewichtes führt. Auch Lichtechtheit und Lichtbeständigkeit werden unter anderem negativ beeinflusst. Was über die bromierten Biphenyle im Zusammenhang mit dem Polyester gesagt wurde, gilt auch für Nylon. Obwohl diese Verbindungen zu den wirkungsvollsten gehören, sind sie aus toxikologischen Gründen unakzeptabel.

Das größte Einsatzgebiet für Nylon, der Teppichsektor, verlangt keine zusätzliche Ausrüstung des Nylons, das dem gegenwärtig gültigen Pillentest vollkommen genügt. Andererseits ist nicht damit zu rechnen, daß dieser Test in nächster Zeit verschärft werden wird. Auch andere Anwendungsgebiete, wie z. B. der Automobilsektor, verlangen bei reinen Nylongeweben keine zusätzliche Flammschutzbehandlung. Man nimmt darum an, daß sich bis 1977 der Einsatz von flammgeschütztem Nylon, mit Ausnahme einiger Spezialgebiete, auf den Kindernachtbekleidungssektor beschränken wird.

### 5.2.3. Polyacrylnitril

Polyacrylnitril (Abbildung 22) wird durch radikalische Polymerisation von Acrylnitril hergestellt und je nach Verfahren aus unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln versponnen.

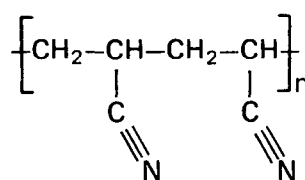


Abb. 22: Formel für Polyacrylnitril

Bei relativ geringem Energieaufwand kommt es bereits bei 250 °C zur Fremdzündung. Bei dieser Temperatur bildet Polyacrylnitril durch eine stark exotherme Ringschlußreaktion<sup>103</sup> ein sogenanntes *Leiterpolymeres*<sup>102</sup>, das an sich unbrennbar ist, aber auch nicht mehr schmilzt und so dem brennbaren Pyrolyseanteil als Gerüst dient.

Haupteinsatzgebiet für flammfestes PACN ist der Teppichgarnsektor, während ein verschwindender Anteil in den Kinderbekleidungssektor geht. Als Lösung des Brennbarkeitsproblems bot sich die Copolymerisation von Acrylnitril mit Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder den entsprechenden Bromiden an, wobei in der Regel ein Zusatz von 5 % des Comonomeren einen genügenden Flammenschutz verleiht. Es gelingt auch, durch Zusatz von 3 bis 5 % Tris-dibrompropylphosphat zur Spinnlösung ein Polyacrylnitril herzustellen, das den Teppich-Flammchutzanforderungen genügt.

Es versteht sich von selbst, daß die sogenannten Modacrylics aus Acrylnitril + Vinyl- bzw. Vinylidenhalogeniden, die nach Definition der Federal Trade Commission zwischen 35 und 85 % Acrylnitril enthalten, inhärent flammresistente Eigenschaften aufweisen. In Anbetracht der neuen Flammchutzvorschriften ist man deshalb zur Verwendung von Mischungen von PAN mit Modacrylics übergegangen.

#### Literatur:

- 1) W. M. Segall: "The US Flammable Fabrics Act"; Textile Flammability and Consumer Safety; GDI Occasional Publications 45, p. 74—80
- 2) O. Wyld: "Preventing paper, linen, canevas etc. from flaming or retaining fire"; Brit. P. 551 (1735)
- 3) J. L. Gay-Lussac; Ann. Chim. 18 (2), 211—216 (1821)
- 4) Dr. E. P. Martin, Basel; Privatbesitz
- 5) E. C. Clayton, L. L. Heffner: "Fire Resistant Composition and Fabric"; USP 2, 299.612 (1942)
- 6) J. L. Isaacs: "The Oxygen Index Flammability Test"; J. Fire Flam. 1, 36—37 (1970)
- 7) H. Hantge: „Flammschutzrüstungen von Textilien“; Textilveredlung 6 (10), 637—645 (1971)
- 8) G. L. Drake, W. A. Reeves, R. M. Perkins: "Imparting Flame Resistance to Cotton by Chemical Fixation"; Amer. Dyest. Rep. 1963, 608—611
- 9) I. M. Gottlieb: "A Theory of Flame Retardant Finishes"; Text. Res. J. 2, 156—157 (1956)
- 10) D. W. van Krevelen: „Entwicklungstendenzen bei den Chemiefasern“; Chemiefasern 21 (12), 1029—1036 (1971)
- 11) Public Law 88, 83rd Congress, June 30, 1953
- 12) CS-191-53 (45°-Test)
- 13) The Fire Technology Program 1973, National Bureau of Standards: "Fire Deaths Dramatically Reduced"; Lifeline 1 (2), 22 (1972), loc. cit.
- 14) "Home Burns and Fire Deaths and Injuries — Nature and Extent of the Problem"; US Department of Health, Education and Welfare, FY 72—R7, p. 1, 1972
- 15) "Senate Hearings on Fire Commission's Work"; Fire Chief Magazine 16 (11), 8 (1972) — (13. loc. cit.)
- 16) First Report to the President and Congress; Department of Health, Education and Welfare 1969, p. 9
- 17) International Fire Statistics 1971; Fire J. 66 (6), 59 (1972)
- 18) E. P. Martin: „Bestrebungen zur Förderung der Feuer-sicherheit, insbesondere bei Textilien“; Spinner Weber Textilveredlung 1, 17—21 (1971), vergl. auch E. P. Martin, Textile Flammability and Consumer Safety; GDI Oc. Publ. 45, p. 54
- 19) The Fire Technology Program 1973, NBS, loc. cit. (E. Passaglia: „Memorandum an Dr. F. K. Willenbrock“; March 5, 1971)
- 20) J. Nunnikoven, W. Albrecht: „Brennbarkeit von Textilien und Brandverhütung“; Melliand Textilber. 53 (1), 95—101 (1972)
- 21) M. Rieber: „Die Brennbarkeit von Textilien“; Spinner Weber Textilveredlung 1, 33—37 (1971)
- 22) M. Rieber: „Über die Normung der Prüfmethode zur Bestimmung der Brennbarkeit von Textilien“; Textilind. 73 (11), 765—770 (1971)
- 23) P. Matter (Chefarzt des Krankenhauses Davos); vergl. auch P. Matter: „Körperschädigung als Folge von Textilbränden“; Spinner Weber Textilveredlung 1, 15—16 (1971)
- 24) R. Granz: „Sie brennen wie Fackeln“; Die Zeit 22 (1973); Hamburg
- 25) Public Law 90/189 S 1003; 90th Congress Section 4, Dec. 14, 1967; US Government Printing Office Washington, D. C.
- 26) C. J. Hilado: "Flammability Handbook for Plastics"; Technomic Publishing Co. Inc., Westport/Conn., USA, 1969
- 27) Y. C. Chae: "The Role of Halogenated Fire Retardants in Inhibiting Polymer Flammability"; Polymer Conf. Series on Flammability Characteristics of Polymeric Materials; University of Utah (July 18, 1970)
- 28) R. C. Anderson: "Combustion and Flame"; J. Chem. Ed. 44, 248—260 (1967)
- 29) H. G. Elias; Makromolcküle, Hüthig & Wepf, Basel — Heidelberg (1971), S. 288
- 30) U. Einsele: „Über Brennverhalten und Brennmechanismus von Synthesefasern“; Lenzinger Berichte 33, 108—118 (1972)
- 31) R. C. Corlett: "Introduction to Flammability Characteristics of Polymeric Materials"; Polymer Conference Series, University of Utah (June 1970)
- 32) Aufnahmen Dr. P. Hofmann, Div. Kunststoffe & Additive, Geschäftszweig Additive, Anwendung Flamm-schutz, CIBA-GEIGY AG, Basel
- 33) L. W. Sayers: "The Flammability of Fibres, Fabrics and Garments"; Text. Inst. Ind. 3, 168—171 (1965)
- 34) R. C. Nametz: "Flame-Retarding Synthetic Textile Fibers"; Ind. Eng. Chem. 62 (3), 41—53 (1970)
- 35) W. Kruse: "The Combustibility and Flame-resistant Finishing of Mixed Textiles"; Textile Flammability and Consumer Safety; GDI Occ. Publ. 45, p. 137 (vergl. auch 95)
- 36) C. P. Fenimore, F. J. Martin: "Flammability of Polymers"; Combustion & Flame 10, 135—139 (1966)
- 37) C. P. Fenimore, G. W. Jones: "Modes of Inhibiting Polymer Flammability"; Combustion & Flame 10, 295—301 (1966)
- 38) C. P. Fenimore, F. J. Martin: "Candle-Type-Test for Flammability of Polymers"; Mod. Plast. 43 (3), 141—148 (1966)
- 39) R. A. Aenishänslin: „Brennbare Faserstoffe und flammhemmende Ausrüstungen“; Textilind. 73 (11), 760—765 (1971)
- 40) G. C. Tesoro, C. H. Meiser: "Some Effects of Chemical Composition on the Flammability Behaviour of Textiles"; Text. Res. J. 40 (5), 430—436 (1970)
- 41) I. N. Einhorn: "Fire Retardants in Polymeric Materials"; Polymer Conference Series, University of Utah (June 1970), loc. cit.
- 42) C. J. Hilado: "Flame-Retardant Urethane Foams"; J. Cell. Plast. 4, 339—343 (1968)
- 43) R. C. Nametz: "Self-Extinguishing Polyester Resins"; Ind. Eng. Chem. 59 (5), 99—116 (1967)

- 44) A. R. Ingram: "N-Chloro and N-Nitroso Compounds as Synergists for the Selfextinguishing Action of Bromine Compounds in Polystyrene"; *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 2485—2495 (1964)
- 45) H. Piechota: "Some Correlations between Raw Materials, Formulation, and Flame-Retardant Properties of Rigid Urethane Foams"; *J. Cell-Plast.* **1**, 186—199 (1965)
- 46) J. W. Lyons: "Mechanism of Fire Retardation with Phosphorous Compounds: some Speculations"; *J. Fire and Flam.* **1**, 302—311 (1970)
- 47) N. E. Boyer: "How to Make Plastics Resistant to Flame, Heat and Sun"; *Plast. Technol.* **8** (11), 33—36 (1962)
- 48) J. R. van Wazer: "Phosphorus and Its Compounds"; Vol. II (Interscience 1958), p. 1955
- 49) D. W. van Krevelen: "New Developments in the Field of Flame-Resistant Fibres"; *Angew. Makromol. Chem.* **22**, 133—157 (1972)
- 50) C. J. Hilado: "Analysis of Some Flammability Characteristics of Cellular Polymers"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **7**, 81—93 (1958)
- 51) E. A. Dickert, G. C. Toone: "Chemistry and Flame-Retardancy of Rigid Urethane Foams"; *Mod. Plast.* **42** (5), 197—204 (1965)
- 52) P. Hofmann, R. Rohringer: „Beitrag zur Beschreibung des Brennverhaltens von Textilien“; *Textilveredlung* **6** (10), 664—671 (1971)
- 53) J. J. Pitts, P. H. Scott, D. G. Powell: "Thermal Decomposition of Antimony Oxychloride and Mode in Flame Retardancy"; *J. Cell. Plast.* **6**, 35—37 (1970)
- 54) J. J. Pitts: "Antimony-Halogen Synergistic Reaction in Fire-Retardants"; *J. Fire & Flam.* **3** (1), 51—84 (1972)
- 55) M. A. Kasem, H. R. Richards: "Flame-Retardants for Fabrics"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11** (2), 114—133 (1972)
- 56) S. Steingiser: "A Philosophy of Fire Testing"; *J. Fire & Flam.* **3** (7), 238—253 (1972)
- 57) C. A. Baker: „How the Standard for Infant's Wear Will Affect Producers and Retailers“; *ADR* **1**, 23—26 (1972)
- 58) Aufnahmen von R. Aenishänslin, CIBA-GEIGY AG, Basel
- 59) S. E. Kemp: "Textile Flammability Regulations in Great Britain"; *Textile Flammability and Consumer Safety*; GDI Occ. Publ. **45**, p. 65
- 60) E. Stamm: „Zur Gesetzgebung über die Entflammbarkeit von Textilien“; *Textilveredlung* **6** (10), 631—636 (1971)
- 61) TIPS: "A Newsletter of Consumer Interest"; *Fact Sheet*, May 1973
- 62) L. Meckel: „Kennwerte für das Brandverhalten von Textilien“; *Textilind.* **73** (9), 580—581 (1971)
- 63) M. Rieber: „Stand der Entwicklung von Methoden zur Prüfung der Brennbarkeit von Textilien I + II“; *Chemiefasern* **20**, 1070—1072 (1970); **21**, 55—59 (1971)
- 64) AHIBA AG, Birsfelden-Basel, Schweiz
- 65) G. Stamm: „Prüfung des Brennverhaltens textiler Boden- und Wandbeläge“; *Textilveredlung* **8** (6), 326—336 (1973)
- 66) *Polymer Symposia*, **19**: "High Temperature Resis Fibers"; Interscience 1967, ed. A. H. Frazer
- 67) *Encycl. of Polymer Science and Technology*, **7**: "Heat-Resistant Polymers"; *J. Wiley-Intersc. Publ.*, p. 478, 1967
- 68) A. H. Frazer: "High Temperature Resistant Polymers"; *Polymer Reviews* No. **17**, Interscience Publ. 1968
- 69) H. Herlinger: „Hochtemperaturbeständige Fasermaterialien aus organischen Grundstoffen“; *Text.-Prax.* **Int.** **3**, 181—183 (1972); **4**, 243—246 (1972)
- 70) J. R. Collins: "Flame-Resistant Fibers"; *Plastics and Polymers* **10**, 283—289 (1972)
- 71) G. L. Drake: "Fire-Resistant Textiles"; *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2nd Ed., Supplement Volume; *N. Y. Interscience* 1971, p. 944—964
- 72) U. Einsele: „Über die Flammfestausrüstung von Textilien“; *Text.-Prax. Int.* **27** (3), 172—175 (1972); **27** (4), 224—227 (1972)
- 73) "Synthetic Linear Polyamides and Their Preparation"; DuPont; *Brit. P.* 901.159 (1962)
- 74) C. W. Stephens, DuPont: "Polyamides from N,N'-bis (3-aminophenyl)-isophthalamide"; USP 3,049.518
- 75) H. E. Stepniczka: „Die Herstellung schwer entflammbarer Polyamidgewebe“; *Textilveredlung* **8** (6), 293—310 (1973)
- 76) E. R. Kaswell: "Some Thoughts and Information on Non-Flammable Products"; *TCC* **4**, 33—40 (1972); vgl. auch E. R. Kaswell: „Überlegungen und Informationen über flammfeste Produkte“; *Lenzinger Berichte* **33**, 12—22 (1972)
- 77) H. A. Vogel, C. S. Marvel: "Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers"; *J. Polym. Sci.* **50**, 511—539 (1961)
- 78) C. S. Marvel: "Thermally Stable Polymers with Aromatic Recurring Units"; *J. Macromol. Sci., Part A1* (1), 7—28 (1967)
- 79) K. C. Brinker, I. M. Robinson, DuPont: "Polybenzimidazoles"; USP 2,895.948 (1959)
- 80) H. A. Vogel, C. S. Marvel: "Polybenzimidazoles, II"; *J. Polym. Sci. A1*, 1531—1541 (1963)
- 81) L. Plummer, C. S. Marvel: "Polybenzimidazoles, III"; *J. Polym. Sci. A2*, 2559—2569 (1964)
- 82) R. T. Foster, C. S. Marvel: "Polybenzimidazoles, IV; Polybenzimidazoles Containing Aryl Ether Linkages"; *J. Polym. Sci. A3*, 417—421 (1965)
- 83) C. S. Marvel, H. A. Vogel: "Polybenzimidazoles and Their Preparation"; USP 3,174.947 (1965)
- 84) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai: "Polybenzimidazoles"; *J. Polym. Sci. A2*, 2605—2615 (1964)
- 85) Anonym: "Textile Makers Spur Flammability Research"; *Chem. Eng. News* **48** (14), 34—35 (1970)
- 86) Anonym: "Non Flammable Kynol"; *Chem. Eng. News* **47** (17), 16 (1969)
- 87) M. A. Kasem, H. K. Rouette: "Flammability and Flame-Retarding of Fabrics: a Review"; *J. Fire & Flam.* **3**, 316—329 (1972)
- 88) S. I. Madorsky: "Thermal Degradation of Organic Polymers"; *Polym. Rev.* **7**, Interscience 1964, p. 272; loc. cit.
- 89) P. Hofmann, F. Raschdorf: „Beitrag zur Beschreibung der Reaktionen von Flammenschutzmitteln mit Baumwolle und Polyester im Bereiche der Pyrolyse“; *Textilveredlung* **5** (6), 486—497 (1970)
- 90) W. Kruse, K. Phillip: „Schwerentflammbare Textilien“; *Melliand Textilber.* **49** (2), 203—212 (1968)
- 91) G. C. Tesoro: "Flame-Retardant Fabrics: Are Researchers on the Right Track?"; *TCC* **1** (14), 26—29 (1969)
- 92) J. DiPietro, H. Stepniczka, R. C. Nametz: "A Study of Flammability of Cotton, Polyester and Their Blends"; *Text. Res. J.* **41** (7), 593—599 (1971)
- 93) P. Hofmann, R. Loss: „Konzept einer Flammschutz-ausrüstung von Polyester/Baumwoll-Mischgeweben“; *Textilveredlung* **8** (6), 310—317 (1973) und darin zitierte Referate
- 94) H. Stepniczka, J. DiPietro: "Flammability Characteristics of Cotton and Polyester Fibers"; *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2149—2172 (1971)
- 95) W. Kruse: „Brennverhalten und flammfeste Ausrüstung von Mischtextilien“; *Melliand Textilber.* **50** (4), 460—469 (1969)
- 96) „Flammabweisender thermoplastischer Polyester“; DBP 2,111.202 — Toyo Boseki K. K., Osaka (Japan), 1971
- 97) "A Polyethylene Terephthalate Composition"; *Toray Industries, Inc., Jap. P.* 7,132.865 (1971)
- 98) J. G. Aftosmis et. al., Haskell Lab. for Toxicology and Industrial Medicine, E. I. DuPont de Nemours, Inc.: "The Toxicology of Brominated Biphenyls — I. Oral Toxicity and Embryotoxicity,

- II. Skin, Eye and Inhalation Toxicity and an Acute Test Method for Evaluating Hepatotoxicity and Accumulation in Body Fat"; presented at the Society of Toxicology Meetings at Williamsburg, Virginia, March 8, 1972
- <sup>99)</sup> T. Hasselstrom et. al.: "The Behaviour of Nylon Oxford Cloth '41' on Pyrolysis"; Text. Res. J. 30, 742—748 (1952)
- <sup>100)</sup> R. Aenishänslin: „Probleme der flammhemmenden Ausrüstung von Faserstoffen“; Melliand Textilber. 49 (10), 1210—1212 (1968)
- <sup>101)</sup> J. DiPietro, H. Barda, H. Stepniczka: "Burning Characteristics of Cotton, Polyester and Nylon Fabrics"; Text. Chem. Color. 3 (2), 46—53 (1971)
- <sup>102)</sup> W. G. Vosburgh: "The Heat Treatment of Orlon Acrylic Fiber to Render It Fireproof"; Text. Res. J. 30, 882—896 (1960)
- <sup>103)</sup> Dr. R. Zbinden, CIBA-GEIGY AG, Privatmitteilung
- <sup>104)</sup> U. Einsele: „Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Flammenschutzmitteln bei Cellulosefasern“; Textilind. 72 (12), 984—990 (1970)
- <sup>105)</sup> E. P. Martin: „Zur Frage der Brennbarkeit moderner Textilgewebe“; Chimia 18, 48—56 (1964)
- <sup>106)</sup> J. M. Norris et. al.: "Tox. and Environmental Factors Involved in the Selection of Decabromodiphenyl Oxide as a Fire Retardant Chemical"; presented paper at the Conference on Polymeric Materials for Unusual Service Conditions, Ames Research Center, National Aeronautics and Space Administration, Moffett Field, California, November 29, 1972
- <sup>107)</sup> Privatmitteilung Prof. R. H. Barker, Clemson University, College of Industrial Management and Textile Science, Clemson, South Carolina, USA

## Diskussion

**Valk:** Herzlichen Dank, Herr Dr. Lyssy, für das klare Übersichtsreferat. Gerade zu diesem Themenkreis paßt ja ganz ausgezeichnet, was Sie heute früh zu mir sagten, nämlich, daß es nicht unwichtig ist, wenn man eine technische Entwicklung betreibt, sich auch Gedanken darüber zu machen, was eines Tages von irgendeiner anderen Seite in diesem Zusammenhang auf einen zukommt.

**Meckel:** Würden Sie mir zustimmen, daß die bisherigen gesetzlichen Regelungen in den verschiedenen Ländern — vielleicht können Sie etwas Besonderes zur Schweiz sagen — mit Ausnahme von Großbritannien zu keiner statistisch erfaßten Verringerung von Todesfällen bei Brandkatastrophen bisher geführt haben? In England traten ja gleichzeitig mit der Night-Dress-Regulation besondere Schutzvorschriften für Kamine in Kraft, wodurch sich nicht feststellen läßt, was eigentlich die Ursache für den Rückgang derartiger Unfälle war.

Glauben Sie, daß man kurzfristig — ich meine hier in drei Jahren — schwerbrennbare Textilien zur Verfügung haben könnte, um damit wesentliche Bereiche des Bekleidungssektors abzudecken, unter der Voraussetzung, daß andere Bedingungen, die der Verbraucher stellt, beispielsweise Pflegeleichtigkeit, Tragekomfort, Farbgebung, vielleicht auch Preis, nicht wesentlich beeinträchtigt werden?

**Lyssy:** Es ist ja allgemein bekannt, daß die Statistik in Amerika anders betrieben wird als in Europa, wo sie auch ganz anders gelagert ist. So nimmt man heute vielfach an, daß bei der Erstellung der Statistik viel zu wenig differenziert wurde. Man hat beispielsweise Kleiderbrände viel zu wenig herausgestellt, sodaß man in Deutschland gegenwärtig daran gehen soll, eine Statistik auszuarbeiten, die genau festlegen soll, inwieweit die Bekleidung im Gegensatz zu anderen Brandursachen an Brandunfällen beteiligt ist. Daraus sollte sich besser beurteilen lassen, wie weit es sinnvoll ist, flammfeste Textilien herzustellen.

Ich glaube, daß man in Europa nun abwarten muß, bis die entsprechenden Statistiken vorliegen.

Durch die bereits bestehenden Vorschriften in den USA — wie weit sinnvoll oder nicht sinnvoll, ergäbe wohl eine längere Diskussion — sind wir in Europa gezwungen, ebenfalls diese Vorschriften einzuhalten, wenn wir dorthin exportieren wollen. So hat sich beispielsweise die gesamte deutsche und schwedische Automobilindustrie aus Exportgründen auf die US-Vorschriften eingestellt. Dasselbe wird auch ganz unabhängig von statistischen Untersuchungen oder von der statistischen Notwendigkeit für ganz Europa zutreffen.

Ihre zweite Frage ist wohl nicht so einfach zu beantworten. Hier müssen wir doch auch wieder die amerikanischen Vorschriften in den Vordergrund schieben, die ja für alles auslösend gewirkt haben. Nachdem nun DuPont eine flammgeschützte Faser anbietet, werden wahrscheinlich in den nächsten zwei, drei Jahren auch andere Firmen, zum Beispiel deutsche Faserhersteller, eine entsprechende flammgeschützte Faser auf den Markt bringen.

Die Frage des Einsatzes oder überhaupt des Sinnes dieser Fasern hängt wohl wieder von der Gesetzgebung ab. Es dürfte sich hier um einen circulus vitiosus handeln: Wenn beispielsweise ein Hersteller ein Flammfestmittel für Polyester entwickelte, das den Griff nicht zu sehr beeinflusst und das preislich akzeptabel wäre — die wichtigste Verträglichkeit eines Flammfestmittels ist ja der Preis —, dann würden sicher auch sofort weitere Gesetze nachfolgen. Wir in Europa sind noch nicht so weit wie die USA, wo Gesetze bereits erlassen werden, bevor sie überhaupt technisch erfüllbar sind, wie beispielsweise jene, die die Automobilabgasreinigung betreffen. In Europa werden sicher die Gesetze so lange auf sich warten lassen, bis die technische Durchführbarkeit gegeben ist, und umgekehrt, so lange die Gesetzgebung niemanden zwingt — es sei denn für den Export —, für etwas Geld zu zahlen, wird er es nicht freiwillig tun, wie beispielsweise für die Flammfestausrüstung eines Gewebes.

**Merkle:** Ich gebe Ihnen ganz recht, die Gesetze sollten sich primär dem technischen Stand anpassen. Wir wissen ja, daß vor allem in den USA auf dem Phosphatabwassergebiet, auf dem Brennbarkeitsgebiet, die Gesetze den technischen Errungenschaften weit voranmarschieren.

Wenn Sie das **Doc 33** über die Brennbarkeit im Automobilbau erwähnen, muß ich dazu ergänzen, daß man auf solcher Basis leicht Gesetze erlassen kann, denn es ist ja fast schwierig, Materialien zu finden, die diese Bedingungen der Horizontalbrennbarkeit nicht erfüllen. Solche Gesetze kann man natürlich spielend machen, sie nützen aber kaum jemandem. Ich kann mir nicht vorstellen, daß die Prüfung nach Doc 33, die wir laufend durchführen, irgend jemandem in einem brennenden Automobil nützt, da ja vor allem das Benzin brennt. Senkrecht angeordnet brennen dieselben Artikel meist wunderbar. Aber die Vorschrift lautet: „Waagrecht prüfen.“ Und man hat damit auch dem Gesetz Genüge getan.

**Lyssy:** Ich glaube, ich habe darauf hingewiesen, daß zwischen der Erfüllung eines Tests und dem tatsächlichen Brandverhalten ein großer Unterschied besteht.

**Valk:** Da scheint das Problem zu liegen. Denn es kümmert niemanden, der ein solches Gesetz macht, ob das, was das Gesetz vorschreibt, auch tatsächlich vernünftig nachprüfbar ist.

**Albrecht:** Die Amerikaner fangen ja an, sich kritischer zu ihrem Children-sleep-wear-Gesetz zu stellen, das inzwischen der Staat Washington auf Größen von 0 bis 14 ausgedehnt hat. Die Praxis hat nämlich Sorgen. Das Prüfen ist zwar relativ einfach, nachdem das fertige Stück dem Test unterworfen wird. Kinderbekleidung ist aber oft etwas Dekoratives, und da erhebt sich zunächst die Frage: Wie erfasse ich das Dekorative, und mit welchen Waschbedingungen muß ich rechnen, zumal man sich doch nicht vorstellen kann, daß von San Francisco bis Washington und von der kanadischen Grenze bis hinunter nach Mexiko überall dieselben Wasserbedingungen vorhanden sind? Sie haben mit Recht auf den Einfluß von Kalkskeletts hingewiesen. Selbst wenn das Waschmittel vorgeschrieben werden sollte, so kann ich doch nicht auch noch destilliertes Wasser vorschreiben!

Daher muß ich mit unterschiedlichen Effektgrenzen rechnen, und diese sind die Amerikaner dabei, zu erfassen.

Man findet auch schon teilweise in der Literatur das Problem angeschnitten und fragt sich nun, wohin das führen soll: auf der einen Seite die Gesetzesmaschinerie, die ihre Maßnahmen weitertreiben will, und auf der anderen Seite die Praxis, die die Waschverhältnisse vorgibt. Wie läßt sich das Ganze praktisch miteinander vereinbaren?

**Lyssy:** Das ist ein sehr heikles Problem, denn selbst in den USA streiten sich die Gelehrten darüber, was man in bezug auf Waschmittel unternehmen soll. Soll man phosphatfreie Waschmittel nehmen, die wegen der Eutopierung von Gewässern verlangt werden, dann gibt es auch wieder Schwierigkeiten mit dem Flammschutzmittel, oder soll man zu den üblichen phosphathaltigen Waschmitteln übergehen, dann führt das wieder zu einer Gewässerverschmutzung. So ist zum Beispiel im Staate New York bereits ein Antrag erlassen worden, nach dem phosphathaltige Waschmittel wieder eingeführt werden sollen. Selbst wenn Sie mir versprechen, ein Geheimhaltungsabkommen zu unterschreiben, kann ich Ihnen die Antwort darauf nicht geben.

**Stöhr:** Aus Ihren Tabellen und aus Ihren Bemerkungen ging hervor, daß Polyester eigentlich einen sehr guten LOI-Wert besitzt. Stimmen Sie mit mir überein, daß der normale Polyester — sei es durch eine kleine Änderung der Konstruktion, sei es durch bekannte Ausrüstungsverfahren — allen auf der Welt bestehenden gesetzlichen Vorschriften genügen kann?

Sie haben aber — obwohl Polyester einen recht guten LOI-Wert besitzt — einige Firmen genannt, auch japanische, die auf diesem Gebiet umfassend arbeiten, und den Eindruck erweckt, daß man auf diesem Gebiet riesige Fortschritte erwirkt hätte. Es ist aber bekannt, daß einige japanische Firmen erhebliche Schwierigkeiten auf dem Markt hatten und zum Teil sogar ihre Produkte vom Markt zurückgezogen haben und daß sich damit die Preise nahezu verdoppelt haben. Welchen Sinn hat ein Polyester, der eine etwas bessere Flammbeständigkeit besitzt, wenn er nachher mit Baumwolle gemischt wird, wo man dann doch wieder auf die üblichen Baumwollausrüstungsverfahren zurückgreifen muß?

Abschließend würden mich noch alle Mittel interessieren, die Sie als Additive erwähnt haben, die halogenhaltige Verbindungen waren. Sie haben dazu erwähnt, daß diese Halogenadditive vielleicht nur kurzfristig von Bedeutung sein werden. Wenn man alles zusammenzieht, die Erfolge, die man bisher erreicht hat, und die Fraglichkeit dieser Halogenkomponenten als Additive, so erhebt sich doch die Frage, ob man mit dem normalen Polyester, wie er derzeit auf dem Markt ist, nicht doch noch am besten fährt.

**Lyssy:** Ihre erste Frage, so wie sie gestellt ist, muß ich mit ja beantworten. Nur glaube ich nicht, daß der Polyester größtenteils ungefärbt, unausgerüstet und ungenäht oder nur mit Polyester genäht verarbeitet werden kann. Der benötigte Flammschutz bezieht sich ja nicht auf den Polyester als solchen, sondern vielmehr auf die verschiedenen Gerüsteffekte, die durch Ausrüstung, Druck usw. auftreten können. Deshalb und zur Verhinderung von Ausreißen (das US-Gesetz ist hier außerordentlich streng; selbst wenn in einem Normalfall das Polyestergewebe den Test auf Grund entsprechender Gewebestärke und Texturierung besteht und bloß ein oder zwei Ihrer Proben durchfallen, dann schicken sie die ganze Serie mit einem entsprechenden Gerichtsverfahren am Hals zurück!), rüstet man mit 5% Trisdibrompropylphosphat aus. Daß dieser Effekt nicht ausreicht, um Polyester/Baumwollmischgewebe flammfest zu machen — das habe ich wohl unterstrichen.

Wir vertreten deshalb die Meinung, daß sich die Arbeiten vor allem auf Polyester/Baumwollmischungen konzentrieren sollten. Man kann zwar den Polyester durch den gegenwärtigen Test „durchschmuggeln“, aber trotzdem wird man die Polyester/Baumwollmischgewebe nicht durchbringen. Hier liegt die Aufgabe der Industrie, den Polyester/Baumwollmischungen, neben einem guten Griff und einer geringen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften, einen relativ guten Flammschutz zu verleihen.

Gegenwärtig beschreiben die meisten Patente Halogen als Zusatz oder als Comonomeres. Die Tatsache, daß DuPont mit einem Copolymerisat auf den Markt gekommen ist, zeigt deutlich, daß DuPont glaubte, daß es — gezwungen durch die Gesetzgebung — nötig sei, mit einem Produkt auf den Markt zu kommen, daß sie aber die Lösung in Form eines Additivs oder einer Oberflächenapplikation noch nicht gefunden haben. Sicher — der Not gehorchend und nicht dem eig'nen Triebe — sind sie zu einem Comonomeren gegangen; denn welcher Hersteller, der eine Großproduktion eines Produktes laufen hat, möchte daneben eine zweite Linie aufnehmen? Es ist doch günstiger, ein billiges Produkt durch Zugabe oder durch Ausrüstung zu modifizieren. Ich glaube auch, daß sich die Arbeiten auf dem Polyestergebiet hauptsächlich auf Phosphor konzentrieren werden.

**Zeisberger:** Sie hatten ausgeführt, daß vor allem die toxikologische Frage bei den bromierten Verbindungen eine große Rolle spielt. Dazu kommt die Frage, die von einigen Diskussteilnehmern schon angeschnitten wurde: Wie steht es nun mit der Auswaschbarkeit? Auch Sie hatten gesagt, daß die thermische Beständigkeit solcher Additive fraglich sei, sodaß eine Zugabe zur Schmelze kaum möglich sein dürfte.

Ich glaube aber, daß nur die Zugabe zur Schmelze vor dem Verspinnen die Gewähr bietet, die Auswaschbarkeit des Flammschutzmittels wirklich zu verhindern. Ist Ihnen darüber etwas bekannt, daß man ein altbekanntes Pigment, das hochbromierte Cu-Phthalocyanin, das ca. 70% Brom enthält und thermisch bis 300°C beständig ist, in die Schmelze von Polyester eingebracht und dadurch die Möglichkeiten eines Flammschutzes geprüft hat? Es sollen auch schon 2%, bezogen auf die Faser, von diesem Produkt inkorporiert worden sein, ohne daß sich Schwierigkeiten beim Verspinnen ergaben.

**Lyssy:** Nein, ich habe davon noch nie gehört. Ich glaube, es besteht hier ein gewisses Problem — vielleicht ist es die Quadratur des Zirkels, daß man eben ein Produkt braucht, das bis zu 300°C beständig ist, sich aber zwischen 300 und 350°C zu zersetzen beginnt, sodaß das Brom frei wird, wenn die Verbrennung eintritt.

Auch bezüglich der Auswaschbarkeit haben wir gewisse Gegensätze beobachtet. Wenn ein Produkt eingearbeitet werden muß, muß es stabil sein. Wenn es aber stabil ist, dann ist es ein schlechtes Flammschutzmittel. Das Trisdibrompropylphosphat ist eben gerade deswegen — abgesehen von der Bromphosphorwirkung — ein so hervorragendes Flammschutzmittel, weil es im richtigen Temperaturbereich den Phosphor und das Brom freigibt. Das führt dann natürlich wieder zu Problemen der Auswaschbarkeit, die eher durch additive Zusätze gelöst werden, und der Teufelskreis beginnt von vorne. Es ist auch gelungen, Oktabromdiphenyl bis zu 20% in Polyester einzuspinnen, das gibt durchaus vernünftige Fasern, wobei Polyester ja etliches mehr verträgt als Regeneratzellulose. Mit Mengen von 2% glaube ich aber kaum, daß man einen genügenden Flammschutz erhalten kann.

## Schwer entflammbare Zellulosefasern

Dr. Jürenus H a r m s, Doz. Dr. Hans K r ä s s i g  
Chemiefaser Lenzing AG., Lenzing

Nach einer kurzen Darstellung der während der Entzündung und Verbrennung zellulosischer Fasern ablaufenden Vorgänge wird der Mechanismus der Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln behandelt.

Für die Herstellung zellulosischer Chemiefasern mit schwerer Entflammbarkeit stehen prinzipiell die Einlagerung flammhemmender Chemikalien in die Faser auf dem Weg über die Spinnlösung und zum anderen die Herstellung einer chemischen Bindung von flammhemmend wirkenden Reagentien und dem Zellulosemolekül durch Substitutionsreaktionen oder durch Pfropfung zur Verfügung.

Die derzeit noch allzu hohen Preise für flammhemmend wirkende Chemikalien bilden ein wesentliches Hindernis für die breite Anwendung von schwer entflammbaren Chemiefasern in Konsumgütern.

Für die chemische Industrie ergibt sich hier ein interessanter neuer Markt in der Größenordnung von 100.000 t neuartiger Chemikalien.

After a brief description of the processes occurring during ignition and combustion of cellulose fibres, this paper shows how the effects of flame-proofing agents are achieved.

In principle, there are two ways of producing flame-resistant cellulose man-made fibres: the deposit of flame-proofing chemicals in the fibre via the spinning solution or a chemically bonding of the flame-proofing agents to the cellulose molecule by substitution or grafting.

Current prices for flame-proofing agents, which are still too high, are a major obstacle to a wide application of flame-resistant chemical fibres for consumer goods.

For the chemical industry this means an interesting new market for 100.000 t of new chemicals.

### Einleitung

Herr Dr. Lyssy hat Sie in seinem Vortrag in sehr ausführlicher Weise und in anschaulicher Form mit den grundlegenden Erkenntnissen über den Verbrennungsprozeß textiler Fasern, seinen verschiedenen Phasen und mit den Prinzipien des Flammenschutzes sowie den gesetzlichen Maßnahmen in verschiedenen Ländern bekannt gemacht. Ich kann mich daher kurz fassen und werde mich nur auf die spezifischen Probleme konzentrieren, die bei Textilien aus Zellulosechemiefasern auftreten, also den Zündungs- und Verbrennungsprozeß, den Mechanismus des Flammenschutzes und die verschiedenen Alternativen der Herstellung flammfester zellulosischer Chemiefasern behandeln.

### Der Verbrennungsprozeß bei Textilien aus Zellulose

Der Mechanismus der Verbrennung ist ein kompliziertes Phänomen, wie Herr Dr. Lyssy bereits eingehend dargelegt hat. Das in Abbildung 1 dargestellte Schema soll Ihnen die Vorgänge nochmals veranschaulichen.

Wird Zellulose, also ein Textil aus Baumwolle, Zellwolle o. ä., erwärmt — mit oder ohne Flamme —, so schmilzt sie bekanntlich zum Unterschied von den

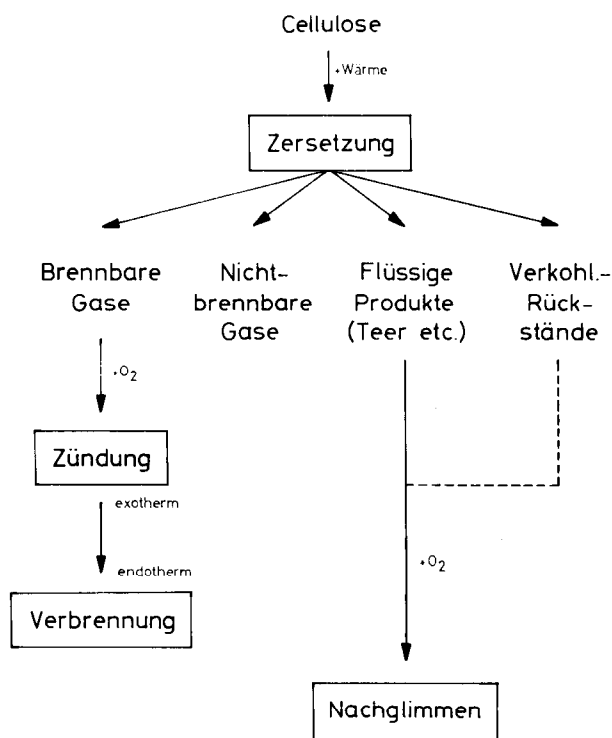


Abb. 1: Vorgänge bei der Verbrennung von Textilien aus Zellulose

meisten synthetischen Fasern nicht, sondern es beginnt eine mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung unter Bildung von verschiedenen Zersetzungsprodukten, unter anderem von brennbaren Gasen.

In Gegenwart von Luftsauerstoff entzünden sich diese durch Fremdzündung (z. B. Flamme, Funke) oder durch Selbstzündung bei Erreichen der Zündtemperatur. Wird durch Wärmezufuhr von außen oder durch exotherme Reaktionen die Temperatur aufrecht erhalten, so schreitet die Verbrennung fort. Teerartige, stark kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte können dabei die Ursache des oft zu beobachtenden Nachglimmens sein.

Die pyrolytische Zersetzung kann bei Zellulose auf zwei Wegen erfolgen:

- einmal durch Abbau zu Anhydrozuckern, der flüchtige Zersetzungsprodukte zur Folge hat, und
- zum anderen durch Dehydrierung, das heißt durch Wasserentzug aus dem Zellulosemolekül, die direkt zur Bildung fester, kohlenstoffreicher Produkte führt.

Der erste Vorgang liefert zusätzlichen, die weitere Verbrennung unterstützenden Brennstoff. Die dehydrierende Zersetzung führt dagegen zu einer Verringerung der die Verbrennung unterstützenden Zersetzungsprodukte und ist daher vom Standpunkt des Flammenschutzes die günstigere Art der thermischen Zersetzung.

Das Schema des Verbrennungsvorganges zeigt also, daß folgende Bedingungen den Entflammungs- und Verbrennungsprozeß begünstigen:

- niedere Zersetzungstemperatur der Faser,
- Entstehung brennbarer Gase,
- ungehinderte Zufuhr von Luftsauerstoff,



- niedere Zündtemperatur,
- weitere Wärmezufuhr von außen oder durch exothermen Zersetzungsprozeß.

**Der Mechanismus des Flammschutzes bei Textilien aus Zellulose**

Aus dem über die Vorgänge beim Verbrennungsprozeß Gesagten lassen sich die Flammschutzmaßnahmen bereits ableiten. Will man in den Ablauf der den Brennvorgang unterstützenden Pyrolyse eingreifen, so gilt es einerseits den Sauerstoffzutritt zu verhindern bzw. das Sauerstoffangebot zu verdünnen und andererseits den pyrolytischen Vorgang in eine Richtung zu lenken, in der ein Minimum an flüchtigen, die Verbrennung unterstützenden Spaltprodukten und ein Maximum an Verkohlungsrückständen entstehen kann.

Generell werden heute hierzu Flammschutzmittel verwendet, die nach einem der folgenden Prinzipien wirksam sind:

1. Flammschutzmittel, die sich unter der Flammeneinwirkung zersetzen, dabei nichtbrennbare Gase bilden und eventuell auch in den Mechanismus der Pyrolyse der Zellulose unter Radikalbildung eingreifen. Zu dieser Gruppe zählen die halogenhaltigen Flammenschutzmittel.
2. Flammschutzmittel, die unter dem Einfluß der Flammeneinwirkung schmelzen und die Oberfläche des zu schützenden Materials gegenüber dem Sauerstoff der Luft abschirmen (phosphor- oder borhaltige Verbindungen).
3. Flammschutzmittel, die unter dem Einfluß der Flammeneinwirkung bzw. der Entflammung das Zellulosemolekül dehydrieren, das heißt ihm Wasser entziehen, sodaß an Stelle von brennbaren Gasen verkohlte feste Rückstände gebildet werden. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Art, in der die meisten Phosphorverbindungen chemisch in die Pyrolyse der Zellulose eingreifen.
4. Kombinationen aus phosphor-, halogen- und eventuell stickstoffhaltigen Verbindungen, die eine synergistische, das heißt eine sich gegenseitig verstärkende Wirkung ausüben.

**Die Herstellung schwer entflammbarer Zellulosefasern**

Die heute noch gebräuchlichste Methode zur Herstellung von schwer entflammbaren Textilien aus Zellulose besteht in der Imprägnierung der Gewebe oder Gewirke mit Flammenschutzmitteln. Diese Methode ist sowohl auf die natürlichen Zellulosefasern als auch auf die Chemiefasern aus Zellulose anwendbar. Artikel, die im Gebrauch öfter gereinigt bzw. gewaschen werden müssen erfordern eine Bindung des Flammschutzmittels, die meist mittels Kondensationsharzbehandlung angestrebt wird. Einige der bedeutenderen Flammenschutzmittel, die zur Ausrüstung von Geweben, Gewirken oder Vliesstoffen Anwendung finden, sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Derartige Produkte und ihre Anwendung sind seit längerem bekannt, sodaß sich eine eingehende Behandlung erübrigt. Es sei jedoch erwähnt, daß speziell die Waschfestverankerung des Flammschutzmittels mit Hilfe von Kondensationsharzen, wie Methylolharnstoff oder Methylolmelamin, gewisse Nachteile bezüglich des textilen Griffs zur Folge haben kann.

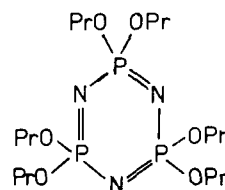
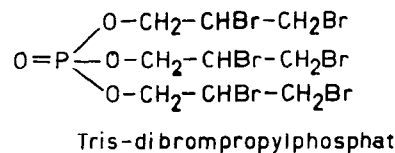
Flammfest-chemikal	Verwendet in Verbindung mit:	Erfinder Handelsnamen
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \text{Cl}^-$ Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC)	Harnstoff u. Methylolmelamin	W. Reeves, USDA PERMAPROOF® ROXELL® FR-1®
$\text{RO} \diagup \text{P} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{OH}$ N-Methylol-(dialkylphosphono-propionamid)	Ammoniak u. Harnstoff	Albright & Wilson PROBAN®
	Harnstoff u. Methylolmelamin	Ciba-Geigy PYROVATEX®

Abb. 2: Flammfestausrüstung von Textilien durch Imprägnierung

Für die Herstellung von schwer entflammbaren Chemiefasern aus Zellulose, speziell also der Zellwolle und der Kunstseide, stehen zwei weitere Wege zur Verfügung:

- einmal die rein physikalische Einlagerung flammhemmender Chemikalien in die Faser durch Zufügung zur Spinnlösung und zum anderen
- die chemische Bindung von flammhemmend wirkenden Atomgruppierungen an das Zellulosemolekül, z. B. mittels Pflöpfreaktionen.

Für die rein physikalische Inkorporation auf dem Wege über die Spinnlösung eignen sich vor allem phosphor-, stickstoff- und halogenhaltige Verbindungen, wie sie als Beispiel in Abbildung 3 wiedergegeben sind. Es handelt sich um Tris-dihalogenpropylphosphate oder die Ester des zyklischen Phosphornitrils. Daneben sind noch Kondensationsprodukte des Tetrahydroxymethylphosphoniumchlorids mit Ammoniak, mit Aminen oder mit Harnstoffverbindungen zu nennen. Die beiden erstgenannten Verbindungsklassen sind Flüssigkeiten, die letztgenannten sind Feststoffe, die in genügend fein gemahlener Form eingesetzt werden. Die wichtigsten Anforderungen, die an einspinnbare Flammschutz-



Phosphornitril-hexapropylester

Abb. 3: Beispiele von Einspinnchemikalien zur Herstellung schwerentflammbarer Chemiefasern aus Zellulose

mittel gestellt werden müssen, sind Unlöslichkeit in Wasser, ausreichende Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, gute Dispergierbarkeit in wäßrigen Systemen bzw. gute Mahlbarkeit bis zu Teilchen von der Größenordnung weniger Mikron.

allen — wie Tabelle 1 zeigt — bei der Erspinnung feiner Titer bzw. bei Verwendung solcher Spinnprozesse auf, bei denen der Faden über längere Zeit eine relativ offene Gelstruktur behält (z. B. bei Hochnaßmodul- bzw. Polynosicspinnweisen). In manchen

Tabelle 1: EINSPINNAUSBEUTE BEI VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTELN

Flammschutzmittel	Spinnweise	Fasertiter (dtex)	theoretischer P-Gehalt (% pro $\alpha$ )	gefundener P-Gehalt (% pro $\alpha$ )	Einspinn-ausbeute (% d. Einsatz.)
<b>Flüssige Flammschutzmittel:</b>					
Tris-(2,3)-dibrompropylphosphat	HWM	3,3	1,41	1,03	73
	normal	3,3	1,49	1,19	80
	normal	8,9	1,49	1,32	89
Phosphornitratpolymeres	HWM	3,3	5,05	3,82	75
Modifizierter halogenerter Phosphorsäureester	HWM	1,7	2,01	1,61	80
	HWM	3,3	2,01	1,64	82
<b>Feste Flammschutzmittel:</b>					
Festes Flammschutzmittel (E) (phosphor- und stickstoffhaltig)	HWM	3,3	3,88	3,69	95
Festes Flammschutzmittel (H) (phosphor- und stickstoffhaltig)	HWM	3,3	9,60	9,60	100

Eines der wesentlichsten Probleme, gegen das man bei Einspinnchemikalien im Viskoseprozeß anzukämpfen hat, ist die Tatsache, daß die meisten flüssigen Einspinnmittel selbst bei Wasserunlöslichkeit nicht 100%ig in die Faser inkorporiert werden, sondern ein Teil während des Spinnprozesses, während der Verstreckung und bei der Nachbehandlung wieder aus der Faser ausgewaschen wird. Diese Erscheinung tritt vor

Fällen ist dieser Effekt auf eine geringfügige Instabilität des Chemikals gegenüber Alkali und Säuren zurückzuführen. Zumeist rühren jedoch diese Verluste von Diffusionsvorgängen her, solange die Faser noch im Gelzustand ist. Ein Teil des Verlustes dürfte aber nach unseren Beobachtungen auch durch rein mechanische Auspressung des Flammschutzmittels im Laufe der Verstreckung hervorgerufen werden. Neben dem wirtschaftlichen Nachteil, den die nicht vollständige Einspinnung des meist relativ teuren Flammschutzmittels darstellt, verursacht diese oft Schwierigkeiten durch die akkumulierende Ansammlung als Verunreinigung der Spinn-, Verstreckungs- und Nachbehandlungsbäder.

Bei Verwendung fester Einspinnchemikalien sind lediglich Unlöslichkeit, chemische Stabilität, genügend feine Mahlung sowie gute und haltbare Suspendierung die wichtigen Voraussetzungen für eine weitgehend quantitative Einspinnung in die Faser. Diese Erfordernisse sind nach unseren Erfahrungen mit einer Vielzahl von flammhemmend wirkenden Substanzen erfüllbar.

Die Verwendung fester Einspinnchemikalien hat jedoch gegenüber der flüssiger Einspinnchemikalien einen entscheidenden Nachteil, der in den folgenden graphischen Darstellungen (Abbildung 4 und Abbildung 5) gezeigt ist.

Der Festigkeitsverlust, der bei der Einspinnung von Fremdstoffen in eine Chemiefaser wegen der Strukturstörung meistens auftritt, ist bei der Einspinnung fester Flammschutzmittel höher als bei der Verwendung flüssiger Einspinnmittel.

Dieser nachteilige Effekt fester flammhemmend wirkender Einspinnmittel wird zum guten Teil dadurch aufgewogen, daß zur Erzielung des gleichen flammhemmenden Effektes von festen Einspinnmitteln in der Regel davon eine wesentlich geringere Menge eingesetzt werden muß als von flüssigen Flammschutzmitteln. Tabelle 2 erläutert diese Zusammenhänge.

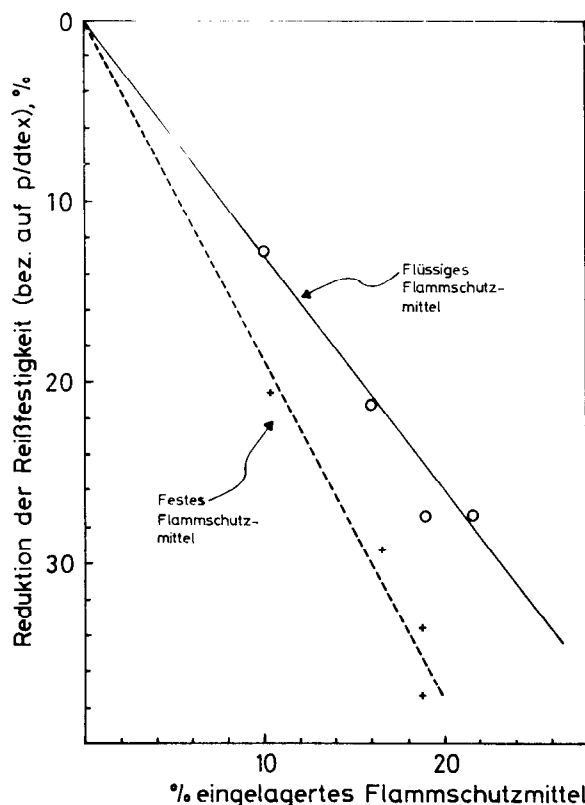


Abb. 4: Beeinflussung der titerbezogenen Festigkeit von Zellwolle durch eingelagertes Flammschutzmittel (3,3 dtex; HWM-Verfahren)

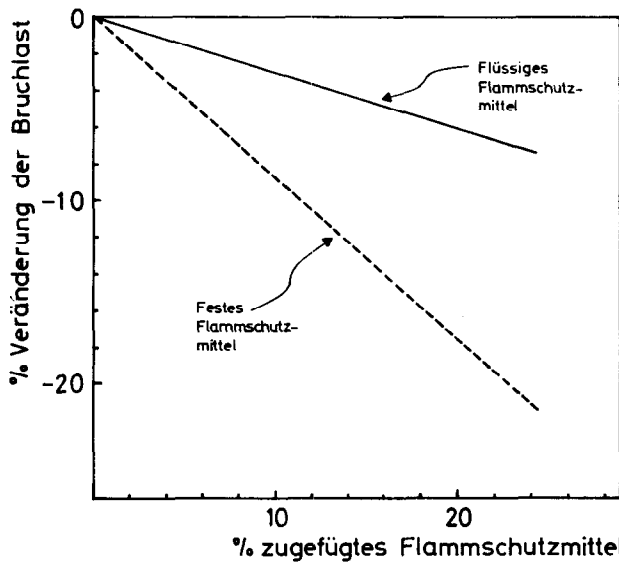


Abb. 5: Beeinflussung der Bruchlast von Zellwolle durch zugefügtes Flammschutzmittel (Titer mit Zufügung steigend)

Bei der Verwendung des festen Flammschutzmittels waren zur Erreichung der Bedingungen der Deutschen Vertikalprüfnorm ca. 15 % Einspinnmittel erforderlich, während bei der Verwendung eines flüssigen Flammschutzmittels 25 % wirksame Substanz in die Faser eingebaut werden mußten.

Ein weiterer Vorteil fester Einspinnmittel besteht darin, daß sie in der Regel wesentlich wasch- und trockenreinigungsstabiler sind als die meisten flüssigen Einspinnmittel. Eine Ausnahme bildet das flüssige Phosphornitrilatpolymere, das erstaunlich stabil ist.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet den Erzeugern schwerentflammbarer Zellwolle derzeit noch die Verarbeitbarkeit der Fasern in der Garnspinnerei. Die hohen Anteile an Fremdstoffen in der Faser — seien sie fest oder flüssig — führen derzeit noch zu

erhöhtem Ringläuferverschleiß und zu hohen Fadenbruchzahlen. Es ist jedoch zu hoffen, daß diese Probleme bald gelöst sein werden.

Neben der Einlagerung flammhemmend wirkender Chemikalien in die Zellwollfaser auf dem Weg über die Spinnlösung steht dem Faserhersteller die chemische Modifikation des Zellulosemoleküls durch eine normale Substitutionsreaktion oder durch Anknüpfung von geeigneten polymeren Seitenketten mittels Pfropfung als zweiter Weg zur Verfügung.

Flammschutzwirkung durch Substitution der Zellulose, und zwar mittels Phosphorsäureestergruppen, zu erreichen, ist am Southern Regional Research Laboratory (USA) in den vergangenen Jahren versucht worden. Durch Reaktion der Zellulose mit Phosphorchlorid-Dimethylformamid-Additionsprodukten läßt sich bei Zimmertemperatur und bei Reaktionszeiten von etwa 1 Stunde durch Substitution ein Gewichtszuwachs bis zu 18 % relativ leicht erzielen, wobei Phosphorsäureester- und Stickstoffsubstitutionsprodukte mit Phosphorsäuregehalten von 3,8 % und Stickstoffgehalten von etwa 1 % erreicht werden können. Derartige Produkte zeigen gute Flammfestigkeit, zum Teil auch verbunden mit verbesserter Knittererholung. Diese Untersuchungen sind derzeit noch in einem gewissen Anfangsstadium, sie könnten jedoch in Zukunft von Interesse werden.

**Ein weiterer Weg führt über die Pfropfung der Zellwollefaser**

Darunter versteht man bekanntlich die Einwirkung polymerisierbarer monomerer Verbindungen auf die Faser unter Anregung durch Katalysatoren, Bestrahlung usw. Das Pfropfpolymer wird dabei als Seitenkette chemisch an die Zellulosekette gebunden. Um einen Flammfesteffekt zu erreichen, verwendet man Monomere, die Phosphor, Halogen bzw. Stickstoff enthalten.

Das Pfropfen ist bekanntlich eine vielseitig anwendbare Reaktion, mit dem sich die wissenschaftliche und

Tabelle 2: WASHVERSUCHE AN GEWEBEN\* AUS FLAMMFESTEN ZELLWOLLEN  
Waschtemperatur: 60°C; Waschlauer: 30 min, 3 g/l Dixan, 15 min. Zwischentrocknung bei 80°C

FLAMMSCHUTZMITTEL	Mengenanteil des Flammschutzmittels (% pro α)	Flächengewicht (g/m <sup>2</sup> )	Grad der Zerstörung (Einreißlänge in cm) bei Brennbarkeitstest nach DIN 53 907 bei einer Beflammungszeit von 3 bzw. 15 sec							
			1xgewaschen		5xgewaschen		12xgewaschen		25 x gewaschen	
			3 sec	15 sec	3 sec	15 sec	3 sec	15 sec	3 sec	15 sec
Tris-(2,3)-dibrompropylphosphat, flüssig Einsatzmenge: 30 % pro α	23,9	300	0,5	6,0	0,5	7,0	2,0	8,0	vollständig	vollständig
Modifizierter halogenierter Phosphorsäureester, flüssig Einsatzmenge: 30 % pro α	24,5	280	1,0	7,0	1,5	7,0	2,0	7,5	2,0	10,5
Festes Flammschutzmittel (G) Einsatzmenge: 20 % pro α	18,9	330	1,2	2,5	1,2	7,0	1,3	6,5	4,0	7,0
Festes Flammschutzmittel (E) Einsatzmenge: 20 % pro α	19,0	320	0,4	4,5	0,3	3,5	0,5	4,5	0,4	4,0

\*Gewebekonstruktion: tex 59; Kettichte 24 Fäden pro cm; Schußichte 14 Fäden pro cm

die industrielle Forschung seit etwa zwei Jahrzehnten beschäftigt. Auch die Bemühungen, Zellulosefasern durch Pfropfung andersartige, verbesserte Eigenschaften zu verleihen, reichen ebensoweit zurück. Meist waren diesen Bemühungen technisch verwertbare Erfolge jedoch versagt geblieben. Dies lag teils an der geringen Effektivität und Spezifität der Pfropfanregungsmethoden, teils an den relativ langen Reaktionszeiten sowie an der Umständlichkeit der Pfropfverfahren.

Diese Situation hat sich jedoch in den letzten Jahren, soweit die Zellulose betroffen ist, wesentlich geändert. Aufbauend auf den Erkenntnissen von Chaudhuri und Hermans einerseits und Bridgeford andererseits, entwickelten Faessinger und Conté von der Firma Scott Paper Company Mitte des vorigen Jahrzehnts eine chemische Anregungsmethode, bei der Xanthatgruppen der Zellulosefaser als Träger metallischer Katalysatoren und als Redoxüberträger für radikale Übertragungsreaktionen in Zusammenarbeit mit Peroxidkatalysatoren dienen. Die Anknüpfung der polymeren Seitenketten kann in diesem System auf verschiedene Weise erfolgen, wie dies Abbildung 6 schematisch veranschaulicht.

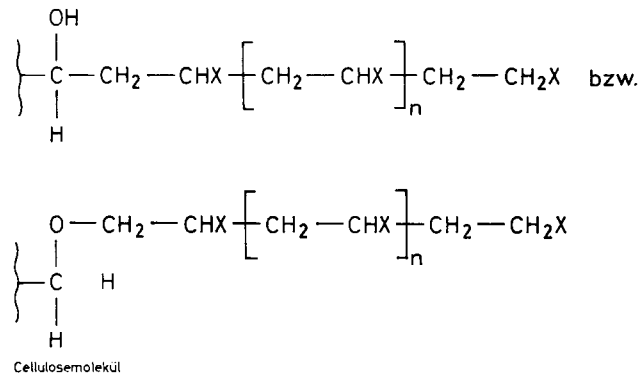


Abb. 6: Bindung der Polymerseitenketten beim Pfropfverfahren nach Faessinger und Conté — Lenzing-Verfahren

Die wahrscheinlichste Anknüpfungsart dürfte wohl die C-C-Verknüpfung an eines der C-Atome der Zellulosekette bzw. die O-C-Verbindung an ein xanthatgruppenträgendes Sauerstoffatom sein. Es hat sich im Laufe der Entwicklungsarbeiten, an denen Lenzing maßgeblich beteiligt ist, gezeigt, daß bei entsprechender Wärmeenergieübertragung Pfropfgrade von 50 % und mehr innerhalb einer Reaktionszeit von Sekunden zu erreichen sind. Dies wiederum hat eine Durchführung der Pfropfung im Laufe des kontinuierlichen Zellwolleerzeugungsprozesses möglich gemacht. Sowohl in Lenzing als auch bei einer amerikanischen Firma sind größere Versuchsanlagen zur Erzeugung pfropfmodifizierter Zellwolle nach diesem Verfahren in Betrieb. Je nach der Natur der Pfropfmonomeren kann man der Zellwolle so verschiedene Eigenschaften verleihen, die naturgemäß wegen der chemischen Bindung der Seitenketten waschbeständig sind.

Für den Flammfesteffekt kommen als Monomere Verbindungen in Frage, wie sie schematisch in Abbildung 7 aufgezeichnet sind. Bei der Durchführung der

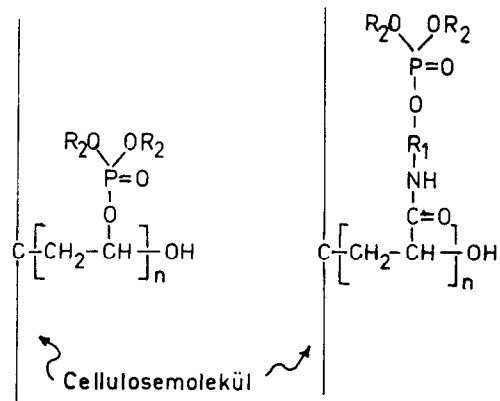


Abb. 7: Molekularstruktur von gepfropfter, schwerentflammbarer Zellwolle

Pfropfung innerhalb des kontinuierlichen Zellwolleherstellungsprozesses verläuft die Reaktion für die einzelnen Fasern sehr gleichmäßig. Dies beweist ein Vergleich der Titerverteilung von Zellwolle und HWM-Faser vor und nach der Pfropfung, dargestellt in Abbildung 8.

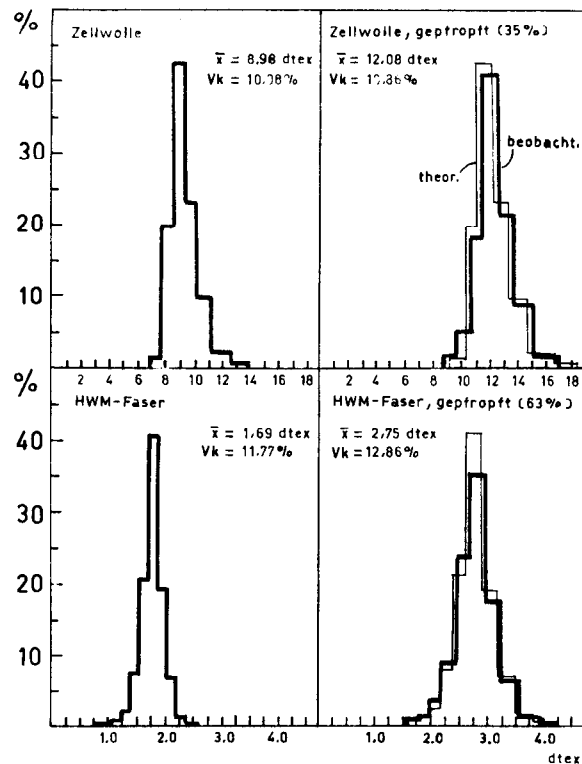


Abb. 8: Titerverteilung pfropfmodifizierter Zellwollen

Festigkeitsmessungen an den Pfropffasern zeigen, daß das aufgepfropfte Seitenkettenpolymere nicht wesentlich zur Festigkeit der Faser beiträgt. Das liegt daran, daß es keine genügend gute laterale Ordnung und Orientierung in der Längsachse der Faser einnimmt. Röntgenuntersuchungen an gepfropfter Zellwolle zeigen, daß das Streuverhalten des Zelluloseanteils gegenüber ungepfropfter Zellwolle unverändert ist. Daraus geht hervor, daß die Pfropfung interfibrillär

(und nicht intrafibrillär) erfolgt. Die innere Feinstruktur der Zellulosefibrillen wird durch die Pfropfung nicht verändert. Tabelle 3 zeigt die Festigkeit einiger Zellwollen jeweils vor und nach der Pfropfung.

wolle und der HWM-Faser nochmals graphisch dargestellt. Obwohl die Bruchlast — wie in Tabelle 3 gezeigt wurde — gleich bleibt, fällt die titerbezogene Festigkeit ab. Im Falle der Hochnaßmodulfaser besteht kein Unterschied zwischen der Festigkeitsreduktion

Tabelle 3: DIE FESTIGKEIT PFROPFMODIFIZIERTER SCHWERENTFLAMMBARER ZELLWOLLEN

FASERN (Aufpfropfung P-haltiger Vinylverbindung)		Reißfestigkeit, g	konditioniert p/dtex
10,2 den	gekräuselte Viskosestapelfaser	19,4	1,71
14,5 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (48 %)	20,0	1,24
6,0 den	gekräuselte Viskosestapelfaser	11,2	1,68
8,5 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (44 %)	11,9	1,26
3,9 den	Viskosestapelfaser	7,8	1,80
5,1 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (30 %)	8,2	1,45
5,8 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (48 %)	8,0	1,25
2,7 den	Viskosestapelfaser	6,1	2,02
3,7 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (34 %)	6,2	1,485
4,0 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (47 %)	6,1	1,37
1,5 den	Viskosestapelfaser, HWM-Typ	6,0	3,62
2,0 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (34 %)	5,6	2,50
2,2 den	gepfropfte Viskosestapelfaser (44 %)	5,5	2,25

Obwohl die absolute Reißfestigkeit (Bruchlast) gegenüber der ungepfropften Ausgangsfaser leicht ansteigt oder gleich bleibt, erfährt die titerbezogene Festigkeit für die höhertitrige gepfropfte Faser eine Reduktion etwa im Ausmaß der Aufpfropfung. Auch die Aufpfropfung unter Spannung oder die Nachverstreckung gepfropfter Fasern kann diese Verhältnisse nur geringfügig ändern. Hieraus ergibt sich als wichtige Schlußfolgerung, daß zur Herstellung flammfester Zellwolle durch Pfropfung — ebenso wie durch Einspinnung — Spinntechnologien angewendet werden müssen, die von sich aus Fasern mit möglichst hoher Festigkeit ergeben. Dies ist vor allem dann notwendig, wenn die Herstellung niedertitriger Fasern angestrebt wird.

In Abbildung 9 ist die Abhängigkeit der titerbezogenen Festigkeit vom Pfropfgrad der normalen Zell-

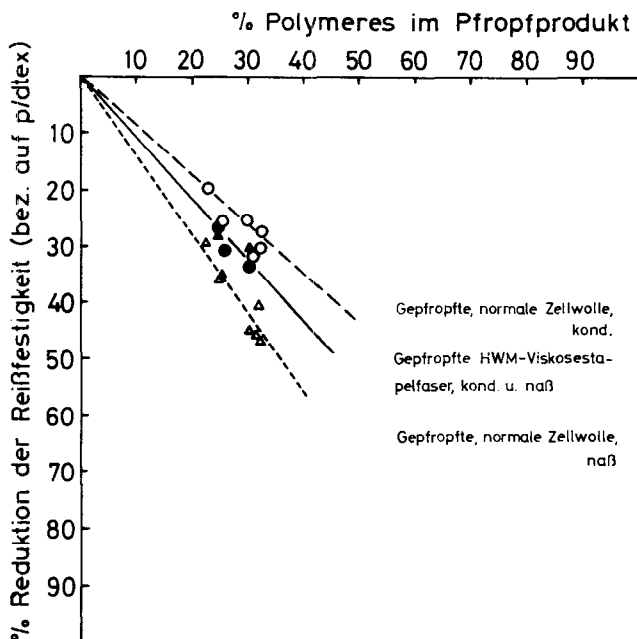


Abb. 9: Beeinflussung der titerbezogenen Festigkeit von Zellwolle durch den Pfropfgrad

im trockenen bzw. im nassen Zustand. Bei der normalen Zellwolle ergibt sich eine stärkere Reduktion der Naßfestigkeit. Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Beeinflussung der Fasereigenschaften durch den Propfprozeß ungefähr derjenigen durch rein physikalische Inkorporation von Flammenschutzmitteln entspricht.

Für die Prüfung der Brennbarkeit von Textilien sind in den einzelnen Ländern genormte Testmethoden — abgestuft nach Einsatzgebieten — festgelegt worden. Der strengste Test ist in den USA für Kinderschlafkleidung vorgeschrieben. Hier müssen die Bedingungen des Flammtests noch nach 50 Wäschen erfüllt sein.

In Abbildung 10 sind Prüfergebnisse nach einer deutschen Norm über die Brennbarkeit von Vorhangstoffen aus Zellwolle zusammengestellt, und zwar für Stoffe aus unbehandelter Zellwolle und aus Zellwollen, die durch Gewebeamprägung sowie durch Pfropfen flammfest ausgerüstet wurden. Die Prüfungen wurden außerdem nach 5 und 10 Wäschen sowie nach 2 und 5 Trockenreinigungen wiederholt. Das unbehandelte Gewebe brennt erwartungsgemäß in allen Fällen. Der durch Imprägnieren des fertigen Gewebes flammfest ausgerüstete Vorhangstoff ent-

Vorhangstoffe* hergestellt aus:	Brenndauer (Sek.)				
	Zahl der Wäschen (60° C.)		Zahl d. Reinigungen		
	0	5	10	2	5
Viscolan 12,0/110			brennt		
Viscolan 12,0/110 (behandelt mit üblichem Flammfestausrüstemittel)	16		brennt	140	255
Flammfeste Viskosepfropffaser 12,8/110	8	12	13	10	10
	Einbrennlänge (mm)				
Viscolan 12,0/110			brennt		
Viscolan 12,0/110 (behandelt mit üblichem Flammfestausrüstemittel)	70		brennt	31	47
Flammfeste Viskosepfropffaser 12,8/110	27	15	19	18	18

\* Gewebekonstruktion: Kettdichte 12 Faden/cm; Schußdichte 10 Faden/cm; tex 100

Abb. 10: Brennbarkeit von Vorhangstoffen (DIN 53 906)

spricht vor dem Waschen zwar der Norm, nicht jedoch nach mehrmaligem Waschen. Das in diesem Beispiel gewählte Ausrüstungsmittel ist nicht waschbeständig. Der dritte Vorhangstoff aus flammfest gepfropfter Zellwolle weist auch nach 10 Wäschen eine gute, der Norm entsprechende Flammfestigkeit auf. Am Schluß meines Referates werde ich einige Brenntests durchführen.

Etwas problematisch ist auch bei der gepfropften Zellwolle derzeit noch die Verarbeitbarkeit in der Garnspinnerei. Die aufgepfropften polymeren Seitenketten führen zu einer Verklebungstendenz der Zellwollfasern.

### Zusammenfassung

1. Der Einsatz flammfester Textilien wird in den nächsten Jahren in den hochindustrialisierten Ländern zunehmend durch gesetzliche Vorschriften erzwungen werden.
2. Fast alle derzeit für den Massenkonsum eingesetzten natürlichen und chemischen Fasern „brennen“; sie erfüllen also nicht die Flammenschutz-Normen.

Bei den nichtbrennbaren halogenhaltigen synthetischen Fasern ist es ungewiß, ob sie nicht wegen der bei ihrer Verbrennung entstehenden gefährlichen Gase in Zukunft ebenfalls Beschränkungen unterliegen werden.

Die flammfesten Hochtemperaturfasern sind heute und in näherer Zukunft noch sehr teuer (Preis für Nomex® von DuPont bei einer Produktion von derzeit 25.000 jato für Feuerwehren, Flugpiloten u. ä. ca. S 100.—/kg; andere Typen sind teurer). Außerdem haben diese Fasern häufig eine mehr oder weniger deutliche Eigenfarbe.

3. Chemiefasern lassen sich durch phosphor-, stickstoff- bzw. halogenhaltige Mittel schwerentflammbar machen. Bei der Zellwolle ist das relativ am leichtesten erreichbar, und es ist technisch auf verschiedenen Wegen möglich, einen ausreichenden, auch waschbeständigen, den Normen entsprechenden Flammenschutz für Zellwolle zu erzielen. Probleme bestehen noch bei der Verarbeitbarkeit der Fasern zu Garnen.
4. Die derzeitigen Preise für die flammhemmend wirkenden Chemikalien in Höhe von S 60.— bis 100.—/kg bewirken für die flammfeste Faser mehr als eine Preisverdoppelung für unbehandelte Zellwolle. Bei breiter Verwendung der flammfesten Fasern für Konsumgüter des täglichen Gebrauchs rechnet man mit einem Rückgang der Chemikalienpreise auf die Hälfte.

Bei der Zellwolle verursacht die Methode des Einspinnens von Chemikalien in die Faser nur geringere Investitionen. Das Pfropfen dagegen erfordert größere Investitionen und daher größeren Absatz.

5. Für die chemische Industrie ergibt sich durch den zukünftigen Bedarf an Flammschutzmitteln ein interessanter neuer Markt in der Größenordnung von 50.000 bis 100.000 jato neuartiger Chemikalien.

Die Autoren danken ihren Mitarbeitern, Frau Dipl.-Ing. E. Baalman sowie den Herren Dr. M. Czermak, Dr. F. Gotschy und Dipl.-Ing. J. Hüpfel, für die Erarbeitung der experimentellen Daten.

### Diskussion

**Sprenkmann:** Kann der Verschleiß der Ringläufer die Folge der minimalen Mengen abgespaltenen HCl's sein?

**Harms:** Der Verschleiß ist gleich groß, wenn kein Halogen vorhanden ist.

**Sprenkmann:** Wie erklären Sie dann diesen Verschleiß, der doch eigentlich ungewöhnlich ist?

**Harms:** Die flüssigen Flammfestmittel scheinen wie ein nichtschmierendes Öl zu wirken. Bei den festen handelt es sich um eine Scheuerwirkung, wie sie auch bei den mit Titandioxid mattierten Fasern auftritt.

**Sprenkmann:** Die Reibungskoeffizienten sind ja bekannt. Sind Reibungskoeffizienten an flammfest ausgerüsteten Garnen gemessen worden?

**Harms:** Reibungskoeffizienten haben wir noch nicht gemessen.

**Berg:** Sie haben uns gezeigt, was mit der Reißfestigkeit bzw. mit der Reißkraft geschieht. Wie sieht es nun mit der Dehnung aus? Ändert sich die Reißdehnung? Nimmt sie ab? Und wie sieht es vor allem mit dem Schrumpf der Faser aus?

**Harms:** Die Dehnung nimmt ungefähr im gleichen Ausmaß wie die Festigkeit ab. Es ist kein außergewöhnlicher Einfluß auf die Dehnung zu beobachten. Die Schrumpfung ist ziemlich unbeeinflusst.

**Berg:** Gibt es Unterschiede im Schrumpfverhalten zwischen Fasern, die durch Pfropfung und solchen, die durch Inkorporieren flammfest gemacht sind? Mich interessiert das Schrumpfverhalten vor allem bei sehr hohen Temperaturen.

**Harms:** Wir haben für die Prüfung unserer Zellwolle keine extremen Temperaturen verwendet, sondern immer normale Temperaturen. An Schutzbekleidung und dergleichen haben wir nicht gedacht. Unsere flammfeste Zellwolle soll nur für solche Zwecke verwendet werden, für die normale Zellwolle eingesetzt wird, die aber auf Grund der gesetzlichen Bestimmungen neuerdings flammfest ausgerüstet sein muß.

**Winter:** Sind Untersuchungen über den Einfluß von Spinnpräparationen bzw. von Spinnerschälzen auf das Flammfestverhalten von Fasern durchgeführt worden?

**Harms:** Die Präparationen, die wir anwenden müssen, damit wir die Faser verspinnen können, verhindern in keiner Weise den Flammschutzeffekt.

**Köb:** Ist das Volumen durch die Einlagerungen vergrößert worden, oder haben die Einlagerungen Platz im intermizellaren Gefüge? Wieviel Prozent der möglichen Belegung von reaktiven Gruppen ist in einem solchen Fall der Einlagerung vorhanden, und wird dadurch — ähnlich wie bei Acetat — das Färbverhalten blockiert?

**Harms:** Herr Dr. Krässig wird darauf ausführlicher antworten, das ist sein Spezialgebiet.

**Krässig:** Die Querschnitte der Fasern ändern sich durch die Pfropfung in dem Maße der Aufpfropfung. Das heißt, wenn wir 40 Prozent aufpfropfen, so wird auch der Querschnitt der Faser um 40 Prozent größer. Die Einlagerung in den intermizellaren Räumen führt also zur Aufweitung des Systems, die innere Struktur der Fibrillen bzw. Kristallite ändert sich jedoch nicht. Die Röntgenstreuung des Zelluloseanteils bleibt vollkommen gleich. Eine gewisse Erniedrigung des Moduls geht daher mit zunehmendem Pfropfgrad parallel.

Man kann mit unserer Pfropfmethode eine Aufpfropfung bis 200 und 300 Prozent in sehr kurzer Zeit erreichen.

**Köb:** Funktionierte das immer noch?

**Harms:** Ja, ja, das funktioniert immer noch. Durch erhöhten Monomereinsatz sind theoretisch Aufpfropfungen bis zu 200 Prozent in relativ kurzer Zeit zu erreichen. Dabei wird natürlich die Struktur noch mehr aufgeweitet. Das färberische Verhalten wird dabei nicht blockiert. Auch die Farbtönung bleibt meist erhalten oder werden nur sehr geringfügig verändert.

**Kirret:** Entsteht bei der Copolymerisation auch ein Homopolymeres? Und wie wirkt dieses auf die physikalischen und auf die mechanischen Eigenschaften bzw. auf die Verarbeitbarkeit der Fasern?

**Harms:** Es entstehen immer Homopolymere neben der Pfropfreaktion. Durch eine bestimmte Behandlung werden die Homopolymeren abgetrennt, und alle Effekte, die wir hier gezeigt haben, werden an der gereinigten gepfropften Faser gemessen. Bei den einzelnen Pfropfchemikalien ist natürlich der Homopolymeranteil verschieden, und man trachtet selbstverständlich, diesen Anteil so niedrig wie möglich zu halten.

**Knopp:** Sie sagten, daß die Pfropfung praktisch ausschließlich in den intermizellaren Räumen erfolgt. Ändern sich dadurch die Naßfestigkeit und der Quellungsgrad? Hat das eine Auswirkung auf die Ziehgeschwindigkeit der Farbstoffe? Sind längere Färbedauern erforderlich?

**Harms:** Das Färbeverhalten wird kaum oder gar nicht beeinflusst. Die Änderung der Naßfestigkeit ist vom Spinnprozeß abhängig. So ändert sich die Naßfestigkeit bei der Hochmodulfaser nicht, bei normaler Zellwolle sinkt die Naßfestigkeit etwas mehr ab als die Trockenfestigkeit.

**Albrecht:** Sie sehen also, daß man der guten, alten Zellwolle doch auch noch einiges Zutrauen schenken muß.

## Pyrolyse-Gaschromatographie der Chemiefaserstoffe

Professor Dr.-Ing. O. Kirret und  
Dr.-Ing. E. Küllik  
Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften  
der Estnischen SSR, Tallinn

Durch das Studium des thermischen Abbaues von Polymeren ist es möglich, anhand von Zusammensetzung und Menge seiner Zersetzungsprodukte das ursprüngliche Makromolekül zu identifizieren und zu charakterisieren. Der Zweck dieses Vortrags ist, die Einsatzmöglichkeiten der Pyrolyse-Gaschromatographie zur Prüfung und qualitativen Beurteilung von Fasern aufzuzeigen.

The study of thermal degradation of polymers is useful in characterizing and identifying the original macromolecule by the composition and abundance of its breakdown products. The aim of this report is to show the use of a pyrolysis gas-chromatography procedure for the examination and qualitative determination of natural and chemical fibres.

In den letzten Jahren konnten bei den Hauptklassen der synthetischen Fasern keine grundlegenden Neuerungen und Veränderungen verzeichnet werden.

Polyamid-, Polyester- und Polyacrylfasern werden heute in großen Mengen produziert, wobei auch beträchtliche Mengen verschiedener Modifikationen und Copolymere auf dem Markt angeboten werden.

Eine gute Übersicht über die Möglichkeiten, Faserstoffe durch mikroskopische Methoden und auf Grund ihres Löslichkeitsverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln zu identifizieren, ist von M. Stratmann<sup>1</sup> zusammengestellt. Mit dem Erscheinen von neuen modifizierten und Bikomponentenfasern wird diese Identifizierung immer komplizierter. Unser Ziel war es, mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden Chemiefaserstoffe zu untersuchen und zu bestimmen. In Tabelle 1 ist eine Übersicht der meistverwendeten Analysemethoden gegeben.

In unserem Vortrag wollen wir über die Verwendung der Gaschromatographie zur Identifizierung von Che-

miefasern näher sprechen. Erstmals wurde die Pyrolyse-Gaschromatographie für die Untersuchung von hochmolekularen Verbindungen von Davidson, Wragg und Slaney<sup>2</sup> benutzt. Radell und Strutz<sup>3</sup> untersuchten Polyacrylate und Polymethacrylate, wobei zu bemerken ist, daß die Pyrolyse in der Trägergasströmung durchgeführt wurde, das heißt im gemeinsamen System des Gaschromatographen und des Pyrolysators. Hauptsächlich wurden Polymere untersucht, deren thermische Zersetzung uns besonders interessant erschien. Die Identifizierungsmöglichkeiten der Polymere, insbesondere von Faserstoffen, wurden gelegentlich auch für Sonderzwecke untersucht. So wurden zum Beispiel Baumwolle und auf der Basis von Zellulose hergestellte Faserstoffe mittels der sogenannten Flash-Pyrolyse untersucht. Die systematische Analyse von natürlichen und Chemiefasern mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie haben Kirret und Küllik<sup>4,5,6</sup> in ihren Arbeiten behandelt.

**Tabelle 2: Parameter, die die pyrolyse-gaschromatographische Analyse beeinflussen**

Pyrolysator	
Pyrolyse	Heizspirale Curie-Temperatur (nach Simon) Ofenpyrolyse selbstgemacht
Pyrolysebedingungen	Temperatur Zeit Substanzmenge Strömungsgeschwindigkeit
Gaschromatograph	
Detektor	Flammenionisationsdetektor Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Hitzdrahtdetektor, Thermistor) Elektroneneinfangdetektor
Kolonnen	Träger stationäre Phase (polare, nichtpolare) verwendete Säulen (Kupfer, rostfrei, Glas)
andere Bedingungen	Temperatur (isothermal, Programmierung) Trägergas (He, Ar, N <sub>2</sub> ) Einlaßtemperatur gaschromatographische Empfindlichkeit

**Tabelle 1: Die häufigsten Methoden zur Identifizierung der Faserstoffe**

Chemische Methoden	Mikroskopische Methoden	Bestimmung der physikalischen Konstante	Spektralmethoden	Chromatographische Methoden
Brennprobe	Mikrobild der Fasern	Schmelzpunkt	Infrarot-,	Pyrolyse-gaschromatographie
Testfärbung	Löslichkeitsversuche unter dem Mikroskop	Dichte	Massen-,	
Löslichkeitsverhalten der Fasern in verschiedenen Lösungsmitteln	Einbetten in Immersionsöl	Erweichung	Röntgen-,	
Typenreaktionen	Verhalten der Faserstoffe im polarisierten Licht		UV-,	
Bestimmung der funktionellen Gruppen	Mikroschmelzpunktbestimmung		Kernresonanz-,	
Elementaranalyse (C, H, N, O)			Röntgenspektrometrie	



Um maximal-charakterisierende Chromatogramme, das heißt maximal trennbare Pyrolyseprodukte, zu erhalten, muß man die Analysebedingungen sorgfältig auswählen. In Tabelle 2 sind die grundlegenden Analysenparameter zusammengestellt, deren richtige Auswahl bei der gaschromatographischen Analyse der Faserstoffe die gewünschten Resultate ergibt. Daraus wird die Tatsache ersichtlich, daß ungeachtet der in den letzten Jahren zahlreich durchgeführten Versuche zur Standardisierung der Bedingungen für die pyrolyse-gaschromatographische Analyse keine bemerkenswerten Erfolge erzielt wurden, sodaß einheitliche Bedingungen zur pyrolyse-gaschromatographischen Analyse von Fasern und anderen polymeren Stoffen noch immer fehlen. Inwieweit die bei der gaschromatographischen Analyse erhältliche Information vom Gaschromatographen und vom Pyrolyзатор abhängig ist, ist in Abbildung 1 der PA-Chromatogramme ersichtlich. Die Arbeitsbedingungen der verwendeten Säulen sind in Tabelle 3 gegeben.

Die Resultate sind von der Empfindlichkeit des Gaschromatographen abhängig, das heißt von der Empfindlichkeit des Detektors und den Eigenschaften der Kolonnen, die Pyrolyseprodukte aufzutrennen. Bei der Gegenüberstellung der Bedingungen A, B und C (Abbildung 1) verringern sich die Substanzmengen von 10 Milligramm auf bis zu 0,3 Milligramm, wobei aber die Zahl der Peaks von 5 bis 65 wächst.

Manche Faserstoffe ergeben bei der Pyrolyse bei Bedingung C sogar 80 gaschromatographisch trennbare Komponenten (Peaks). Gleichzeitig verlängert sich die Dauer des Pyrolyseprozesses von 15 Minuten auf 60 Minuten, und die Bearbeitung der Informationsdaten mit gewöhnlichen Methoden wird immer schwieriger. Die Standardisierung ist behindert, weil

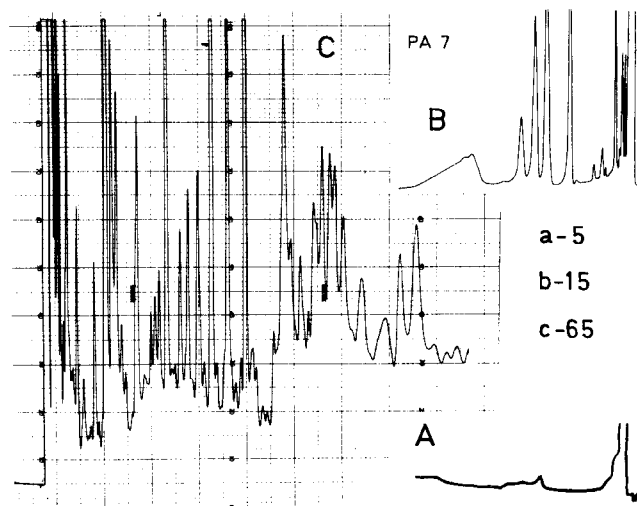


Abb. 1: Chromatogramme von Pyrolysenprodukten des Polyamids 7

- A — Detektor (Thermistor), Kolonne der Fasern 2 M, Trägergas N<sub>2</sub>
  - B — Detektor (Hitzdraht), Kolonne 2 M, Trägergas He
  - C — Flammenionisationsdetektor, Kolonne 2 M, Trägergas He, Temperaturprogrammierung
- a, b, c — Anzahl der Pyrolyseprodukte

die unterschiedlichen Pyrolysesysteme keine einheitlichen Resultate ergeben. Die in Abbildung 2 dargestellte PA 11-Pyrolyse wurde unter Verwendung eines Hitzdraht- und eines Curie-Punktpyrolysesystems erhalten, die Abweichungen voneinander sind dabei minimal.

Tabelle 3: Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen

Bedingungen	A	B	C	D
Pyrolyзатор	Heizspirale selbstgemacht	Heizspirale selbstgemacht	Hewlett-Packard-Pyrolyзатор 80	Heizspirale, selbstgemacht
Pyrolysentemperatur (°C)	900	700	900	550
Zeit (sec)	60	10—12	12	12
Fasermenge (mg)	5—10	1,7—3,0	0,3—0,6	1,7—3,0
Gaschromatograph	HL-3	UH-1	Perkin-Elmer 900	UH-1
Detektor	Thermistor	Hitzdraht	Zweiflammen F. I. O.	Hitzdraht
Innerer Säulendurchmesser und Länge (cm)	0,28 x 200	0,39 x 400	3 x 200	0,39 x 600
Stationäre Phase	Carbowax 4000, 20 %	Carbowax 1000, 25 %	Apiezon L, 7 %	2,4-Dimethylsulfolan (DMS) 20 %
Träger	Diatomit	Chromosorb P 35—80 mesh	Chromosorb P 80—100 mesh	Chromosorb P 60—80 mesh
Säulentemperatur (°C; min)	100	100	70; 2 min	100
Starttemperatur				
Heizrate (°C; min)	—	—	5	—
Endtemperatur (°C; min)	100	100	190; 30 min	100
Trägergas	N <sub>2</sub>	He	He	He
Analysenzeit (min)	15	35	60	15

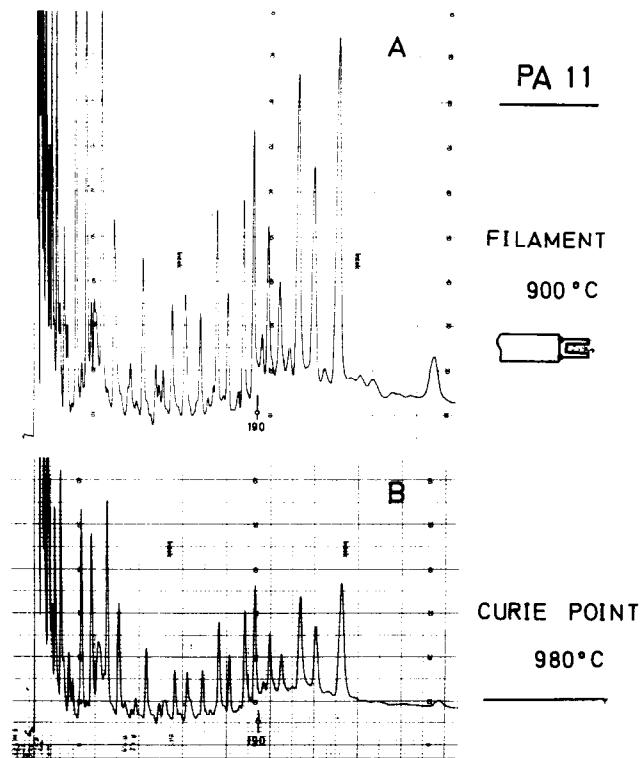


Abb. 2: Pyrolyse der Fasern  
 A — Heizspirale 900° C (Modell Hewlett-Packard 80)  
 B — Curie-Temperaturpyrolysator (Firma Pye)

Vom Standpunkt der Befestigung der Faserstoffprobe muß man zwar das Hitzdrahtsystem A bevorzugen (z. B. das Hewlett-Packard-Modell 80), dagegen liefert das Curie-Punktsystem reproduzierbare Pyrolysetemperaturen. Liegen strukturähnliche Fasern und qualitativ ähnliche Pyrolysechromatogramme vor, so ist eine Unterscheidung bei der Bedingung A (Tabelle 3) fast unmöglich (Abbildung 3, A). Bei der Bedingung B kann man die Polyamide nach den spezifischen vier Peak-Gruppen identifizieren.

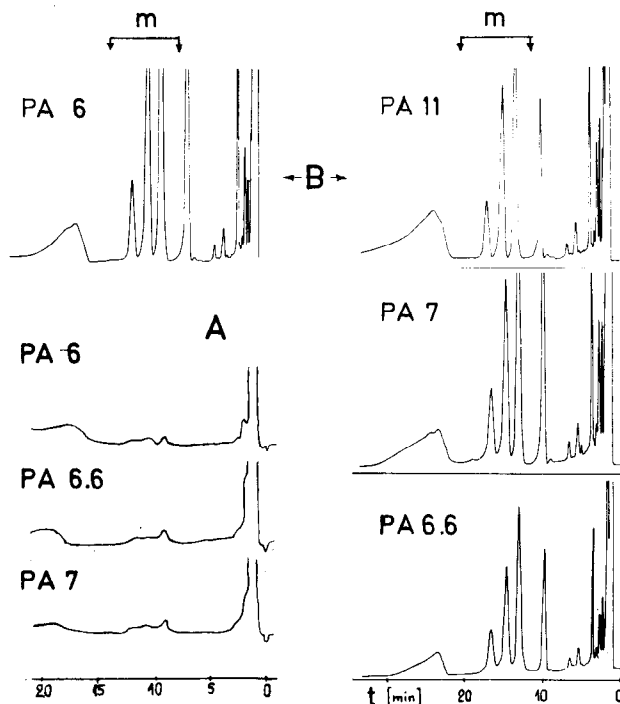


Abb. 3: Chromatogramme von Polyamidfasern  
 A — Thermistor, Kolonne 2 M, Trägergas N<sub>2</sub>  
 B — Hitzdraht, Kolonne 4 M, Trägergas He

Die selektive Empfindlichkeit der Detektoren hat sehr große Bedeutung. Die empfindlichsten Detektoren bei der Pyrolyse der Faserstoffe sind die Flammenionisationsdetektoren. Abbildung 4 zeigt Chromatogramme von Pyrolyseprodukten des Teflons, die mit Hilfe dreier verschiedener Detektoren erhalten wurden. Für die Pyrolyse der halogenhaltigen Faserstoffe sind die empfindlichsten Elektroneneinfangdetektoren zu verwenden, die die Komponente auch bei kleinen Probemengen gut analytisch zu unterscheiden vermögen. Abhängig vom Ziel der Analyse haben die passenden Füllmaterialien der Säulen eine große Bedeutung.

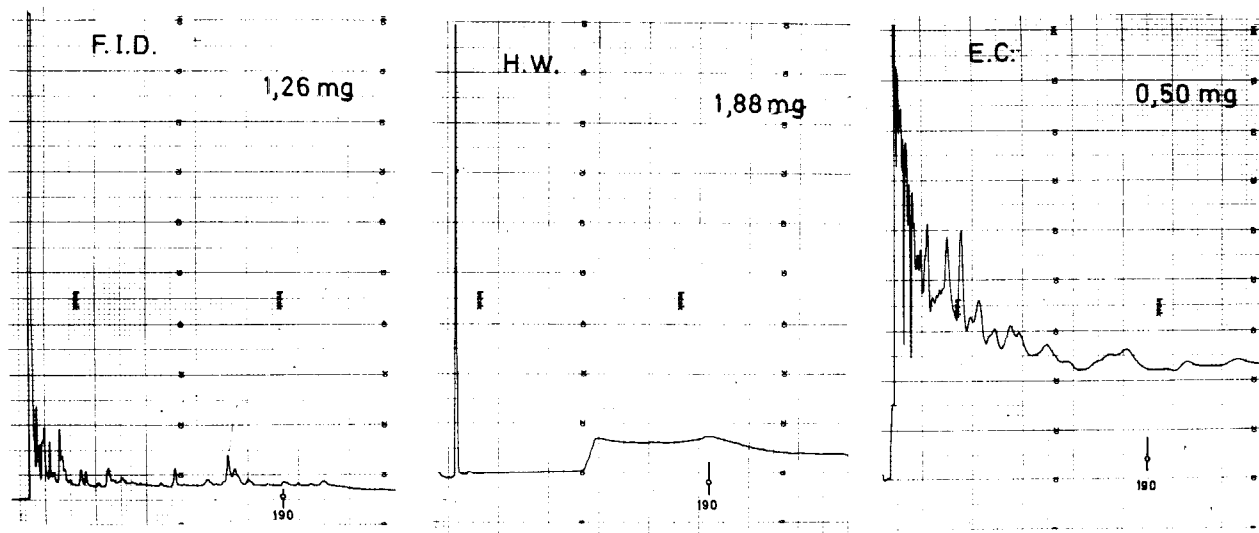


Abb. 4a—c: Pyrolyseprodukte von Teflonfasern, die durch drei verschiedene Detektoren getrennt wurden

Verwendbar sind die universellen stationären Phasen, die polaren Phasencarbo-Waxe (1000, 1500, 20 M) und die nichtpolaren Phasen (Apiezon L, Silikonöl SE 30). Der Vorzug dieser Phasen ist die hohe erlaubte obere Temperaturgrenze (200—375° C). Diese ermöglicht sehr effektiv die höhersiedenden Pyrolyseprodukte aufzutrennen und die Temperaturprogrammierung bei ziemlich hohen Temperaturen, ehe sich die stationäre Phase verflüchtigt, zu verwenden.

Zur Untersuchung von leichteren (gasförmigen) Pyrolyseprodukten kann man Silikagelkolonnen mit Erfolg benutzen, die zum Beispiel CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> usw. sehr gut unterscheiden. Es ist prinzipiell möglich, mit Hilfe von Silikagelkolonnen die verschiedenen Pyrolysekomponenten der Faserstoffe zu identifizieren.

Die Methode ist mit der auf der Gaschromatographie basierenden Mikroelementaranalyse nicht vergleichbar. Die erforderliche Genauigkeit garantiert die katalytische Verwandlung von Pyrolyseprodukten in drei Komponenten (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O), aus denen der C-, H- und N-Gehalt bestimmt wird. Manche andere Systeme ermöglichen es auch, den O<sub>2</sub>-Gehalt zu bestimmen. Die erhaltene dreikomponentige Information demonstriert allerdings nicht die strukturspezifischen Besonderheiten der Faserstoffe, die man aus sechzig bis achtzig Peaks der Chromatogramme der Pyrolyseprodukte erhält. Das gleiche gilt auch bei Kolonnen, die bei niedrigen Temperaturen (40—50° C) imstande sind, die leichten Komponenten, zum Beispiel mit der DMS-Phase, zu trennen.

Die Verwendung verschiedener Kolonnen ist dann unbedingt erforderlich, wenn man den Mechanismus des pyrolytischen Abbaus der Fasern untersucht. Eine bessere gaschromatographische Trennung erreicht man, wenn man Kapillarkolonnen verwendet, wobei sich aber die Dauer der Analysenzeit merklich verlängert. Eine Temperaturerholung beim Gaschromatographieren kann die Analysenzeit verkürzen und genauere Informationen liefern. Auf Abbildung 5 sind die Chromatogramme des PA 11 wiedergegeben. In diesem Fall wurde folgende Temperaturprogrammierung benutzt: — 2 Minuten auf 70° C, dann erfolgte ein Anstieg von 5° C pro Minute bis 190° C, welche Temperatur 30 Minuten lang beibehalten wurde. Im Rahmen eines Laboratoriums kann man immer reproduzierbare Analysenergebnisse bekommen. Es ist auch möglich, einige Strukturänderungen in Faserstoffen, die durch eine Angliederung neuer funktioneller Grup-

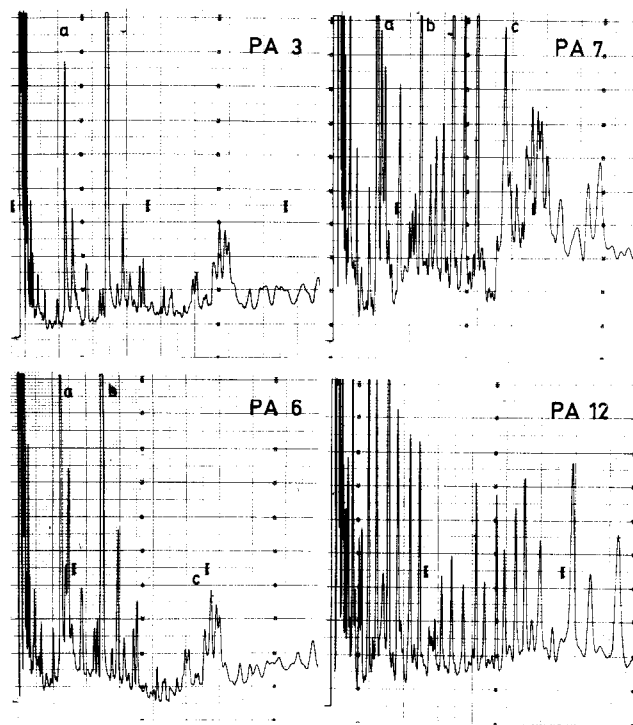


Abb. 6 a und b: Chromatogramme von Polyamidfasern (Bedingung C, Tabelle 3)

pen usw. bedingt sind, festzustellen. Aus den folgenden Chromatogrammen ersieht man die Möglichkeiten, die für die Analyse wichtigster Chemiefasern und Multipolymerisatfasern bestehen.

In Abbildung 6 sind Chromatogramme von Polyamiden dargestellt. Normalerweise unterscheiden sich diese Polyamide durch die Länge der CH<sub>2</sub>-Ketten. Beim ersten Anblick scheinen die PA 3- und PA 6-Chromatogramme gleich zu sein, bei näherem Betrachten werden aber einige Unterschiede in den Pyrolyseprodukten (siehe Gruppe a) bemerkbar. Insbesondere scheinen die Unterschiede beim Vergleich der PA 6- und PA 7-Chromatogramme in den a-, b- und c-Stellungen auf. Mit zunehmender CH<sub>2</sub>-Kette vergrößert sich auch die Zahl der Pyrolyseprodukte. Das Chromatogramm des PA 12 unterscheidet sich wesentlich von den zuletzt erwähnten Chromatogrammen. Die folgenden Chromatogramme sind nach Bedingung C in Tabelle 3 erhalten.

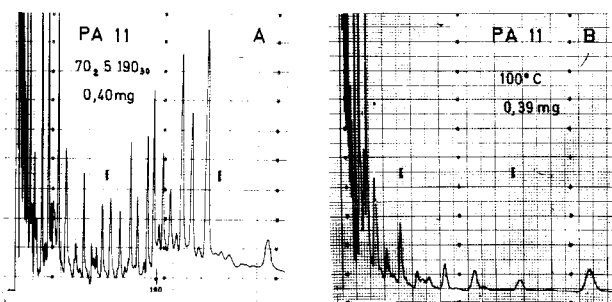


Abb. 5: Analyse von Pyrolyseprodukten der Fasern, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden (Flammenionisationsdetektor)

- A — Temperaturprogrammierung 70° C, 2 Minuten, Anstieg 5° C/min bis 190° C, 30 Minuten
- B — Temperatur der Kolonne 100° C

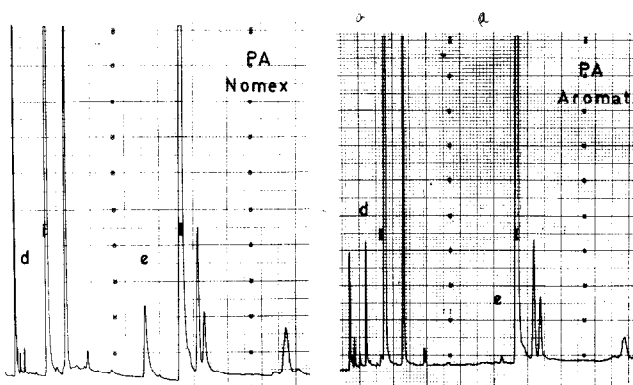


Abb. 7 a und b: Chromatogramme von aromatischen Polyamidfasern

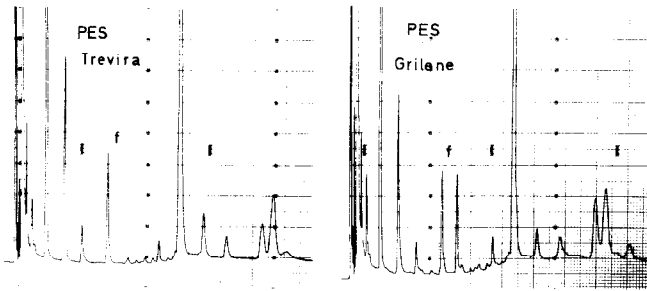


Abb. 8a und b: Chromatogramme von Polyesterfasern

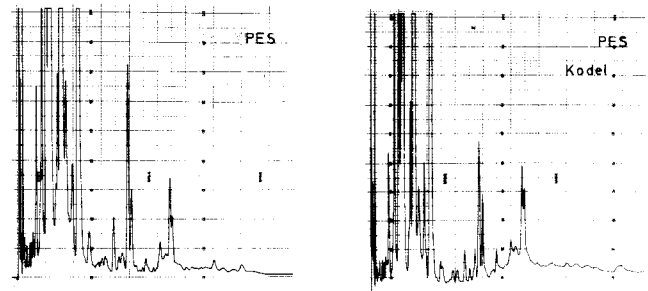


Abb. 9: Chromatogramme von modifizierten Polyesterfasern

Abbildung 7 zeigt Chromatogramme von aromatischen Polyamidfasern, die merklich weniger Pyrolyseprodukte liefern. Hier hat man es mit thermisch stabileren Fasern zu tun. Die Unterschiede der beiden aromatischen Polyamide sind durch deren strukturelle Eigen-tümlichkeiten bedingt (trennbar nach den Kennzeichen d und e).

Die Chromatogramme von zwei Polyesterfasern, Trevira® und Grilene® sind in Abbildung 8 dargestellt. Der Unterschied scheint in Stellung f auf und lässt sich

durch die Polyesteräther-Struktur letzterer Faser erklären. Bedeutend größere Unterschiede zeigen modifizierte Polyesterfasern (Abbildung 9).

Dralon® und Crylor® sind zwar typische Polyacrylnitrilfasern (Abbildung 10), es sind jedoch einige Unterschiede in den Chromatogrammen zu sehen, die auf unterschiedliche Modifizierung zurückzuführen sind. Zefran® enthält neben Polyacrylnitril nach N-vinyl-2-pyrrolidon, was aus dem Chromatogramm erkennbar wird. Größere Unterschiede kommen bei

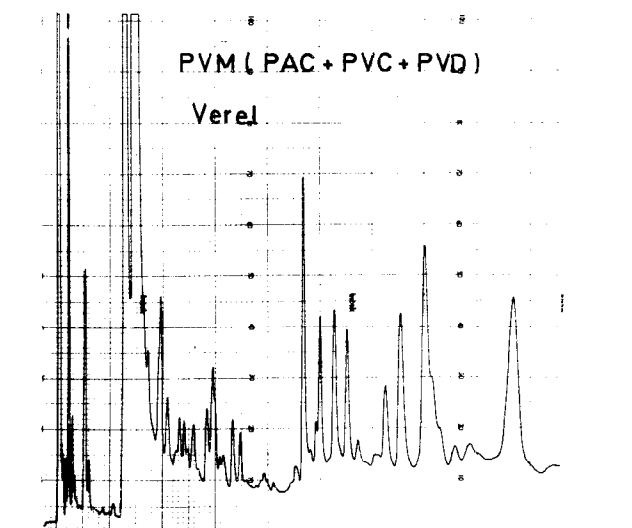
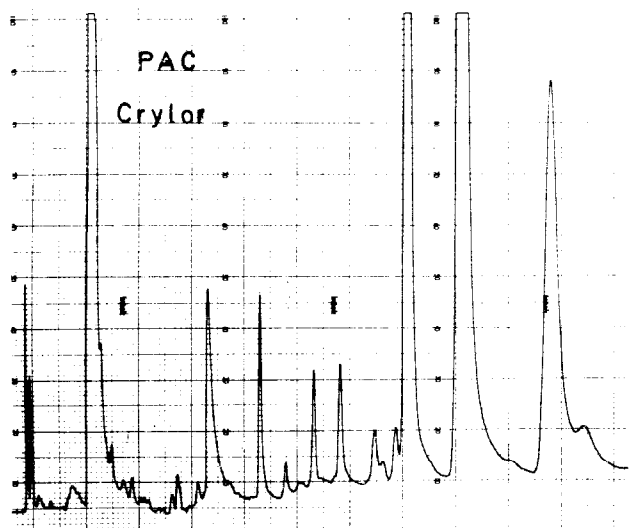
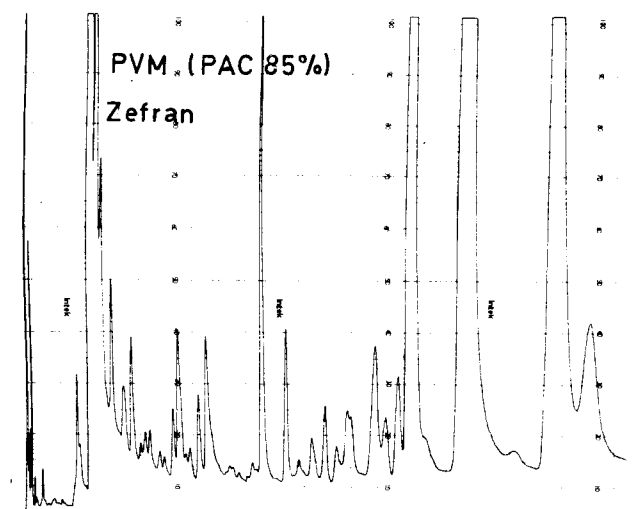
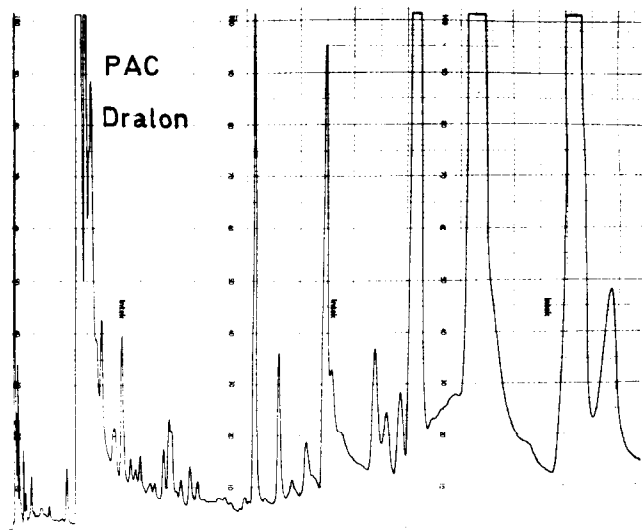


Abb. 10a—d: Chromatogramme von Polyacrylfasern und deren Modifikationen

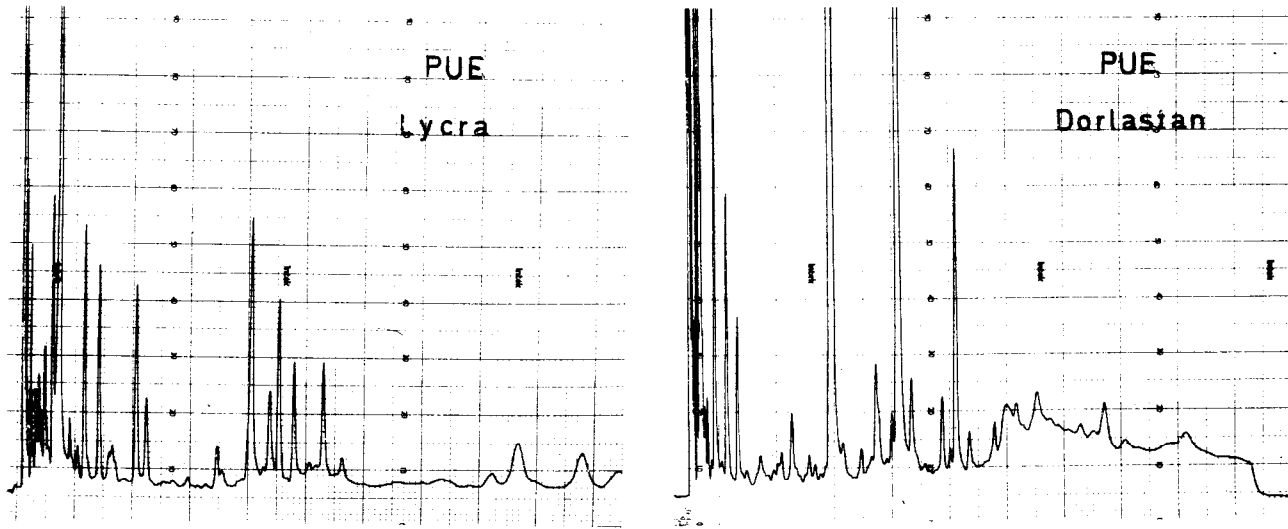


Abb. 11: Chromatogramme von Polyurethan-Elastomerfasern

Verel<sup>®</sup> vor, das im Makromolekül neben Polyacrylnitril noch Polyvinyliden- und Polyvinylchlorid enthält.

Laut Literaturangaben ist Dorlastan<sup>®</sup> ein Polyesterurethan-Elastomer, Lycra<sup>®</sup> dagegen ein Polyätherurethan-Elastomer, deren Strukturunterschiede bei ihrem thermischen Zerfall sichtbar werden (Abbildung 11).

Die Chromatogramme von Multipolymerisatfasern, die aus Polyacrylnitril und Polyvinylchlorid bestehen, sind in Abbildung 12 gegeben.

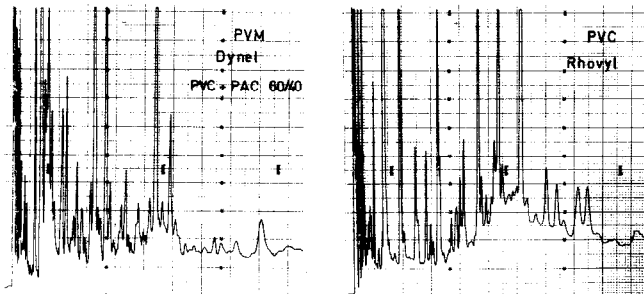


Abb. 12

Ein charakteristisches Chromatogramm ergeben die Polyäthylenfasern (Abbildung 13). Die Chromatogramme der Polyäthylen- und Polypropylenfasern sind deutlich voneinander verschieden.

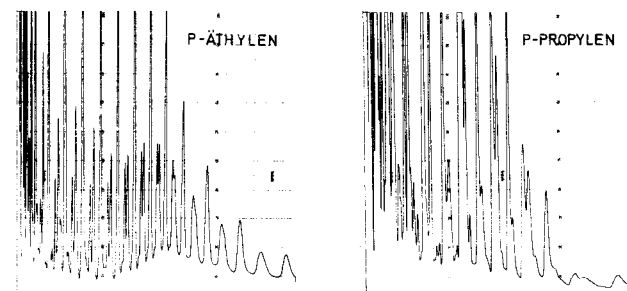


Abb. 13: Chromatogramme von Polyolefinfasern

Wie aus dem oben Erwähnten zu sehen war, ist es nicht schwer, passende Analysenbedingungen zu finden, wenn man mit standardisierten Pyrolysatoren, Kolonnen und Detektoren arbeitet. Wesentliche Schwierigkeiten treten nur bei den Interpretationen der Chromatogramme auf.

In Abbildung 14 wird ein Schema aufgezeigt, das die Möglichkeiten von Faserstoffuntersuchungen in verschieden ausgerüsteten Laboratorien darstellt.

Demnach ist es möglich,

1. von den Faserstoffen Pyrolysechromatogramme zu bekommen, wobei die Retentionszeiten und die Flächen unter den Peaks gemessen werden,
2. zur Interpretation der Chromatogramme IR-Spektren zu benutzen,
3. beim Interpretieren der Angaben der Pyrolysechromatographie
  - a) für die Bestimmung der Retentionszeiten und Flächen der Peaks einen Integrator zu benutzen und die Angaben mit Hilfe des Kalkulators auszugeben, oder
  - b) die Bearbeitung der Angaben mit dem Computer durchzuführen.

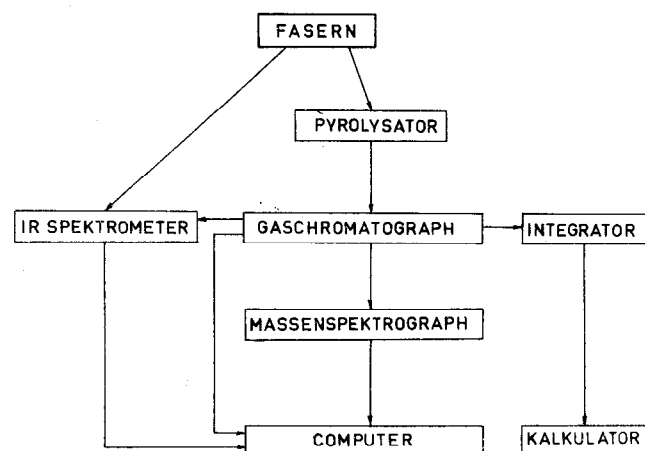


Abb. 14: Möglichkeiten für Faserstoffuntersuchungen

4. Bei der Detailuntersuchung von Pyrolyseprodukten sind zwei Möglichkeiten zu benutzen, nämlich
- a) die Aufnahme der Massenspektren von gaschromatographisch getrennten Komponenten mit Hilfe eines Computers und
  - b) die Identifizierung von getrennten Komponenten mit Hilfe der IR-Spektrometrie (bevorzugt wird ein Massenspektrometer, das mit einem Gaschromatographen gekoppelt ist),
5. die Automatisierung und die Standardisierung der Analyse zu erwirken, da mit dem Massenspektrometer und dem Computer auch Pyrolyseprodukte leicht identifiziert werden können.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß das vorgetragene System die bekannten mikroskopischen und chemischen Analysenmethoden in keiner Weise zu ersetzen beabsichtigt oder diese ablehnt bzw. verneint. Vielmehr ist es unser Ziel, die Untersuchungsmöglichkeiten für Faserstoffe zu erweitern, die Analysenzeiten zu verkürzen und dadurch eine systematische Information zu erhalten.

#### Literatur

- 1) M. Stratmann; Z. Ges. Textil-Ind. **71**, Heft 2, 3, 4 (1969)
- 2) W. T. Davidson, S. Slaney, A. L. Wragg; Chem. Ind. (London) 1356 (1954)
- 3) E. A. Radell, H. C. Strutz; Anal. Chem. **31**, 1890 (1959)
- 4) O. Kirret, E. Küllik; ENSV TA Toimet. Füüs.-Mat. ja Tehn., Seeria 15, 252 (1966)
- 5) O. Kirret, E. Küllik; Z. Ges. Textil-Ind. **3**, 169 (1969)
- 6) O. Kirret, E. Küllik; ENSV TA Toimet. Füüs.-Mat. ja Tehn., Seeria 20, 97 (1971)

#### Diskussion

**Berger:** Mich hätte interessiert, ob Sie Ihre Untersuchungen auch auf Faserstoffgemische ausgedehnt haben.

**Kirret:** Nein, mit Faserstoffgemischen haben wir keine Erfahrung.

**Berger:** Sind die Ergebnisse Ihrer Untersuchungen qualitativer Art, oder ist es Ihnen auch gelungen, quantitative Aussagen zu erhalten?

**Kirret:** Bis jetzt haben wir nur qualitative Untersuchungen durchgeführt. Quantitative Untersuchungen sind bereits begonnen worden, müssen aber erst ausgewertet werden.

**Berger:** Ich könnte mir vorstellen, daß die Pyrolyse halogenhaltiger Verbindungen eine starke Korrosion des Detektors hervorruft. Welche Erfahrungen liegen Ihrerseits darüber vor?

**Kirret:** Ja, das stimmt, es tritt Korrosion auf, aber diese Erscheinung kann man ausschließen.

**Albrecht:** Sie haben zwar sehr kritisch bemerkt, daß Sie die Auswertung schwierig finden. Die 60 bis 80 Peaks, von denen Sie sprachen, sind sehr schwer zuzuordnen.

**Kirret:** Man muß natürlich ein Massenspektrometer benutzen, um die einzelnen Verbindungen zu identifizieren.

**Albrecht:** Und die Lebenszeiten der einzelnen Peaks, bleiben die erhalten?

**Kirret:** Ja, die bleiben auf dem Papier, die sind ja aufgezeichnet.

**Albrecht:** Wenn ich nun aber nach einer bestimmten Zeit das Gas noch einmal vermessen würde, dann sind doch sicher Reaktionen zwischen den einzelnen Substanzen erfolgt, und das Spektrum hat sich geändert.

**Kirret:** Die Peaks entstehen auf dem Pyrolysechromatogramm mit der Zeit.

**Albrecht:** Wenn ich nun einen zweiten Gaschromatographen einschalten würde, bei einer Zwischentemperatur, und würde den dahintersetzen, was würde ich dann erhalten?

**Kirret:** Ja, das wäre sehr interessant, das habe ich noch nicht untersucht, aber das werde ich auch einmal probieren.

## Untersuchungen über den „Farbstoffzustand“ im System Farbstoff/Faser und seine Auswirkungen auf Eigenschaften von Färbungen

Dr. Franz Feichtmayr  
 BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein

Eine Reihe anwendungstechnisch wichtiger Eigenschaften von gefärbten Textilmaterialien wird durch spezifische Wechselwirkungen im System Farbstoff/Faser bzw. durch den daraus resultierenden „Farbstoffzustand“ mitbestimmt. Um hier bestehende Strukturabhängigkeiten aufzuspüren, wurde versucht,

- Informationen über die Struktur des Molekülensembles „Farbstoff/nächste Umgebung“ zu gewinnen und
- die dabei erhaltenen Ergebnisse mit anwendungstechnischen Eigenschaften zu korrelieren.

Zur Erreichung dieses Ziels bot sich an, das spektrale Verhalten von ausgewählten Modellfarbstoffen in Lösungsmitteln und auf verschiedenen Substraten zu untersuchen und anhand der im Einzelfall beobachteten Änderungen der Farbbanden bezüglich Lage, Intensität und Form Rückschlüsse auf die Ensemblestruktur zu ziehen.

Im einzelnen wird mit Hilfe der bei diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zu Fragen wie Aufziehverhalten und Lichtechtheit von (kationischen) Farbstoffen Stellung genommen.

A number of important properties of dyed textiles are effected by specific interactions in the dyestuff/fibre-system and by the resulting "condition of the dyestuff". To detect existing dependence on the structure, it was attempted

- to get informations about the structure of the molecule assembly "dyestuff/immediate surroundings" and
- to correlate the results obtained with the application properties.

In order to achieve this, the spectral behaviour of selected model-dyestuffs in solvents and on various substrates was tested, and conclusions were drawn from alterations in the position, intensity and form of colour bands observed in individual cases to the assembly structure.

With the results obtained in these tests detailed comments are made on questions concerning the absorption behaviour and light-fastness of (cationic) dyestuffs.

Die Vorstellung, daß durch Fasermodifikation eine Optimierung von Fasereigenschaften erreicht werden kann, gilt sicher auch für den wichtigsten Veredelungsprozeß im Textilbereich, den Färbeprozess.

Aus dieser Feststellung ergibt sich zwingend, daß es Forschungsprobleme auf dem Gebiet der Fasermodifikation gibt, zu deren Lösung der Fachmann aus dem Faserbereich und der Fachmann aus dem Farbbereich ihr Wissen beisteuern müssen. Im vorliegenden Referat sei anhand einiger Beispiele aufgezeigt, welche Detailinformationen über die Faserstruktur von der „Farbstoffseite“ her erbracht werden können. Sie sind für den Faserforscher zum Beispiel dann von Interesse, wenn er das Ziel verfolgt, durch Fasermodifikation ein verbessertes Färbverhalten zu erreichen.

### Problemstellung

In Tabelle 1 sind einige wichtige Eigenschaften von Farbstoffen und Färbungen gruppenweise zusammengefaßt. In der ersten Spalte stehen zunächst Eigenschaften, die die Farbpfindung betreffen. Macht man eine „Grobeinteilung“, so kann man sagen, daß es im wesentlichen die Aufgabe des Farbenchemikers ist, den Farbstoffen diese Eigenschaften mitzugeben.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Farbstoffeigenschaften, die in der zweiten Spalte unter „Aufziehverhalten“ und in der dritten Spalte unter „Echtheiten“ stehen. Hier kann man sagen, daß Anforderungen angeführt sind, die das System Faser/Farbstoff betreffen. Sie sollten daher den Faser- und Farbstoffforscher in gleichem Maße interessieren.

**Tabelle 1: Wichtige Eigenschaften von Farbstoffen und Färbungen**

Farbpfindung	Aufziehverhalten	Echtheiten
Farbton	Färbekinetik	Lichtechtheit
Farbstärke	Aufbauverhalten	Waschechtheit
Brillanz	Baderschöpfung	Reibecktheit
	Carrier-Ziehvermögen	Schweißechtheit
	Thermofixierverhalten	

Die Lücke, die hier offensichtlich im „Informationsaustausch“ zwischen diesen beiden Forschungsgebieten noch besteht, läßt sich u. a. durch folgende Aussage charakterisieren: Die Untersuchungsmethoden, die in der Faserchemie und/oder Faserphysik verwendet werden, um Strukturrelationen aufzustellen (chemische und physikalische Relaxationsmethoden, Röntgenstrukturuntersuchungen etc.<sup>1)</sup>, sind zu grob, um die Informationen zu liefern, die für ein volles Verständnis des Färbeprozesses bzw. der Echtheitseigenschaften von Färbungen notwendig sind.

Zwei Argumente, die diese Behauptung fürs erste stützen:

1. Betrachtet man eine Faser, die spezifische Haftstellen für Farbstoffmoleküle hat, und vergleicht die Konzentration der Haftstellen mit der Konzentration des Faserbausteins, dann ergibt sich zwingend, daß die äußerst geringe Konzentration der Haftstellen bei Anwendung der normalen Untersuchungsmethoden des Faserphysikers nicht zum Tragen kommt.
2. Der Färbeprozess als solches wird als Untersuchungsmethode eingesetzt, das heißt, es ist bis heute noch nicht gelungen, eine eindeutige Korrelation zwischen den Daten herzustellen, die die Faserphysik liefert bzw. die den Färbeprozess charakterisieren.

Dieser Aspekt des Mangels von Korrelationen sei anhand von zwei „Bildern“ ergänzt. Abbildung 1 zeigt zunächst nochmals das statische Bild über den „mizellaren Aufbau“ von Hochpolymeren. Hochpolymere werden als Zweiphasensysteme angesehen, in denen geordnete Bereiche (Grenzfälle: dreidimensionale Ordnung = Kristalle, Beispiel: Polyestermaterial; eindimensionale Ordnung = nematische Phasen, Beispiel: laterale Ordnung in PACN-Material) neben

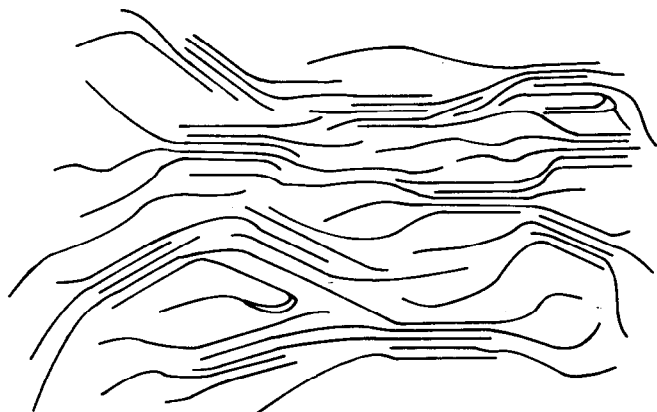


Abb. 1: Mizellarer Aufbau von Hochpolymeren, bedingt durch das Nebeneinander von amorphen und geordneten Bereichen

ungeordneten Bereichen vorliegen. Angefärbt werden ausschließlich die amorphen Bereiche. Die Frage, die sich hier im Hinblick auf den Färbeprozess sofort stellt, ist eindeutig. Findet die Farbstoffaufnahme im gesamten amorphen Anteil des Fasermaterials statt oder nur in besonders „offenen“ Bereichen?

Besteht die Frage „besonders offener Bereiche“ zu Recht, dann ist sie sicher eng verbunden mit der thermischen und mechanischen „Vorgeschichte“ der Faser, die Quantität und Qualität der geordneten und ungeordneten Bereiche bestimmt. Anhand von Abbildung 2 sei daher kurz nochmals auf die Dynamik der Faserbildung eingegangen und diskutiert, wie die Vorgeschichte des Materials die Untersuchungsergebnisse der Faserphysik und -chemie beeinflusst.

Die Abbildung zeigt eine schematische Anwendung des Eyring-Modells (Theorie des aktivierten Komplexes) auf dem Faserbildungsprozess, das heißt den Übergang des Polymeren aus dem geschmolzenen bzw. gelösten Zustand in den Faserzustand (= amorphe und geordnete Bereiche). Im Gegensatz zu entsprechenden Aggregatsänderungen bei niedermolekularen

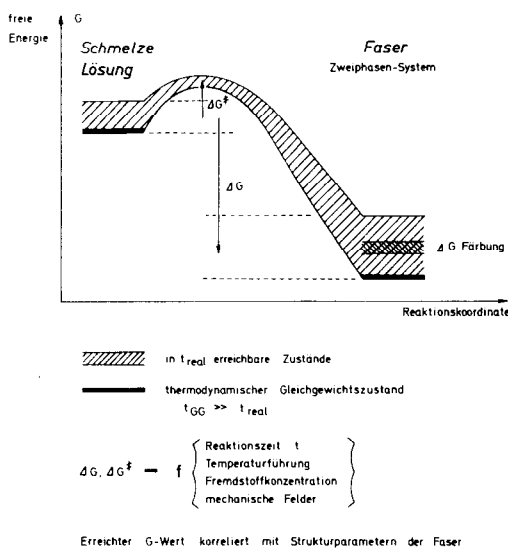


Abb. 2: Eyring-Modell für den Faserbildungsprozess (schematisch); Bandstruktur für die erreichten Zustände aufgrund langer Einstellungszeiten der thermodynamischen Gleichgewichte

Verbindungen, wo Ausgangs- und Endzustand und auch der Übergangszustand (Keimbildung und/oder Kristallwachstum) eindeutig bestimmt sind (dick gezeichnete Niveaus), können derartige Prozesse bei Hochpolymeren nur durch „Bänder“ charakterisiert werden. Der Grund dafür ist, daß sich das Material je nach Vorgeschichte mehr oder weniger weit weg vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet. Je größer nun die Abweichung vom Gleichgewichtszustand ist, desto mehrdeutiger im Hinblick auf die Faserstruktur sind sicher die Ergebnisse, die die Faserphysiker bzw. -chemiker mit ihren Untersuchungen erhalten.

Zieht man das Resümee aus dieser Diskussion, so scheint die Behauptung berechtigt zu sein, daß die bisher verwendeten Methoden zur Untersuchung der Faserstruktur im allgemeinen zu grob sind, um die Informationen zu liefern, die notwendig sind, um das Zusammenspiel von Faserstruktur und Farbstoffstruktur bezüglich Aufbauverhalten und Echtheitseigenschaften von Färbungen zu verstehen.

Damit erhebt sich aber sofort die Frage: Gibt es überhaupt „Meßmethoden“, die die geforderten Informationen liefern? Zu dieser Frage wird anhand von Abbildung 3 Stellung genommen. Die Abbildung zeigt schematisch die Umgebung eines Farbstoffmoleküls in einem Hochpolymeren während bzw. am Ende des Färbeprozesses. Die „Zickzackketten“ symbolisieren die Polymerketten, die Kreise weitere eingelagerte Moleküle (z. B. Wasser).

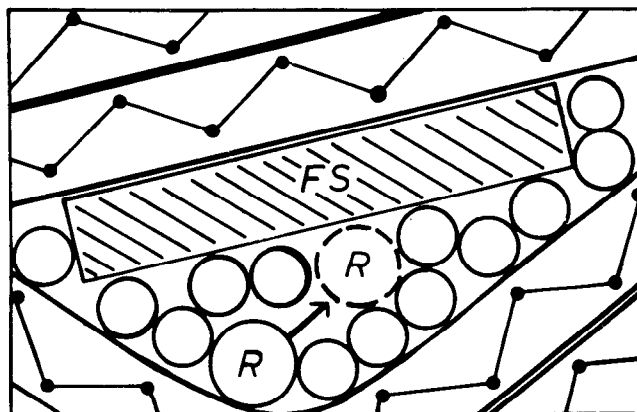


Abb. 3: Ensemblestruktur Farbstoff/nächste Umgebung; Modellfarbstoffe als Sonden (siehe Text)

Es erscheint nun sinnvoll, die „Struktur“ dieser nächsten Umgebung der Farbstoffmoleküle mit den Eigenschaften zu korrelieren, die in Tabelle 1 unter Aufziehverhalten bzw. Echtheiten angeführt sind. Als Sonden, die die notwendigen Informationen über die Ensemblestrukturen Farbstoffmoleküle/nächste Umgebung liefern können, bieten sich Farbstoffmoleküle an, deren Lichtabsorption stark von der Umgebung abhängt. Meßgrößen sind dabei Änderungen in der Bandenlage und/oder in der Bandenintensität und/oder in der Bandenform<sup>2</sup>.

Im folgenden sei an einigen Beispielen aufgezeigt, welche Informationen über Ensemblestrukturen in gefärbten Fasern mit Hilfe spezieller Modellfarbstoffe erhalten werden können.



**Indikatorfarbstoff als Fasersonde**

Die Aussagen, die mit einem geeigneten Modellfarbstoff über die Faserstruktur gewonnen werden können, seien zunächst an einem sehr übersichtlichen Fall aufgezeigt. Als Fasersonde wird ein Indikatorfarbstoff verwendet, das heißt ein Farbstoff, der durch Protonenabgabe in eine Base  $F^-$  übergehen kann, die sich durch ihre Farbe von der Farbsäure  $FH$  unterscheidet. Die Daten, die hier referiert werden, stammen aus einer Arbeit von Luck<sup>3</sup> über gekoppelte Gleichgewichte beim Färben. Luck färbte Nylondraht mit dem Indikatorfarbstoff Bromphenolblau und fand, daß in der Randzone, in der die Farbstoffkonzentration sehr hoch ist, der Farbstoff als Farbsäure  $FH$  vorliegt, während zur Mitte hin, wo die Farbstoffkonzentration abnimmt, die Farbbase  $F^-$  vorliegt.

Abbildung 4 zeigt zunächst einmal die Struktur des Indikatorfarbstoffes (anionischer Triphenylmethan-Farbstoff). Die Farbsäure  $FH$  ist ein Anion mit lokalisierter negativer Ladung, die Farbbase  $F^-$  ist ein Dianion mit einer lokalisierten und einer delokalisierten negativen Ladung. Mißt man nun mit einem Mikrophotometer in Faserquerschnitten die Extinktion  $E$  der Absorptionsbanden der Farbsäure  $FH$  ( $\lambda_{max.} = 438 \text{ nm}$ ) und der Farbbase  $F^-$  ( $\lambda_{max.} = 590 \text{ nm}$ ), so hängt die Meßgröße  $E(FH) = E(F^-)$  stark von der im Färbebad vorgelegten Farbstoffkonzentration ab. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, wird die gleiche Bandenhöhe dann erreicht, wenn man bei hoher Farbstoffkonzentration den pH-Wert des Färbebades erhöht, bei niedriger Farbstoffkonzentration den pH-Wert erniedrigt. Bezugspunkt ist dabei eine wäßrige Farbstofflösung, bei der „Extinktionsgleichheit“ bei  $\text{pH} = 3,5$  beobachtet wird.

Die Feststellung<sup>3</sup>, daß die Protonenkonzentration  $[H^+]$  der Faser mit der Farbstoffkonzentration gekoppelt ist, ist eine erste „makroskopische“ Beschreibung dieser

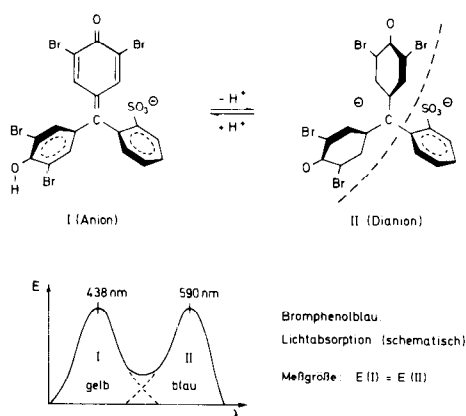


Abb. 4: Indikatorfarbstoff Bromphenolblau; oben: Struktur der Farbsäure  $FH^-$  und der Farbbase  $F^-$  Mitte: Lichtabsorption (schematisch) unten: pH-Werte für  $E(FH) = E(F^-)$  in Wasser und Polyamidmaterial

Beobachtung. Welche Möglichkeit besteht nun, anhand dieser Daten ein „mikroskopisches“, das heißt molekulares Bild zu entwickeln, das es erlaubt, Aussagen über die Struktur des Fasermaterials zu machen? Ein in sich konsistenter molekularer Deutungsversuch des beobachteten Effektes wird in Abbildung 5 unternommen. Er beruht auf der Vorstellung, daß bei entsprechender Anordnung der positiven Gegenionen im Fasermaterial ( $NH_3^+$ -Endgruppen des Polyamides = Festionen) bei niedriger Farbstoffkonzentration die Protonenabgabe  $FH \rightarrow F^- + H^+$  auf Grund einer zusätzlichen, definierten Coulombwechselwirkung begünstigt, bei hoher Farbstoffkonzentration (= hoher negativer Ladungsdichte) erschwert ist.

Besteht diese Vorstellung zu Recht, so läßt sich daraus die in Abbildung 5 (oben) schematisch skizzierte Faserstruktur ableiten. Die Polyamidfaser ist demnach ein Haufwerk oberflächengeladener Mizellen, das heißt, die positiv geladenen  $-NH_3^+$ -Endgruppen sind in „Korngrenzen“ angehäuft. Die so definierten Mizellen (im Bild schraffiert) sind nicht mit denen identisch, die in Abbildung 1 diskutiert wurden (Hochpolymeren = Zweiphasensystem, geordnete Bereiche allein bestimmen die Mizellenstruktur, sondern bestehen aus geordneten und aus amorphen Bereichen. Farbstoffdiffusion bzw. Farbstoffeinlagerung erfolgt demnach nicht im gesamten amorphen Faseranteil.

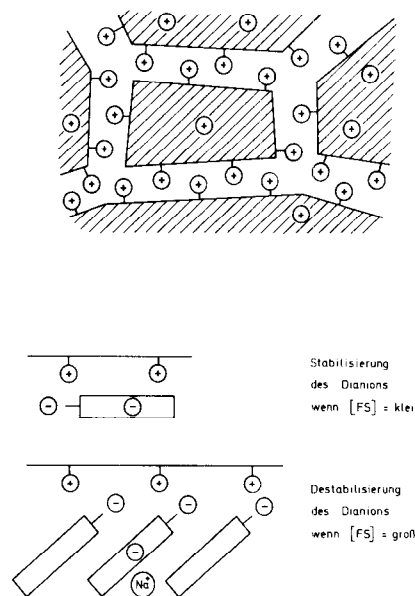


Abb. 5: Energetische Verhältnisse für die Bildung der Farbbase  $F^-$  in Polyamidmaterial (unten); Vorstellung über die Struktur der Polyamidfaser (oben)

**Modelluntersuchungen über Ensemblestrukturen in Polyacrylnitrilfasern**

Im vorhergehenden Abschnitt wurde an einem überschaubaren Beispiel gezeigt, wie man mit ausgewählten Farbstoffmolekülen Detailinformationen über die Faserstruktur erhalten kann. Für den Farbenchemiker war es nun von besonderem Interesse, ähnliche Einblicke in Ensemblestrukturen bei PACN-Fasermaterialien zu bekommen, da es für ihn zum Beispiel sehr überraschend war, daß kationische Farbstoffe, die in Zellulosefasern generell eine sehr

schlechte Lichtechtheit besitzen, auf diesem Fasermaterial gute bis sehr gute Lichtechtheiten zeigen.

Um bei diesem Fasermaterial gesicherte Informationen über die Farbstoffeinlagerung zu erhalten, mußte eine Reihe von Modellfarbstoffen eingesetzt werden, von denen jeder einen bestimmten Teilaspekt der Wechselwirkung Farbstoff/Faser erhellt.

**Einfluß von Reaktionsfeldern, Wasserstoffbrücken und Protonierung auf die Lichtabsorption von Bisdimethylaminofuchson**

Die Lichtabsorption des in Abbildung 6 angeführten Farbstoffes „Bisdimethylaminofuchson“ (BDF) ist abhängig von Reaktionsfeldern und von Wasserstoffbrückenbindungen, außerdem ändert sich das Spektrum stark, wenn der Carbonylsauerstoff ein Proton aufgenommen hat.

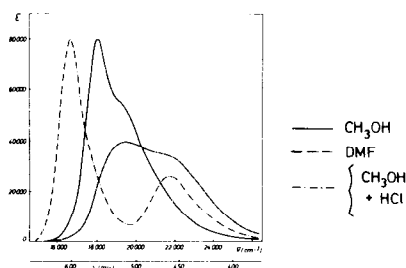
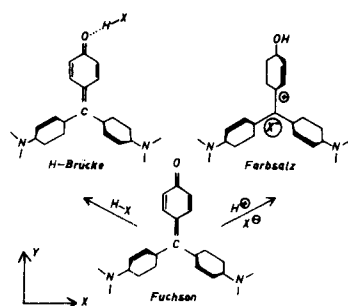


Abb. 6: Der Einfluß von Lösungsmitteln, Wasserstoffbrückenbindungen und Protonenanlagerung auf die Lichtabsorption von Bisdimethylaminofuchson (BDF)

Um diese Effekte zu verstehen, ist es notwendig, sich einige Sachverhalte aus der Theorie der Lichtabsorption von Molekülen bzw. Solut/Solvens-Komplexen ins Gedächtnis zurückzurufen. In Tabelle 2 ist zunächst

**Tabelle 2: Lösungsmiteleinfluß auf die Lichtabsorption von Methoxymalachitgrün (MMG) und Bisdimethylaminofuchson (BDF)**

Lösungsmittel	MMG (m $\mu$ )	BDF (m $\mu$ )
Methanol	605, 460	552, (430)
CHCl <sub>3</sub>	604, 464	512, 460
Aceton	605, 460	498, 450
CH <sub>3</sub> CN	607, 460	505, 460
DMF	615, 462	515, (465)
Anisol	615, 461	500, 450
Benzol	619, 453	481, 428

aufgezeigt, wie die Lichtabsorption des BDF von der Umgebung (= Lösungsmittel) abhängt. Der Übergang von Cyclohexan zu Wasser verschiebt die Absorptionsbande um ca. 100 nm (entspricht in diesem Wellenlängenbereich ca. 0,55 eV). Die physikalische Größe, die mit dieser Solvatochromie korreliert, ist das „Reaktionsfeld“ im Lösungsmittel bzw. die Fähigkeit der Lösungsmittelmoleküle, in Wasserstoffbrückenbindungen Protonendonator zu sein (Chloroform, Methanol, Wasser)<sup>4</sup>.

In Abbildung 7 sei kurz skizziert, was man unter „Reaktionsfeldeffekt“ zu verstehen hat, bzw. auf welche Weise H-Brücken die Lichtabsorption beeinflussen.

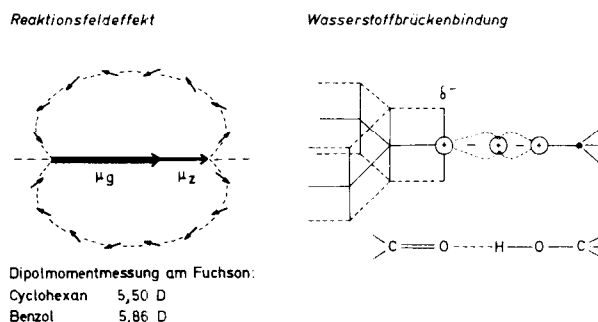


Abb. 7: Reaktionsfeld, Zustandekommen und Auswirkungen (linke Seite); Wasserstoffbrückenbindung, Struktur der Ladungsverteilung (rechte Seite)

**Reaktionsfeldeffekt:** Der schwarze dicke Pfeil symbolisiert das Dipolmoment des Farbstoffmoleküls. BDF hat ein sehr großes Dipolmoment<sup>5</sup>, es beträgt ca. 19 D. Wird dieses Farbstoffmolekül in einem Lösungsmittel gelöst, so orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle entsprechenden Feldlinien des Dipols, das heißt, es entsteht ein Ordnungszustand, der in der Abbildung durch die Lage der kleinen schwarzen Pfeile charakterisiert sei. Halten wir in einem Gedankenversuch diese Lösungsmittelstruktur fest und nehmen das Farbstoffmolekül aus dem Lösungsmittelkäfig heraus, dann herrscht im leeren Lösungsmittelkäfig ein sehr starkes elektrisches Feld (ca. 10<sup>6</sup> V/cm). Dieses Reaktionsfeld am Ort des Farbstoffmoleküls erhöht dessen Dipolmoment, in Abbildung 7 durch  $\mu_z$ , ein zusätzliches Dipolelement, dargestellt. Daß  $\mu_z$  eine reelle Größe ist, zeigen die an Fuchson in Cyclohexan und Benzol (leichter polarisierbar) gemessenen Dipolmomente<sup>5</sup> (Abbildung 7, links unten).

**Wasserstoffbrückenbindung:** Der Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die Lichtabsorption läßt sich anhand der rechten Skizze in Abbildung 7 verstehen. Die Schemazeichnung zeigt das  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronensystem der Carbonylgruppe und die H-O-Gruppierung eines Alkohols (Protonendonator). Bei der Lichtenregung des BDF wird, wie z. B. durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden kann, die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff erhöht. Dieser „Ladungstransfer“ ist nun in H-Brückenbindungen durch die Nachbarschaft des Protons energetisch begünstigt; die Bande erscheint daher bei längeren Wellenlängen.

In Abbildung 8 wird der Einfluß des Reaktionsfeldes bzw. einer H-Brückenbindung nochmals zusammenfassend dargestellt. Der mittlere Pfeil zeigt die Lichtabsorption des Moleküls im Gaszustand (bzw. in einem unpolaren Lösungsmittel).

Löst man polare Farbstoffmoleküle in einem polaren Lösungsmittel, so muß man zwei Fälle unterscheiden:

1. Das Dipolmoment des angeregten Zustandes  $\mu_a$  ist größer als das des Grundzustandes  $\mu_g$  ( $\mu_a > \mu_g$ ). In diesem Fall verschiebt das Reaktionsfeld bzw. eine H-Brücke die Lichtabsorption nach längeren Wellenlängen, da

der angeregte Zustand stärker stabilisiert wird als der Grundzustand (linker Pfeil).

- Für den Fall, daß  $\mu_a > \mu_g$  ist, wird der Grundzustand stärker stabilisiert als der angeregte Zustand; die Lichtabsorption wird nach kürzeren Wellenlängen verschoben (rechter Pfeil).

BDF zeigt in polaren Lösungsmitteln eine bathochrome Verschiebung, es fällt demnach unter Fall 1.

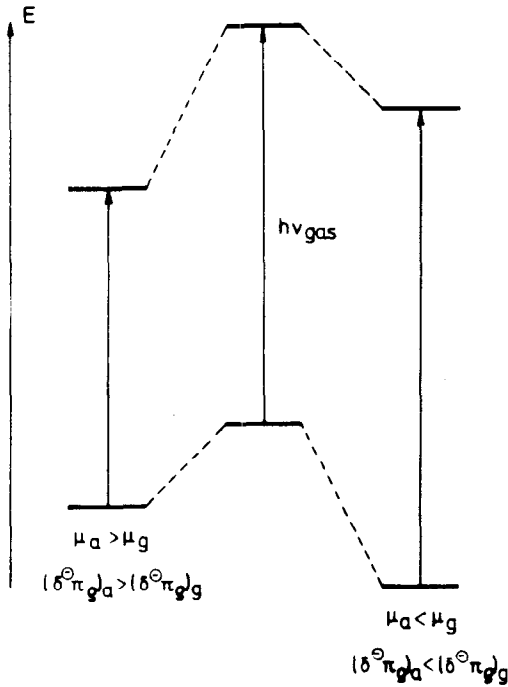


Abb. 8: Polare Farbstoffmoleküle; Einfluß der Dipolmomentänderung auf die Bandenlage bei Lichtanregung (siehe Text)

**BDF in PACN-Material**

Abbildung 9 zeigt die Lichtabsorption des BDF in PACN-Folien bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen. Welche Informationen über die Wechselwirkung Farbstoff/Faser aus diesen Spektren entnommen werden können, sei kurz diskutiert.

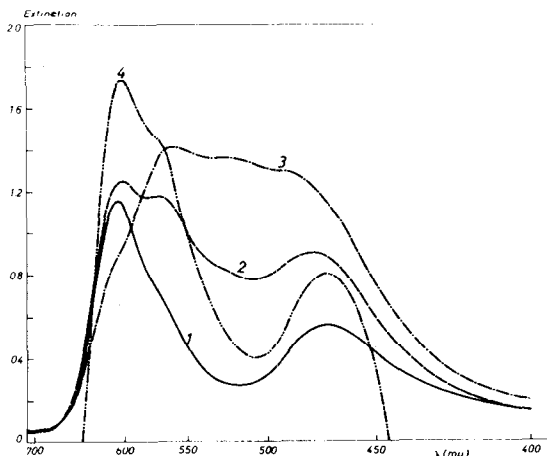


Abb. 9: Der Einfluß der Wasser- bzw. Farbstoffkonzentration an PACN-Folien auf die Lichtabsorption von BDF

- Kurve 1 — sehr geringe Farbstoffkonzentration: Es wird nur das Spektrum des protonierten BDF beobachtet. Dies bedeutet, daß die  $-SO_3H$ -Endgruppen des Polyacrylnitrils ihr Proton leicht an das Farbstoffmolekül abgeben. Außerdem besagt das Spektrum, daß das zur Folienherstellung verwendete Lösungsmittel geringe Mengen Wasser enthält, da ohne Wasser der ionische Zustand nicht stabil ist.
- Erhöhte man die Farbstoffkonzentration (Kurven 2 und 3), so beobachtet man eine gravierende Änderung der Lichtabsorption. Offensichtlich wird jetzt der überwiegende Teil des Farbstoffes als neutrales Molekül eingebettet. Das Wasser im Lösungsmittel reicht nicht aus, alle BDF-Moleküle im Ionenzustand zu stabilisieren.
- Wird Folie 3 in Wasser gekocht, so wird der eingelagerte Farbstoff vollständig in die Ionenform übergeführt (Kurve 4).

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß zur Stabilisierung von kationischen Farbstoffen in Polyacrylnitrilfasern Wasser miteingelagert werden muß.

**Zustand kationischer Farbstoffe auf PACN-Material**

Die nächste Frage, die gestellt werden kann, betrifft den „Zustand“, den kationische Farbstoffe im PACN-Fasermaterial haben. Bilden sie mit den anionischen Endgruppen (Kontakt-)Ionenpaare? Sind sie von  $H_2O$ -Molekülen umgeben, oder werden sie durch die Nitrilgruppen des PACN solvatisiert?

Um Antworten auf diese Fragen zu erhalten, sei zunächst gezeigt, wie die Lichtabsorption des Methoxymalachitgrüns (Triphenylmethanfarbstoff mit der Elektronenstruktur des protonierten BDF) vom Lösungsmittel abhängt. Abbildung 9 läßt erkennen, daß die Bandenlage des kationischen Farbstoffs (im Gegensatz zu BDF) nur geringfügig durch das Solvens beeinflusst wird. Nur die unpolare Lösungsmittel Anisol bzw. Benzol haben einen merklichen Einfluß.

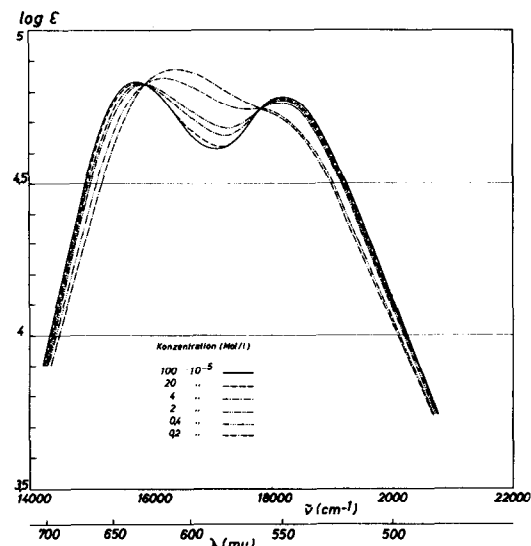


Abb. 10: Konzentrationsabhängigkeit der Lichtabsorption von Viktoriareinblau in Chloroform

Die Ursache dieser merklichen Bandenverschiebung in unpolaren Lösungsmitteln beruht nun auf der Tatsache, daß diese Farbstoffe Salze sind. So zeigen speziell Kristallviolett bzw. Viktoriareinblau (VRB), kationische Triphenylmethanfarbstoffe mit hoher Symmetrie ( $D_3$ - bzw. nahezu  $D_3$ -Symmetrie), in Chloroformlösung eine starke Abhängigkeit der Bandenlage und -form von der Farbstoffkonzentration, wie Abbildung 10 erkennen läßt. Bei niedrigen Konzentrationen beobachtet man ein „Einbandenspektrum“, bei hohen Konzentrationen ein „Zweibandenspektrum“.

Um diesen Effekt zu verstehen, muß erneut eine Modellbetrachtung durchgeführt werden, und zwar über die Strukturabhängigkeit der Lichtabsorption von Triphenylmethanfarbstoffen. Abbildung 11 zeigt anhand einer quantenchemischen Modellrechnung auf HMO-Basis<sup>6</sup>, daß bei drei gleichen Substituenten im Molekül, die erste und die zweite Farbbande gleiche Übergangsenergie besitzen, das heißt entartet sind. Man beobachtet ein Einbandenspektrum. Eine intramolekulare Störung der  $D_3$ -Symmetrie durch Ersatz einer -OMe-Gruppe durch die -NMe<sub>2</sub>-Gruppierung bzw. ein Cl-Atom spaltet die entartete Farbbande auf, es resultiert ein Zweibandensystem. Die in der Abbildung mitangeführten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Modellaussage durch das Experiment bestätigt wird.

Den Effekt des Übergangs von einem Einbanden- zu einem Zweibandenspektrum beobachtet man bei VRB in Chloroformlösungen als Folge einer Konzentrationsänderung. Dies bedeutet, daß eine intermolekulare Störung die  $D_3$ -Symmetrie des Farbstoffes aufheben muß. Anhand von Leitfähigkeitsmessungen konnte gezeigt werden<sup>7</sup>, daß für das VRB-Salz in Chloroform ein Gleichgewicht besteht zwischen freien solvatisierten Farbkationen und Kationen, die in einem Ionen-

paar fixiert sind. Dem freien Kation ist dabei das Einbandensystem, dem Farbkation im „unsymmetrisch“ gebauten Ionenpaar das Zweibandensystem zuzuordnen.\* Mit dieser Erkenntnis sind die Voraussetzungen geschaffen, spektroskopisch den „Ionenpaarzustand“ auf dem Fasermaterial nachzuweisen.

**Farbstoffassoziate**

Untersuchungen der Lichtabsorption des VRB im Wasser als Funktion der Farbstoffkonzentration zeigt Abbildung 12. Ihr ist zu entnehmen, daß es noch einen „dritten“ Farbstoffzustand gibt, der spektroskopisch unterschieden werden kann, nämlich den des „Farbstoffdimeren“ ( $F^+$ )<sub>2</sub>.

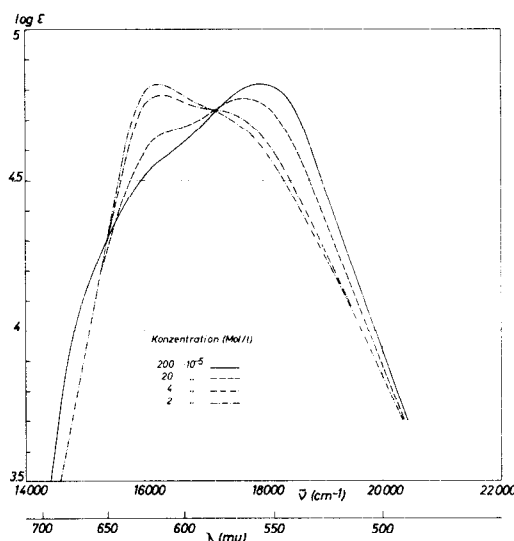


Abb. 12: Konzentrationsabhängigkeit der Lichtabsorption von Viktoriareinblau in Wasser

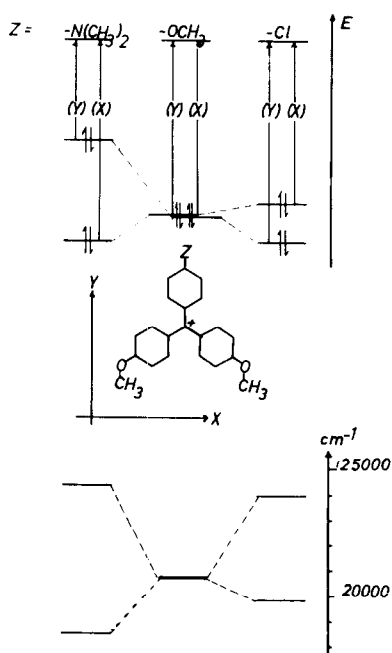


Abb. 11: Quantenchemische (HMO-Modell) und experimentelle Ergebnisse über die Strukturabhängigkeit der Lichtabsorption bei kationischen Triphenylmethanfarbstoffen

Wie das Spektrum dieses Farbstoffzustandes zustande kommt, sei wieder anhand eines quantenchemischen Modells schematisch aufgezeigt (Abbildung 13). Die linke Seite der Abbildung zeigt die Lichtabsorption des monomeren Farbkations  $F^+$ . Lagern sich zwei kationische Farbstoffmoleküle  $F^+$  zu einem Dimeren ( $F^+$ )<sub>2</sub> zusammen, dann spaltet der angeregte Zustand auf. Ein Niveau liegt unter dem des Monomeren, eines darüber. Die Symmetrie des Dimeren ( $F^+$ )<sub>2</sub> bestimmt, welcher Übergang erlaubt ist. Hat ( $F^+$ )<sub>2</sub> Sandwichstruktur, wird bei der Lichtanregung das höherliegende Niveau, bei Kettenstruktur von ( $F^+$ )<sub>2</sub> das tieferliegende Niveau erreicht. Da die Bande des Dimeren des VRB kurzwelliger verschoben ist, muß geschlossen werden, daß ( $F^+$ )<sub>2</sub> in diesem Fall Sandwichstruktur besitzt.\*\*

\* Erwähnt sei, daß diese Aufspaltung der Farbbande unter dem Einfluß des Anions auch durch eine quantenchemische Rechnung auf HMO-Basis bewiesen werden konnte.

\*\* Die Abbildung läßt weiterhin erkennen, daß außer den Dimeren ( $F^+$ )<sub>2</sub> auch höhere Assoziate ( $F^+$ )<sub>n</sub> auf Grund charakteristischer Spektrenänderungen erkannt werden können; im Falle des VRB wurden jedoch derartige Assoziate nicht beobachtet.

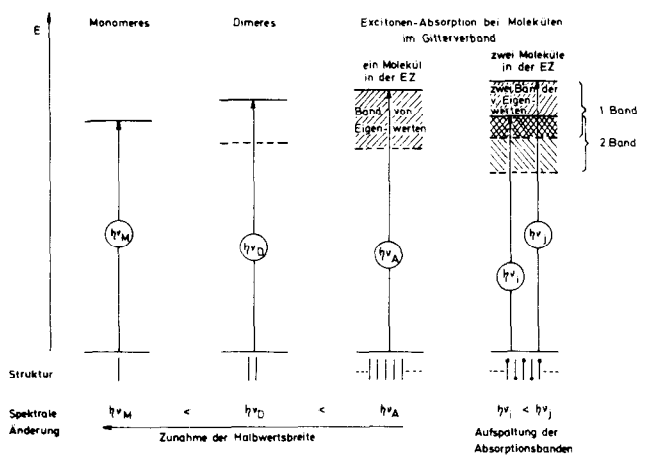


Abb. 13: Quantenchemische Diskussion der Lichtabsorption von Farbstoffmolekülen in Assoziaten mit Sandwich-Struktur

**Zustand kationischer Farbstoffe in Polyacrylnitril**

Die angeführten Untersuchungen haben ergeben, daß man spektroskopisch drei „Farbstoffzustände“ unterscheiden kann:

- a) freies solvatisiertes Farbkation,
- b) assoziierte Farbkationen (Dimere, Polymere),
- c) Farbkationen in Ionenpaaren.

Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, den Farbstoffzustand in PACN-Material (Folien, Fasern) festzustellen.

Abbildung 14 zeigt das Absorptionsspektrum des VRB, gemessen in einer PACN-Folie, bzw. das K/S-Spektrum (aus dem Reflexionsspektrum über die Kubelka/Munk-Funktion errechnet), gemessen an einem PACN-Garn. Man erkennt zunächst, daß beide Spektren praktisch identisch sind — ein erster Hinweis darauf, daß der Farbstoffzustand im wesentlichen durch den Färbeprozess bestimmt wird und nicht durch die Vorgeschichte des Fasermaterials. Analysieren wir die

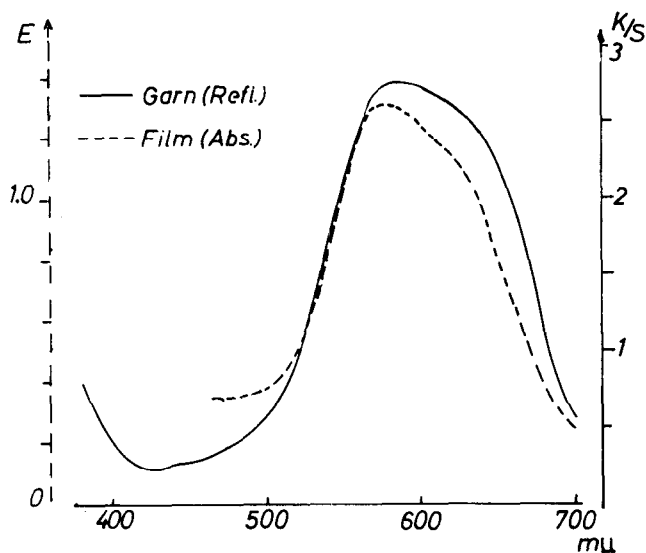


Abb. 14: Lichtabsorption von Viktoriereinblau in gefärbten PACN-Folien (Extinktion) bzw. PACN-Garnen (K/S-Banden)

Spektren, so kann als erstes ausgeschlossen werden, daß ein merklicher Teil der Farbkationen mit den anionischen Endgruppen Ionenpaare bildet. Im Fasermaterial liegen offensichtlich nur freie solvatisierte Kationen und eine hohe Konzentration von Farbstoffdimeren vor. Daraus muß geschlossen werden, daß an den Orten, wo der Farbstoff eingelagert wird, ein sehr hoher Wassergehalt vorliegt.

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der oben gemachten Aussage, daß der Ionenzustand im PACN-Material nur in Gegenwart von Wasser stabilisiert ist. Außerdem stimmt er mit der Vorstellung überein, daß der Färbemechanismus bei PACN-Material auf einem Ionenaustausch basiert<sup>8</sup>. Damit können die Modelle über den Zustand von Ionen in Ionenaustauschern angewendet werden<sup>9</sup>. Sie beinhalten ebenfalls, daß Wasser bei der Stabilisierung des Ionenzustandes eine entscheidende Rolle spielt.

**Farbstofftransport in PACN-Material**

Im folgenden werden die gewonnenen Informationen über den Zustand von kationischen Farbstoffen in PACN-Fasern verwendet, um Hinweise auf den Mechanismus des Farbstofftransportes in diesem Material zu gewinnen.

Weisz und Zollinger<sup>10</sup> haben vor Jahren festgestellt, daß die wahren Diffusionskoeffizienten von Farbstoffen in Hochpolymeren im Bereich  $D_w = 10^6$  bis  $10^{-7}$  liegen. Dieses Ergebnis wurde so erklärt, daß die Farbstoffe offensichtlich in wässriger Phase diffundieren.

Man kann sich vorstellen, daß in Fasermaterialien, die eine hohe Quellung zeigen (z.B. Zellulosefasern), der Farbstofftransport tatsächlich in der wässrigen Phase, zum Beispiel in einem wassergefüllten Kanalsystem, stattfindet. Es erscheint aber fraglich, ob bei Synthesefasern, die nur eine geringe Wassermenge aufnehmen können, der gleiche Mechanismus denkbar ist.

Abbildung 15 zeigt spektroskopische Untersuchungen zu diesem Problem, und zwar wurde der Farbstoff-

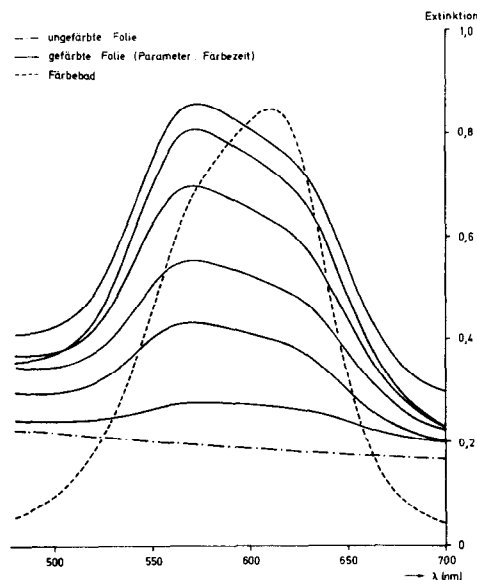


Abb. 15: Lichtabsorption des Viktoriereinblaus in PACN-Folie als Funktion der Färbezeit

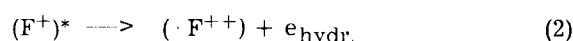
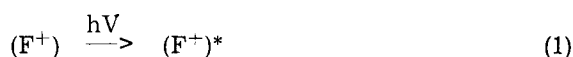
zustand als Funktion der Färbezeit registriert. Die Kurven lassen erkennen, daß von Anfang bis zum Ende des Färbeprozesses neben dem freien Kation auch Farbstoffassoziate im Fasermaterial vorliegen. Aus diesem Ergebnis kann man schließen, daß der Farbstofftransport in diesem Fasermaterial tatsächlich in einer Art wassergefülltem Kanalsystem geschieht, ähnlich wie es in Abbildung 5 für Polyamidmaterial abgeleitet wurde.

**Zustand und Lichtechtheit von kationischen Farbstoffen**

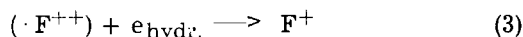
Abschließend sei noch ein Problem diskutiert, das zwar vorwiegend den Farbenchemiker angeht, das aber auch für den Faserforscher interessante Aspekte enthält. Es ist dies die Frage der Lichtechtheit von Färbungen. Es wurde bereits erwähnt, daß der Befund sehr überrascht hat, daß kationische Farbstoffe auf PACN-Material eine gute bis sehr gute Lichtechtheit zeigen, während sie beispielsweise auf Zellulosefasern ausgesprochen schlecht ist. Aus den spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß auf beiden Fasermaterialien die Farbstoffmoleküle von Hydrathüllen umgeben sind. Wie kann man den Unterschied in der Lichtechtheit erklären?

Um diese Frage zu beantworten, muß man sich Gedanken darüber machen, wie der photochemische Primärschritt des Farbstoffabbaus aussieht und welche unterschiedlichen Folgereaktionen dann in den beiden Fasermaterialien möglich sind.

Die zur Zeit „beste Spekulation“ über den photochemischen Primärschritt bei kationischen Farbstoffen wird durch folgende Gleichungen beschrieben<sup>11</sup>:

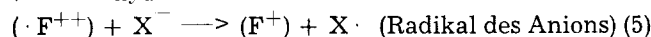
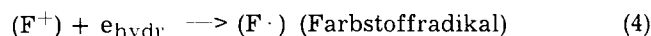


das heißt, das lichtangeregte Farbstoffkation  $(F^+)^*$  gibt ein Elektron an die Hydrathülle ab, es entsteht ein hydratisiertes Elektron ( $e_{hydr.}$ ) und das Radikalikation  $(\cdot F^{++})$ . Die unterschiedliche Lichtechtheit von Farbstoffen auf PACN- und auf Zellulosematerial läßt sich dann dadurch erklären, daß ( $e_{hydr.}$ ) bzw.  $(\cdot F^{++})$  auf Zellulosefasern sehr viel häufiger irreversibel ablaufende Sekundärreaktionen eingehen kann als in PACN-Material, wo die Rekombinationsreaktion von



dominiert.

Den Farbstoff zerstörende Sekundärreaktionen sind zum Beispiel:



Die Bruttoreaktion von (4) und (5) ist gleichbleibend mit einer Übertragung eines Elektrons vom Anion auf das Farbkation:



Die Reaktionen der dabei (an verschiedenen Orten) entstehenden Radikale  $\cdot F$  und  $\cdot X$  mit Molekülen in ihrer Umgebung machen die Farbstoffzerstörung irreversibel.

Die Vorstellung, daß ein kationischer Farbstoff im angeregten Zustand ein Elektron an die Umgebung abgibt, mag auf Anrieb befremdend sein. Untersuchungen von Dörr<sup>12</sup> über das Emissionsverhalten von einfachen Cyanfarbstoffen haben aber gezeigt, daß derartige Farbstoffe in erstarrter Lösung tatsächlich ein Elektron an die Umgebung abgeben können, das nach einiger Zeit (Sekunden!) wieder zum Farbstoffmolekül  $\cdot F^{++}$  zurückdiffundiert und bei der Vereinigung mit diesem (entsprechend Gleichung 3) Anlaß zu einer verzögerten Fluoreszenz gibt.

**Zusammenfassung**

Es war das Ziel dieses Referates, aufzuzeigen, daß die Farbenforschung interessante Beiträge zum Problem „Faserstrukturen und ihr Zusammenhang mit Färbereigenschaften“ liefern kann.

Ausgangspunkt war dabei die Feststellung, daß die gängigen Untersuchungsmethoden der Faserphysik und Faserchemie viel zu grob sind, um die Informationen zu liefern, die zur Klärung der bestehenden Strukturprobleme benötigt werden. Speziell ausgewählte Modellfarbstoffe wurden daher als Sonden benützt, um die Ensemblestruktur „Farbstoff/nächste Umgebung“ abzutasten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen führte zu der Vorstellung, daß Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern ein Haufwerk von oberflächengeladenen Mizellen sind. Ein (wassergefülltes) Kanalsystem, in dem der Farbstofftransport beim Färben stattfindet, wurde daraus abgeleitet.

Bezüglich „Färbeprobleme“ läßt sich in diesem Bild verstehen, daß bei Zerstörung dieses Kanalsystems (die mit den üblichen Untersuchungsmethoden nicht feststellbar ist) auch der Farbstofftransport merklich gestört werden kann.

Bemerkt sei noch, daß die hier mitgeteilten Untersuchungen mit der Zielrichtung durchgeführt wurden, die Eigenschaften der Farbstoffe besser zu verstehen. Es ist durchaus denkbar, daß die aufgezeigten Methoden, wenn sie gezielt auf Faserprobleme angewandt werden, noch wesentlich tiefere Einblicke in die Struktur der Fasermaterialien geben. Fasermodifikationen können dann unter Umständen gezielter durchgeführt werden.

Mein Dank gilt meinem Kollegen, Herrn Dr. Schlag, ohne seine Forschungsarbeiten wäre dieses Referat nicht möglich gewesen.

**Literatur:**

- <sup>1)</sup> vergl.: R. Nitsche und K. A. Wolf: „Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe“; Springer-Verlag (1962)  
F. W. Billmeyer; Textbook of Polymer Science, J. Wiley (1971)
- <sup>2)</sup> vergl.: C. Reichardt: „Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie“; Verlag Chemie (1969)  
W. Liptay: „Optische Anregung organischer Systeme“; Verlag Chemie (1966)
- <sup>3)</sup> W. Luck; Angew. Chem. **72**, 57 (1960)
- <sup>4)</sup> C. Reichardt und K. Dimroth; Fortschr. Chem., Forsch. **11**, 1 (1968)

- <sup>5)</sup> F. Feichtmayr, J. Schlag und F. Würstlin: „Dipolmomentmessungen und spektroskopische Untersuchungen an aromatischen Aldehyden und Ketonen“; 100 Jahre BASF, Aus der Forschung; Ludwigshafen (1965)
- <sup>6)</sup> vergl. E. Heilbronner und H. Bock: „Das HMO-Modell und seine Anwendung“; Bd. 1 bis 3; Verlag Chemie (1970)
- <sup>7)</sup> F. Feichtmayr und J. Schlag; Ber. Bunsengesellschaft. **68**, 95 (1964)
- <sup>8)</sup> vergl. S. Rosenbaum et. al.; Text. Res. J. **35**, 439 (1965) und frühere Arbeiten
- <sup>9)</sup> F. Helfferich: „Ionenaustauscher“, Bd. 1, Verlag Chemie (1959)
- <sup>10)</sup> P. B. Weisz und H. Zollinger; Melliand Textilber. **70** (1967)
- <sup>11)</sup> F. Feichtmayr: „Color-fastness in Relation to Dye and Fibre Structure“; Gordon-Conference on Textile — USA (1966)
- <sup>12)</sup> J. Kern, F. Dörr und G. Scheibe; Ber. Bunsengesellschaft **66**, 462 (1962)

## Diskussion

**Albrecht:** Vielen Dank, Herr Dr. Feichtmayr, für das ausgezeichnete Referat, in dem Sie uns anhand der Farbstoffchemie aufgezeigt haben, wie wir denken sollen und denken müssen, wenn wir unter Umständen auch andere Veredlungsprozesse durchführen wollen.

**Gilch:** Könnten Sie uns, bitte, Angaben über die Dimensionen des Kanalsystems, das Sie vorgeschlagen haben, geben? Sind irgendwelche tatsächlichen Messungen schon gemacht worden, oder ist es vorwiegend nur Spekulation? Ist auch irgendeine Verbindung mit diesen Löchern, die Dr. Berg vorhin erwähnt hat, zu sehen?

**Feichtmayr:** Das Kanalsystem ist zunächst eine Spekulation. Sie beruht auf Daten, die spektroskopisch über die Farbstoffwechselwirkung in Polyamid- bzw. PACN-Material erhalten wurden. Zur Stützung dieser Vorstellung können auch Ergebnisse von Kernresonanzmessungen an festen Hochpolymeren herangezogen werden. Aus der Linienformanalyse der Absorptionsbanden müssen bei dieser Meßmethode offensichtlich drei „Zustände“ der Faserbausteine unterschieden werden:

- Bausteine in Kristallen — keine Beweglichkeit;
- Bausteine in amorphen Bereichen, die nur gehinderte Rotationen durchführen können;
- Bausteine in amorphen Bereichen, die Translationsbewegungen durchführen können (verhältnismäßig geringe Menge).

Nimmt man an, daß nur in den unter c) genannten Bereichen Farbstoff transportiert werden kann, erscheint ein „Kanalsystem“ eine sinnvolle Annahme zu sein.

Zur zweiten Frage, ob ein Zusammenhang mit den Löchern, die Herr Dr. Berg angesprochen hat, besteht: Aus den Arbeiten von Berg und anderen Autoren kann man ableiten, daß Fasermaterialien nur in den heute üblichen Färbezeiten anfärbbar sind, weil das Hochpolymere weit weg vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand ist. Wird das Fasermaterial in das Färbebad gegeben, dann werden die (eingefrorenen) Defekte mit großer Geschwindigkeit und in so großer Menge umgeordnet, daß die Farbstoffdiffusion davon profitiert. Das ist allerdings eine Deutung, die hier aus dem Stegreif gegeben wird, vielleicht kann Dr. Berg dazu Stellung nehmen.

**Albrecht:** Ich habe eine kleine Bemerkung, die ich an Ihren durchgefärbten Draht oder nicht voll durchgefärbten Draht, der außen gelb und innen violett war, anschließen möchte. Dabei waren Unterschiede von 1 mg und 1000 mg angegeben. Liegen nun die Farbstoffteilchen — nicht das Farbstoffmolekül — bei verschiedenen Angeboten tatsächlich in gleicher Größe vor, oder müssen wir davon ausgehen, daß bei diesen unterschiedlichen Konzentrationen die Farbstoffteilchen auch unterschiedlich

groß sind? Das würde unter Umständen auch, wenn man nur von der Oberfläche ausgeht, rechnerisch einen ungleichen pH-Wert rechtfertigen.

**Feichtmayr:** Abbildung 13 zeigt, daß man sehr gut anhand der Lichtabsorption Farbstoffmonomere, -dimere und -polymere unterscheiden kann. Die Antwort auf die gestellte Frage lautet daher: Es kann mit Sicherheit gesagt werden, daß die Farbstoffmoleküle im Fasermaterial nur als Monomere oder als Dimere vorliegen.

**Albrecht:** Deshalb haben Sie auch den Mut zu sagen, die Methoden, über die Herr Dr. Berg gesprochen hat, seien im Prinzip zu grob und nicht zu fein.

**Feichtmayr:** Sie sind für das, was zum Beispiel den Farbenchemiker interessiert, zu grob, weil sie nicht ausschließlich die Stellen erreichen bzw. beschreiben, in die die Farbstoffmoleküle eingelagert sind.

**Herlinger:** Sie sind auf die unterschiedlichen Lichtstabilitäten bei Zellulosefasern, Baumwolle und Polyacrylnitrilfasern eingegangen. Was mir an Ihrem gesamten Modell der Solvation mit Wasser eigentlich nicht gefällt, ist, daß Sie die Nitrilgruppen nicht berücksichtigen. Diese sind doch der wesentliche Unterschied in den beiden Medien Baumwolle und Polyacrylnitril. Wenn Sie die geometrische Struktur der Nitrilgruppe ansehen, so erscheint sie als ideale Komponente, um ein Kation über das freie Elektronenpaar am Stickstoff zu solvatisieren. Dies könnte nun eine Hilfe zur Assoziatbildung sein. Ganz generell möchte ich sagen, daß die Nitrilgruppe an kationischen Farbstoffen angeregte Zustände entweder stabilisiert oder zumindest desaktiviert. Was würden Sie zu dieser Modellvorstellung sagen?

**Feichtmayr:** Ein Hinweis dafür, daß tatsächlich Wasser die Solvathülle der Farbstoffmoleküle bildet, ist darin zu sehen, daß wir Dimere beobachten. Werden z. B. Nitrile als Lösungsmittel verwendet, so beobachtet man nie Dimere; die Farbstoffmoleküle liegen in diesen Lösungen immer als freie Ionen vor.

Man kann gegen dieses Argument natürlich einwenden, daß sich im niedermolekularen Lösungsmittel die Nitrilgruppen frei orientieren können. Deshalb sind im Hochpolymeren Dimere zu beobachten. Da das Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht auf der Faser bei Wasserverringerng aber auf die Seite der Monomeren verschoben wird, ist dieser Einwand nicht stichhaltig.

**Berg:** Ich möchte nur ganz kurz zu dem, was Herr Professor Herlinger sagte, bemerken, daß das eine das andere nicht ausschließen muß. Ich glaube vielmehr, daß eine Wechselwirkung von Nitrilgruppen und Wasser am gleichen Ort stattfindet.

**Feichtmayr:** Eine Wechselwirkung des Farbstoffes mit Wasser und Nitrilgruppen ist nicht absolut auszuschließen. Die spektroskopischen Messungen zeigen aber, daß die Wechselwirkung mit dem Wasser dominiert.

**Berg:** Selbstverständlich wird es vorwiegend Wasser sein. Diese Meinung würde ich akzeptieren. Bei Wasser sind die Rückstände sicher ausgeprägter, bzw. es unterscheidet sich die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Zustände.

**Feichtmayr:** Die statistische Betrachtungsweise muß sicher bei der Diskussion berücksichtigt werden, besten Dank für diesen Tip.

**Berg:** Ich möchte aber noch einmal auf die Feinheit der Methoden zurückkommen. Die Kleinwinkelstreuung zeigt bei Acrylnitril oder generell bei acrylgruppenhaltigen Polymeren sehr feine Unterschiede des Kapillarsystems, sodaß selbst Flaschenhalsformen und ähnliches aufzeichnen. Wir sind durchaus in der Lage, solche Erscheinungen bis zu Dimensionen von 20 Å zu verfolgen und über Dichtemessungen und Messungen der inneren Oberfläche die Aussagen, die wir aus den Röntgendiagrammen erhalten, zu kontrollieren — im Prinzip kommen wir auch zu der gleichen Aussage, die Sie jetzt gebracht haben.

**Feichtmayr:** Bei Untersuchung mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung erhält man sicher ähnliche Informationen. Der Faseranteil, den die Kleinwinkelstreuung jedoch erfaßt, ist wesentlich größer als der, in dem die Farbstoffmoleküle eingelagert sind. Wie kann man hier eine Korrelation erwarten?

**Albrecht:** Ich möchte da gleich eine Frage anschließen: Was passiert, wenn ich gefärbtes Polyacrylnitril auf null Prozent H<sub>2</sub>O trockne?

**Feichtmayr:** Die hier verwendeten Modellfarbstoffe zeigen auf Fasermaterial Monomeren/Dimeren-Gleichgewichte, das heißt, beim Färbeprozess wird Wasser in die Faser eingelagert. Werden die Färbungen bei erhöhter Temperatur getrocknet, dann beobachtet man, daß eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Monomeres eintritt. Es wird aber nie der Zustand erreicht, bei dem der gesamte Farbstoff in die monomere Form übergeführt ist. Daraus kann geschlossen werden, daß ein gewisser Wassergehalt der Faser nicht überschritten werden kann, da er für die Stabilisierung der Farbstoffionen notwendig ist.

**Albrecht:** Es schließt sich ja dann die Erfahrung daran, die wir von der Zellulose im Grunde her kennen.

**Berg:** Das war nun auch die Frage von Herrn Gilch. Wie groß sind nun diese Kanäle, und wie groß sind die Assoziat der Moleküle? Wie groß sind die Monomeren und die Dimeren? — Ich würde meinen, daß sie in Größenordnungen von 7 bis 8 Å liegen.

**Feichtmayr:** Wir müssen größere Dimensionen annehmen, weil unsere Farbstoffe doch größer als 7 bis 8 Å sind.

**Berg:** Alle Kapillarmessungen gehen eigentlich auf die Messungen von der Firma Celanese am Dinitrilsystem zurück. Diese Kapillaren hatten Größen von 10 bis maximal 40 Å und sind Reste der Fibrillenstruktur, die beim Verstrecken zerstört wird oder bei der Wärmebehandlung wieder auftritt. Das Stichwort ‚Kochinstabilität‘ genügt hier.

**Feichtmayr:** Abschätzungen in dieser Richtung wurden auch von Professor Rys und Mitarbeitern (Zürich) gemacht, die das Problem der Farbstoffdiffusion in wassergefüllten Kanälen untersuchten.

**Kratzsch:** Haben Sie bei Ihren Kanalnetzen Differenzen zwischen trocken- und naßgesponnenen Polyacrylnitrilen gefunden?

**Feichtmayr:** Diese Frage wurde nicht untersucht. Es ist jedoch anzunehmen, daß hier große Unterschiede vorliegen. Das naßgesponnene Material ist prädestiniert, (makroskopische) Kanäle auszubilden (der Massenaustausch beim Fällen erfolgt nicht gleichmäßig über den gesamten Querschnitt, sondern in „Kanälen“).

**Kratzsch:** Das heißt also, ein anderes Kanalsystem, das kleiner oder größer ist, abhängig davon, wie gesponnen wurde? Demnach müßte ja natürlich die Wanderung und auch die Solvatation der Farbstoffe verschieden sein. Hier müßte es also generelle Differenzen zwischen trocken- und naßgesponnenen Fasern geben. Treten diese Differenzen auch bei den Echtheiten auf?

**Feichtmayr:** Dies dürfte doch etwas zu weit gegangen sein. Wenn wir den Trockenspinprozess betrachten, kann man sich vorstellen, daß dort dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei der Polyamidfaser, das heißt eine Art Mizellenstruktur. In der Oberfläche der Mizellen häufen sich die Störstellen, in diesem Fall die Endgruppen. Wie sich die Verhältnisse ändern, wenn nun Wasser dazu kommt, ob die Dimensionen gleich bleiben oder nicht, kann ohne weitere Untersuchungen nicht gesagt werden. Es sollte aber kein sehr großer Unterschied auftreten (wegen der Wassereinlagerung).

**Kratzsch:** Die kationischen Farbstoffe werden ja auch zum Färben von modifizierten Polyesterfasern benützt.

Dabei kommt es nun vor, daß Farbstoffe, die auf Polyacrylnitril gute Echtheiten bringen, bei Polyester teilweise schlechte Echtheiten zeigen. Läßt sich das mit Hilfe Ihrer Solvatationstheorie erklären?

**Feichtmayr:** Wenn Sie Lichtechtheiten ansprechen, dann ist nach den Ausführungen im Referat die Erzeugung von solvatisierten Elektronen der photochemische Primärschritt. Eine Farbstoffzerstörung tritt nur dann auf, wenn die solvatisierten Elektronen abgefangen werden. Die aromatischen Ringe in der Polyesterfaser können Stellen sein, die Elektronen einfangen, weitergeben und vernichten können. Man könnte daher verstehen, daß z. B. die gleichen kationischen Farbstoffe eine unterschiedliche Lichtechtheit auf Polyester- und PACN-Material besitzen.

**Knopp:** Ich hätte noch gerne etwas zum Problem trocken- und naßgesponnener Acrylnitrilfasern ergänzt. Naßgesponnene Fasern sind ja sehr stark gequollen, sodaß bei der Trocknung ein ausgesprochener Sinterprozess einsetzt und damit die Primärkapillar- und -netzstruktur verschwindet. Die tatsächlichen Diffusionsverhältnisse bei der Färbung werden nun davon abhängen, wie dieser Sinterprozess, der eine starke Versprödung, ja sogar eine Verhornung bewirken kann, geführt wurde; es sind vor allem die Zwischenprozesse bis zur Färbung ausschlaggebend.

Meine primäre Absicht war aber, einen Brückenschlag zu versuchen zu dem, was Sie vorhin sagten, nämlich, daß die Faserstrukturleute viel zu wenig Aussagen darüber machen über das, was wir Farbstoffchemiker eigentlich bräuchten, um ein differenziertes Bild zu bekommen. Ich glaube nun, daß man dies mit einem Faktor versuchen könnte, der wie ein ‚roter Faden‘ durch diese Diskussion zieht: Man sollte, wenn man eine Faser erzeugt und nachher verarbeitungsfähig und ausrüstungsfähig macht, die Diffusionskoeffizienten für einen definierten Farbstoff bestimmter Größe bei einem bestimmten Färbeverfahren genau verfolgen, sodaß man hinterher bei jedem weiteren Schritt — sei es Dämpfen, Trocknen, Schrumpfen oder irgendein anderer Prozess — den Einfluß auf diesen Faktor genau feststellen könnte. Mit Hilfe einer Modellstruktur könnte man sich ein Bild machen, welches System hier auftritt, welche Bindungen vorliegen und wie die Diffusion des Farbstoffes durch seine Größe beeinflusst wird, denn das sind doch die Vorgänge, die Sie hinterher als Färber interessieren!

Damit möchte ich auch an etwas anschließen, das hier schon erwähnt wurde, nämlich, daß man das Non-Carrierfärben von Polyesterfasern durch verschiedene Co-Anteile beherrschen kann. Wenn man das aber tatsächlich macht, dann stellt man als Färbereichemiker fest, daß das nicht mit allen Farbstoffen möglich ist, sodaß man doch wieder ein Farbstoffsortiment entwickeln muß, das tatsächlich für alle Nuancen, vor allem für die ganz tiefen, eine genügende Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe gewährt. Hier ist wieder die entscheidende Frage: Welche Diffusionskoeffizienten kann ich durch die Modifizierung erreichen? Vielleicht wissen Sie als Färbereifachmann noch andere Faktoren, die man für diesen Brückenschlag hier verwenden könnte?

**Feichtmayr:** Danke, ich möchte dazu eigentlich nichts mehr ergänzen.



## Die Industrie in einer sich wandelnden Welt

Dr. Hans Igl er

Präsident der Vereinigung österreichischer Industrieller, Wien

Ein Abschnitt dieses Referats befaßt sich mit den aktuellen wirtschaftspolitischen Verhältnissen des Herbstes 1973 und versucht insbesondere, eine erste Bilanz über die Auswirkungen der Assoziierung Österreichs mit der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft zu ziehen.

Weiters zeigt der Vortragende, welche Gefahren es mit sich bringt, wenn man von der Liberalisierung des Produktionsfaktors Kapital abgeht und verstärkt außenwirtschaftliche Kontrollen aufbaut. Der internationale Handel und die internationale Arbeitsteilung benötigen zur Erfüllung der ihnen zugeordneten Funktionen die internationale Beweglichkeit des Produktionsfaktors Kapital.

Auf Rohstoff- und Energieversorgungsprobleme der westlichen Industrieländer wird ebenfalls eingegangen.

Abschließend ist ein Kapitel der besonderen Situation, in der sich die Textilwirtschaft und vor allem die Chemiefaserindustrie befindet, gewidmet, wobei den Konsequenzen, die sich aus der Struktur einer Branche, deren Produktion und Produktionsprogramm nicht zuletzt durch den Lebensstandard beeinflusst wird, ergeben, das besondere Augenmerk gilt.

One chapter of this paper deals with the current economic conditions of autumn 1973, and especially tries to strike a first balance of the results of Austria's association with the European Economic Community.

Moreover, the lecturer is pointing out the dangers involved in turning away from a liberalisation of the factor of production, capital, and in increasingly building up external economic controls. International trade and international division of labour require the international mobility of the factor of production, capital, to fulfill their allotted functions.

This paper also comments on the problems of raw material and energy supply of the western countries.

The final chapter is devoted to the special situation of the textile industry and above all the man-made fibre industry, and special emphasis is being laid on the consequences resulting from the structure of an industry whose production and production-program are influenced by the standard of living.

Das Thema, das mir die hohe Organisationsleitung gestellt hat, befaßt sich mit der Industrie im Wandel der weltwirtschaftlichen Entwicklung. Sie wissen ja, daß geistreiche Leute sagen, in den letzten 20 bis 30 Jahren habe sich in dieser Welt technologisch und organisatorisch-technisch mehr geändert als in einigen tausend Jahren vorher; in dieser dramatischen Wandlung sei zweifelsohne zwischen der reinen Technik der Wissenschaft und dem seelischen „Verdauungsvermögen“ dieses Veränderungsprozesses ein Spannungsverhältnis aufgetreten, das wir als Kaufleute und als Techniker in unseren Unternehmungen bei der Führung unserer Geschäfte studieren und prüfen müssen.

Dieses Spannungsverhältnis im Rahmen einer ungeheuer dramatischen Wandlung kann nur durch einen konstruktiven Skeptizismus von uns bewältigt wer-

den, der sich mit den Phänomenen auseinandersetzt und weiß, daß es den Idealismus zu weit fortreiben heißt, wenn jemand aus der Tatsache, daß eine Rose besser als ein Kohlkopf riecht, schließt, daß auch die Suppe, aus der Rose gekocht, besser sei als jene aus Kohl. Vor der Gefahr der Überbewertung eines Fehlschlusses im Rahmen des Wandlungsprozesses soll mein Referat ein wenig warnen.

Das europäische Industriegeschehen — mit diesem möchte ich mich natürlich ein wenig intensiver befassen —, ist in den letzten 30 bis 40 Jahren vom nationalen, mit Schutzaspekten umgebenen, von zwei Weltkriegen durchfurchten Industriegeschehen sehr stark zu einem internationalen, zum Teil weltweiten Industriegeschehen übergegangen und hat deutliche Schwerpunkte eines neuen Industriotypus gesetzt.

Dieser Industriotypus, meine Damen und Herren, ist der Großbetrieb, der sich unter dem Titel multinational — ein sehr vages Wort, das eigentlich nur andeutet, daß ein Großteil des Handels und oft des Produzierens von Konzernen über die Grenzen geht — in den letzten Jahren über den national geschützten Großkonzern früherer Zeit hinausentwickelt hat. Nach dem zweiten Weltkrieg hat auch die Währungssituation, in der amerikanisches Dollarkapital relativ billig war, ihren Teil dazu beigetragen, daß relativ hochwertiges Anlagevermögen durch einen jahrzehntelang überbewerteten Dollar in Europa gekauft werden konnte.

Diese multinationale Großindustrie, die über die lokalen Märkte weit hinausgewachsen ist, ist vor allem in jenen Sparten anzutreffen, in denen die Produktion auf Serienbasis aufbaut. Sie ist darüber hinaus in jenen Sparten anzutreffen, in denen ein kontinuierliches technisches Verfahren notwendig ist und schließlich auch dort, wo der Forschungsaufwand aus der Natur der Sache außerordentlich groß ist. Ich erinnere nur am Rande daran, daß die Entwicklung der neuen Computerreihe von IBM das Mehrfache von Staatsbudgets durchschnittlicher Mittelstaaten ausgemacht hat.

Neben der großen Gruppe von internationalen Konzernen hat sich ein viel spezialisierterer Typ von lokalen Industrien entwickelt, die entweder Spezialprodukte herstellen oder spezialisierte Zulieferanten für jene Großkonzerne sind, die sich im Rahmen der internationalen Arbeitsteilung weniger um Kleinmärkte mit Sonderwünschen á la Europa kümmern können. So kommt es, daß der Großbetrieb häufig mit der Konstruktion von Großanlagen, dem Zusammenbau, dem Assembling und der Finalisierung befaßt ist und dafür viele Zulieferanten mit speziellen Aufgaben hat.

Im Zuge der erfolgreichen Zusammenarbeit zwischen den beiden vorgenannten Industriotypen ist noch eine dritte Gruppe neben den Großkonzernen und ihren Spezialisten entstanden, nämlich die Gruppe jener Industrien, die neuerdings als Service- und Dienstleistungsindustrien bezeichnet werden. Sie befassen sich insbesondere mit der Freizeitgestaltung, mit der Wohnungswirtschaft, dem Komfort, dem Tourismus und werden natürlich in jenen Staaten besonders gepflegt, die sich durch ihre natürliche Umgebung diesem Sektor mehr widmen können.

Aus dieser kleinen Systematisierung zeigt sich, daß die Struktur der industriellen Tätigkeit gegenüber

früher einem starken Wandel unterzogen ist. Wie Sie wissen, hat das in etwa 18 bis 20 nationale Einheiten zersplitterte Europa zwischen den Binnengroßmärkten USA und Sowjetunion gemeinsam mit Japan interessanterweise in den letzten 20 Jahren beachtliche Fortschritte im Wachstum gemacht. Es gibt Leute, die meinen, daß die Tatsache der politischen Aufsplitterung in Europa dazu beigetragen hat, daß der Wachstumsprozeß in Produktion und Konsum größer war als im stark binnenmarktlich orientierten Amerika (der überwiegende Teil der Produktion wird dort am Binnenmarkt abgesetzt) und den zentral gelenkten sozialistischen Wirtschaften des Ostblocks. Man kann in diesem Zusammenhang auch feststellen, daß im Rahmen des bisherigen Wachstums der europäischen Wirtschaften ein gewisser Ansatz für „multi-europäische“ Industrien vorhanden ist. Diese Tatsache ist deshalb so beachtenswert, weil das Verhältnis von Staatseinheiten und Machtgrößen in Europa ganz anders gelagert ist als etwa in den USA. Das heißt, zum Unterschied von Amerika und der Sowjetunion, wo riesige Märkte, aber auch riesige Staaten vorhanden sind, sind in Europa relativ sehr große Industrien da, aber gleichzeitig auch sehr kleine Staaten mit Märkten, die in gar keinem Verhältnis zu dem Industriepotential dieser Staaten stehen. Es ist dies ein interessantes Problem, bei dem auf der einen Seite die technische, die kaufmännische und die organisatorische Industrieentwicklung die Grenzen weit überschritten hat und sich mit den Staatsgrenzen infolge des Zwangs der Erzeugung und des Produkts nicht mehr identifizieren kann, bei dem aber auf der anderen Seite die vorhandenen Reservate, wie etwa Geldwesen, Gesellschaftsrecht, Arbeitnehmer-, Arbeitgeberbeziehungen, noch immer von jedem Staat nach anderen Prioritäten im Rahmen seiner eigenen vier Wände gehandhabt werden.

Während in der Vergangenheit das Wachstum Europas im Vergleich mit seinen großen Konkurrenten erstaunlich hoch war, was nicht zuletzt damit zusammenhängt, daß im Aufholstadium höhere Wachstumsraten beim Nationalprodukt möglich sind (siehe auch Österreich im Vergleich zum Durchschnitt in Europa), so scheint mir doch für die Zukunft eine Warnung am Platz zu sein, weil wir aus der Vergangenheit nicht ohne kritische Prüfung Schlüsse auf die Zukunft ziehen dürfen.

Eine Warnung scheint mir in diesem Zusammenhang deshalb am Platz zu sein, weil wir eine möglichst einheitliche Antwort auf die Frage des Spannungsfeldes zwischen den kleinen staatlichen Grenzen und den großen Produktions- und Marktgestaltungsräumen des internationalen Wirtschaftsgeschehens finden müssen.

Ein wenig nachdenklich erinnere ich mich in diesem Zusammenhang an die griechischen Stadt-Staaten und das römische Großraumdenken im Altertum und stelle doch gewisse Parallelitäten fest. Jedoch nicht in allen Punkten, denn sicherlich ist die besondere wirtschaftliche Entwicklung der Kleinstaaten Europas zunächst einmal natürlich durch die Aufbauphase nach zwei Weltkriegen erklärlich, die mit einem ziemlich starken lokalen Aufnahmebedarf Hand in Hand ging. Das neue Vertrauen in Frieden und Stabilität, das durch die Unmöglichkeit eines innereuropäischen Krieges seit dem zweiten Weltkrieg aufgebaut wurde,

hat viel dazu beigetragen, ganz unabhängig von EWG, EFTA und OECD, eine sehr wesentliche Basis für vermehrten Kapital- und Warenaustausch darzustellen.

Und schließlich, weil jedes Ding zwei Seiten hat, gibt es natürlich auch Branchen und Sparten, in denen sich die Vorteile eines starken Regionalismus, eines mit vielen elitären, kulturellen und wirtschaftlichen Subsystemen begnadeten Europas zeigen, so etwa bei gewissen Spezialindustrien, die dem kulturellen Sektor oder der Freizeitgestaltung, dem Möbel-, Wohn- und Einrichtungssektor, also dem integrierten Wohn-, Arbeits- und Freizeitraum, zugewendet sind. Phantasie, Geschmack und „bodenständige“ Wünsche haben hier sicherlich mehr den Markt herausgefordert, als dies in einem kulturell nicht so unterschiedlich strukturierten Großstaat wie den Vereinigten Staaten der Fall ist. Im großen gesehen, muß ich Ihnen aber dennoch einige Gefahren aufzählen, für die sich in den meisten Fällen noch kein Lösungsbild abzeichnet: Das Spannungsfeld zwischen kleinstaatlicher Zersplitterung einerseits und dem internationalen Wirtschaftsgeschehen andererseits wird so beseitigt werden müssen, daß ein harmonischer Gleichklang zwischen den staatlichen Kompetenzen und der aus der rasanten Entwicklung der Technik, des Marktes, des Kapitals und der Produktion entstandenen Situation eintritt. Ich glaube, wir sind uns alle darüber einig, daß ein solcher Gleichklang in den folgenden Angelegenheiten unbedingt nötig ist.

Sicher lassen sich die Probleme der Energiewirtschaft, vor allem auch bedingt durch die internationale Erdölsituation, und der Atomwirtschaft, aber auch die Probleme der großen Industrien nicht mehr ausschließlich auf national-stadtstaatlicher Regionalebene bewältigen. Sicherlich muß auch die geld- und gesellschaftsrechtliche Entwicklung eine gewisse europäische Akzentuierung bekommen, und um die Finanzierung dieses Geschehens zu ermöglichen, von dem wir uns vorstellen, daß es eine moderne freiheitlich-demokratische europäische Gesellschaftsordnung garantiert, wird es nötig sein, einen etwas stärker integrierten Kapitalmarkt für Europa zu schaffen, so wie er für die Vereinigten Staaten in New York sein Zentrum hat.

Andererseits merke ich sehr deutlich an — und das wird Sie vielleicht erstaunen — daß man schlecht beraten wäre, wenn man rein nach dem nationalstaatlichen Standpunkt Bismarckscher Prägung auch die den Menschen unmittelbar bedrückenden Probleme lokaler Art, wie Umwelt, Dienstleistung, Freizeitgestaltung, Schule, Krankheit und Lokaltransport, ebenfalls auf Nationalebene hält oder gar auf internationale Ebene hinaufhebt. So werden Sie beobachtet haben, daß zur Zeit in Staaten wie Frankreich oder England eine gegenläufige Entwicklung, also gegen Paris und gegen London, in regionalen Problemen festzustellen ist, woraus wir auf die Zweiseitigkeit der gesamten Bewegung schließen können:

- auf der einen Seite die Notwendigkeit des Konzentrationsprozesses, der dort gefördert gehört, wo es die Wirtschaft und die sich aus dem internationalen Zusammenhang ergebende Problematik erzwingen,
- auf der anderen Seite soll dort dezentralisiert werden, wo der Mensch verschiedene Probleme seiner

näheren Umgebung, die ihn unmittelbar berühren, auch in seiner unmittelbaren Nähe entscheiden wissen soll — eine Feststellung, die gerade in jenem Bundesland, in dem wir uns befinden, von größter aktueller und praktischer Bedeutung ist, eine Feststellung aber auch, bei der ich mir völlig im klaren bin, daß es nicht leicht sein wird, zu entscheiden, was der Regionalebene vorzubehalten ist, was auf staatlicher Ebene gelöst sein will und was schließlich auf europäischer Ebene gelöst werden muß.

In diesem Zusammenhang möchte ich auf den Prozeß von Konzentration und Delegation verweisen, der starke Parallelitäten zwischen dem staatlichen Problem und dem Unternehmensproblem, insbesondere dem des Großunternehmens, zeigt. Die amerikanischen Großkonzerne waren die ersten, die große betriebswirtschaftliche Pioniertaten organisatorischer Natur zu bewältigen hatten und dabei durch eine glänzende Innenorganisation die Probleme der Schwerfälligkeit und Bürokratisierung im Rahmen des Großbetriebes gelöst haben.

Hand in Hand mit der Konzentration ging aber auch eine Delegation der Verantwortung nach unten, und wenn ich sage ‚Verantwortung‘, so meine ich nicht eine autoritäre Kommandowirtschaft, sondern eine echte Mitverantwortung nach unten im Rahmen der fachlichen oder vertikalen Produktionsbereiche, eine Gliederung, die der Natur des Menschen in jeder Weise entspricht. Übersehen wir nicht, daß gewisse Führungselemente auch in der modernen Industrie nicht ausschließlich über den Computer oder schriftlich möglich sind, sondern daß es gewisse, insbesondere menschliche Probleme gibt, wo zwischen der obersten Spitze und dem, sagen wir Meister, der sechs bis sieben Mann führt, ein Bereich eingebaut sein muß, in dem eine menschnahe Führung mit allen Konsequenzen in der Kompetenz und in der Verantwortung sichtbar wird. Denken wir in diesem Zusammenhang doch an unsere eigene prähistorische Vergangenheit, an die jagenden Nomaden, die auch ihren Chef, nämlich den Stammeshäuptling, hatten, der, wenn er ein guter Chef war, neben dem Tagesleben der Produktion (Jagd) auch noch den psychologischen Bedarf des Menschen dadurch bearbeiten konnte, daß vier- oder fünf- oder sechshundert Mann gerade noch persönlich ansprechbar sind. Ob diese Gruppen von vier- bis fünfhundert Mann heute größere Forschungsteams oder Vertriebsorganisationen, die Rechnungsgruppen oder die Verkaufsgruppen oder schließlich die technischen Produktionseinheiten sind — im Rahmen des großen Betriebes muß stets so organisiert werden, daß es immer irgendjemanden gibt, der für diese im vollen Umfang verantwortlich zeichnet.

Diese Entwicklung einer europäischen Industrie mit Konzentration und Delegation ebenso wie eine modern verstandene marktwirtschaftliche Ordnung entspricht dem alten Gewaltentrennungsprinzip in seinem tiefsten Sinn. Damit erhält das gesamte Problem eine gesellschaftspolitische Dimension, was ich zum Teil mit Sorge betrachte und Ihnen, mögen Sie auch ein weitgehend technisch interessierter Kreis sein, gerne nahebringen will. Es findet derzeit eine außerordentlich heftige Auseinandersetzung über zwei Prinzipien statt, einerseits über das radikale Aufklärungsprinzip von Rousseau, der sich bei seiner

gesellschaftspolitischen Konzeption sehr auf das Prinzip der Gleichheit gestützt hat, woraus sich bei konsequentem Denken das System der Räte, der undifferenzierten Demokratisierung, ergibt, also der Marsch der Parteien durch die Institutionen in Richtung des von O. Orways erfundenen „Big-Brother-Systems“. Ich räume ein, daß damit auch die Sicherheit des Menschen nach einem großen System von der Wiege bis zum Grabe sichergestellt werden soll. Ausgehend vom System seines Freundes und Co-Philosophen Montesquieu gibt es noch ein anderes System, auf das sich die europäische Gesellschaftsordnung und Wirtschaft in den letzten zwanzig Jahren mit Erfolg gestützt hat, weshalb es auch nicht über Bord geworfen werden sollte, das ist das „System zur Sicherung der persönlichen Freiheitsräume“. Hier ist nicht die Gleichheit, sondern die Sicherung des autonomen Freiheitsraumes für alle in einer gegliederten funktionalen Ordnung, bei der der einzelne nicht überall einem durchgehenden System gegenübersteht, sondern wo Platz für eine autonome Willensbildung in der Gemeinde, in der Schule, am Arbeitsplatz usw. in differenzierter Form möglich ist, bei der der Markt der entscheidende Faktor im wirtschaftlichen Geschehen ist und nicht so sehr die organisierte und gleichgeordnete Allmacht.

Bezeichnend für die Rousseausche Ordnung ist, daß man ideologische Primitivtheorien für komplexe politische Entscheidungen entwickelt, daß man bei politischen Großentscheidungen nicht das autonome lokale Problem sieht, sondern — ich simplifiziere — eine Art Waschmittelmarketing für große politische Probleme ansetzt und schließlich, daß man bei großen politischen Entscheidungen, die Fachentscheidungen sind, trachtet, Galionsfiguren als Überlagerung des wahren politischen Kerns in die Schlacht zu schicken. Gegen diese Theorie und Praxis müssen wir uns aber weiterhin wehren, wenn die Entwicklung eines freien Gesellschaftswesens in einem Großraum bei wachsender internationaler Produktionsspezialisierung und dem daraus entstehenden Wohlstand erhalten werden soll.

Ein Produkt aus dem größeren Zusammenhang, den ich Ihnen eben aufzeigen durfte, ist der Fragenbereich der Mitbestimmung und des Einflusses der Mitarbeiter im Betrieb, mit dem ich mich noch eingehend befassen will. Die Technik der Montesquieuschen Philosophie, nämlich die Organisation der Freiheitsräume des einzelnen, funktionell nach Sachproblemen orientiert, führt logischerweise bei Behandlung der Mitbestimmungsfrage zur Feststellung, daß man die Mitbestimmung im Betrieb funktionell und delegiert aufbauen muß, das heißt, daß nicht ein fertiges Mitbestimmungskonzept von Staats wegen aufoktroiert werden soll, sondern daß die Mitarbeiter funktionell allmählich in die Mitbestimmung einbezogen werden, zuerst beratend und später entscheidend, wo sie wirklich etwas leisten können. Es hat doch keinen Sinn, die Menschen unter Berufung auf einen Kollektivauftrag in Entscheidungsprobleme hineinzudrängen, bei denen sie funktionell überfordert sind! Wir sind der Meinung, daß man jenen oben zitierten Gegensatz von Freiheit und Gleichheit bei der Festlegung der Mitbestimmungsmodelle im Betrieb unbedingt berücksichtigen muß, nicht zuletzt um zu verhindern, daß die Funktionsfähigkeit der Betriebe, die — nehmt alles nur in allem — in den

letzten zwanzig Jahren relativ glücklich verlaufen ist, gestört wird. Wir müssen daher die gleichen Spielregeln gegenüber den Industrien, wie in Amerika und in Japan — wo man nicht so sehr mit diesem soziologischen Problem befaßt ist — einhalten.

Um die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrien zu erhalten, lautet die zweite Forderung, daß die Mitbestimmung in ihrem Zusammenhang mit der Mitverantwortung der jeweils Mitbestimmenden sehr genau und rechnerisch gesehen werden muß, das heißt, daß die Probleme Mitbestimmung, Entlohnung, Ertrag und die Vermögensbildung eng zusammenhängen. Darüberhinaus sollte der Mitbestimmungsaspekt im Betrieb sich pragmatisch funktionell entwickeln und nicht von außen durch die Gewerkschaften in einer Art „Marsch der Ideologien“ in die Betriebe hineingetragen werden.

Wir wissen, daß mit der historisch entstandenen Tarifautonomie, also dem Recht der Gewerkschaften, über Löhne und Gehälter zu verhandeln, das Streikrecht zusammenhängt. Wir wissen andererseits auch, daß durch die Interessen- und Personenidentität Gewerkschaft-Betriebsrat eine Verwendung zwischen Tarifautononomieproblemen und arbeitsrechtlichen Fragen im Bereich des Möglichen ist, was mit unserem Modell der funktionellen Mitbestimmung nicht vereinbar wäre. Daher die starke Forderung der deutschen, österreichischen und Schweizer Unternehmerverbände, bei der Mitbestimmungsgesetzgebung der Friedenspflicht im Betrieb einen hohen Stellenwert zuzuordnen und sie ganz deutlich vom Streikrecht, das in der Tarifautonomie verankert ist, zu unterscheiden.

Ich muß noch auf ein anderes Gefahrenmoment, das sozusagen dem von mir gezeichneten industriellen europäischen Idealmodell droht, hinweisen: das Problem der Inflation. Die Inflation ist, wie ein Freund von mir vor kurzem sagte, ein System, bei dem die Meßbarkeit von Wirksamkeit, Entscheidung und Verantwortlichkeit hinsichtlich Kapital und Markt verloren geht, weil das Geld als stabile Meßgröße verschwunden ist und daher die Verantwortlichkeiten auf einmal „schwimmen“. Derjenige, der Schulden macht, hat einen ungeheuren Vorteil gegenüber dem, der mit seinem eigenen gut verdienten Geld arbeitet, usw. usw. Die Inflation hat auch eine eminente gesellschaftspolitische Bedeutung: eine negative, weil sie gerade in jener sekulären Auseinandersetzung zwischen Freiheit und demokratischer Gleichheit eine große Rolle spielt, eine gesellschaftszersetzende Rolle, weil es natürlich immer als erstes die Alten, die Kranken, die Sparer und die Schwachen trifft.

Wenn nun in einer Gesellschaftsordnung Gründe vorliegen, die diese Gruppen besonders gefährden, dann wird sie als jene Ordnung der Freiheit gefährdet sein, die ich eben zu zeichnen versuchte. Deshalb muß eine Therapie ohne Stagflation gegen die Inflation gefunden werden, wobei erschwerend hinzukommt, daß die Inflation ein internationales Übel ist, und wir wissen, daß der europäische Teilstaat, von dem ich vorher sprach, zu klein ist, um den vollen antiinflationären Aktionsspielraum zu bewältigen, was aber noch lange kein Grund zu einer Resignation der Teilstaaten sein darf. Man muß sich daher mit der Tatsache befassen, daß der Spielraum der antiinflationmäßigen Maßnahmen größer sein muß, sei es durch Koordination mehrerer Staaten, sei es durch

Kompetenzverlagerungen antiinflationärer Waffen auf eine höhere Ebene.

Diese Notwendigkeit, an die Inflationsproblematik ohne Resignation heranzugehen, führt mich auch dazu, Ihnen zu sagen, daß die traditionelle Kreditpolitik ein sehr zweischneidiges Schwert ist: Sie bremst oft die Produktion, sie ist international nicht immer antiinflationistisch, im Gegenteil, man importiert durch eine harte Kreditpolitik oft die Inflation von außen. Das Budget ist an sich eine wirksame Waffe, wird aber aus politischen Gründen häufig nicht eingesetzt, weil jede politische Partei versucht, für die Infrastruktur mit dem Budget das nachzuholen, was sich durch die Explosion der Technik an infrastrukturellem Bedarf in den letzten Jahren ergeben hat.

Daher einige positive Anregungen in der Richtung, daß ich glaube, man sollte sich sehr viel mehr und breiter in jenem internationalen Kampf mit der Notwendigkeit der *Blockierung von Scheingewinnen* in den Unternehmen befassen und steuerlich sogar zwangsweise vorsehen, daß sie nicht ausgeschüttet werden, sondern daß sie steuerlich begünstigt in den Unternehmen bleiben können. Die Unternehmen werden bei Investitionsentscheidungen nämlich sonst von der Angst getrieben werden, daß sie, wenn nicht sofort wieder investiert wird, von der Inflation erfaßt und von Scheingewinnen gezwungen werden, ihre „Gewinne“ auszuschütten.

Das zweite, womit man sich, glaube ich, befassen muß, sind die *Sparförderungsformen*, die nicht intensiv genug in allen Richtungen gefördert werden, um effektiv der Inflation auf dem Sparssektor entgegenzutreten.

Schließlich glaube ich, daß die internationale europäische Notenbankpolitik einer Revision unterzogen gehört, weil durch den Euromarkt der Geldmarkt teilweise, der Kapital- und Devisenmarkt aber vollkommen außer Kontrolle geraten ist und ein inflationistisches Element darstellt, das nur durch eine *gemeinsame Geld- und Kapitalmarktpolitik* der Notenbanken, die aktiv, aber marktkonform auf den internationalen Märkten eingreifen, beseitigt werden kann. So soll man trachten, zwischen Zinssatz am Geldmarkt und Kapitalmarkt wieder eine Systematik herzustellen.

Ich möchte hier in diesem Zusammenhang feststellen, daß wir uns in der europäischen Industrie daran gewöhnt haben, in einer unsicheren Währungswelt ohne Bretton Woods zu leben. Wir wissen, daß eine internationale Neuregelung noch mehrere Jahre dauern wird, aber, was wir in Europa natürlich brauchen, ist, daß — unabhängig von den zwangsläufigen, aus der Dollarflut sich ergebenden internationalen Bewegungen — wenigstens das europäische innere Vorgehen sozusagen enger koordiniert ist. Vergessen wir nicht, daß schließlich die Masse des Außenhandels der europäischen Industrie ein innereuropäischer Außenhandel ist und daß bei aller Unsicherheit gegenüber dem Dollargeschehen ein gemeinsames Vorgehen der Europäer von beachtlicher Bedeutung wäre und daß individuelle Aktionen, bei denen jeder sozusagen nach dem englischen System *catch-as-catch-can* seine eigene Wechselkursmaßnahme sieht, ein bedauerliches Zeichen europäischer Schwäche sind. Wir leben zwar, wie wir wissen, noch mit einem freien Warenverkehr, aber es gibt viele ernste Beobachter,

die feststellen, daß mangels eines funktionierenden Systems die Gefahr eines Großraumprotektionismus den freien Welthandel im Gefolge der Währungsunsicherheit beeinträchtigen könnte, eines Großraumprotektionismus, der — zum Unterschied von der Dreißiger-Krise — eher im Rahmen der Großräume ein inflationistisches Bild zeichnen würde und uns letzten Endes im Rahmen der Entwicklung zu einem freien internationalen Austausch wieder zurückwerfen würde. In einer solchen Entwicklung ist Europa mit seinem Staatensystem und seinen zwanzig Lokalwährungen in einer besonders schlechten Ausgangssituation — daher meine oben angeführten Sorgen.

Abschließend noch ein Wort zu der europäischen Konzeption, die ich Ihnen zeichnen durfte, in folgender Richtung: Ich glaube, daß neben der technischen und

der organisatorischen auch der gesellschaftspolitischen Ausbildung der Mitarbeiter in Ihren Unternehmen eine besondere Bedeutung zukommt; denken Sie daran, daß auch in einer Welt der Technik das Zentrum der Dinge ist und daß das Gemeinschaftsbewußtsein in den Betrieben infolge ihrer Breitenwirkung auf ihre Umgebung von besonderer Bedeutung ist. Ich meine, daß — trotz aller Entwicklungen der Technik — eine europäische Industrieorganisation modernster Natur nur dann möglich ist, wenn es unseren gemeinsamen Bestrebungen gelingt, das Spannungsfeld, das zwischen der technisierten Außenwelt und den psychologisch-soziologischen Verhaltensmustern der Menschen entsteht, zumindestens im Betrieb durch eine möglichst gute Menschenführung abzumildern.

## Schlußwort

Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl  
Präsident des Österreichischen Chemiefaser-Instituts,  
Wien

Nun, meine Damen und Herren, sind wir damit ans Ende dieser Tagung gelangt. Ich glaube, ich brauche kein Resümee über das, was wir hier gesprochen haben, zu machen, denn Sie waren ja ein sehr aufmerksames Auditorium. Sie waren fast die ganze Zeit anwesend, und so kann ich es mir ersparen, eine Zusammenfassung über die einzelnen Vorträge zu geben. Ich darf nur sagen, wir haben heuer wieder die Chemiefasern kennengelernt und ihre Modifikation — das heißt das Thema „Chemiefasern“ selbst und welche Variationen, an denen wir arbeiten, noch zu erwarten sind. Jeder kann sich nun ein Bild insbesondere auf seinem Gebiet machen, in welcher Richtung die Entwicklung läuft. Jeder kann nun darüber nachdenken, ob der Weg, den er verfolgt, richtig ist, oder ob er aus den Erkenntnissen dieser Tagung heraus vielleicht einiges an diesem Weg ändern sollte.

So glaube ich, dürfen wir auf 2 1/2 Tage zurückblicken, von denen wir sagen können, wir haben unsere Zeit nicht vergeudet, sondern wir haben dazugelernt, und da ja die Vorträge manchmal sehr, sehr stark ins Detail gingen, besteht kein Zweifel, daß die jeweiligen Experten für diese Fachgebiete sicherlich eine Bereicherung ihres geistigen Wissens mit nach Hause nehmen können.

Nun, meine Damen und Herren, wir haben immer wieder einen gewissen Rhythmus in unseren Tagungen, das heißt, wir haben uns heuer speziell mit den Chemiefasern beschäftigt, und wir werden das nächste Jahr wieder mehr auf die Textilindustrie eingehen. Ich darf Ihnen schon jetzt sagen, daß wir unsere nächste Tagung vom 10. bis 12. September 1974 abhalten werden. Sie wird unter dem Titel stehen —

wir haben uns das bereits zurechtgelegt — **„Chemiefasern und moderne Technologien ihrer Verarbeitung“**.

Es wird Podiumsdiskussionen über das Texturieren und solche über Konfektionsprobleme geben, und wir werden wieder ein Programm für 2 1/2 Tage zusammenstellen, von dem ich glaube, daß es die Fachleute der Gebiete, die wir ausgewählt haben — Sie sehen schon, das sind die Probleme des Texturierens, der Konfektion und des Spinnens —, ansprechen wollen. Wahrscheinlich werden wir uns nächstes Jahr auch noch über die Frage des Offen-End-Spinnens sehr eingehend unterhalten müssen. So glaube ich, daß wir wieder eine Vortragsfolge erstellen können, damit sich der dieser Tagung nun schon zum größten Teil treu gebliebene Kreis wieder hier zusammenfindet und durch eine lebhaftige Diskussion, wie wir das in Dornbirn nun schon 12 Jahre lang gewöhnt sind, dazu beiträgt, den geistigen Austausch der Fachleute untereinander lebendig zu erhalten.

Herr Dr. Iglar, Ihnen darf ich am Ende nochmals herzlich danken, daß Sie den weiten Weg von Wien nach Dornbirn gemacht haben — Österreich ist zwar klein, aber es sind doch immerhin über 700 km bis hierher — und uns die Möglichkeit boten, einmal einen Einblick gewinnen zu können, wie der Präsident der Österreichischen Industriellen-Vereinigung denkt, ja, welche Gedanken die österreichische Industrie hinsichtlich der zukünftigen Entwicklung mit all der verwirrenden Fülle an Schwierigkeiten, denen wir heute gegenüberstehen, bewegen, als da sind: Inflation, Arbeitskräftemangel, Rohstoffpreise in schon mehr als inflationärer Entwicklung usw. und wie wir aus diesem Chaos wieder herauskommen können.

Hätte uns in den dreißiger Jahren — als es hier in Österreich 500 000 und in Deutschland 7 Millionen Arbeitslose gab und wir nicht wußten, wie wir mit dem Problem fertig werden sollten, und die politische Gefahr, die sich daraus ergab, sahen — jemand gesagt, es käme eine Zeit, in der wir mit dem Wohlstand nicht fertig werden würden, dann hätten wir das für Utopie gehalten. Und jetzt ist diese zur Wirklichkeit geworden.

In diesem Sinn möchte ich die 12. Tagung schließen.

die feststellen, daß mangels eines funktionierenden Systems die Gefahr eines Großraumprotektionismus den freien Welthandel im Gefolge der Währungsunsicherheit beeinträchtigen könnte, eines Großraumprotektionismus, der — zum Unterschied von der Dreißiger-Krise — eher im Rahmen der Großräume ein inflationistisches Bild zeichnen würde und uns letzten Endes im Rahmen der Entwicklung zu einem freien internationalen Austausch wieder zurückwerfen würde. In einer solchen Entwicklung ist Europa mit seinem Staatensystem und seinen zwanzig Lokalwährungen in einer besonders schlechten Ausgangssituation — daher meine oben angeführten Sorgen.

Abschließend noch ein Wort zu der europäischen Konzeption, die ich Ihnen zeichnen durfte, in folgender Richtung: Ich glaube, daß neben der technischen und

der organisatorischen auch der gesellschaftspolitischen Ausbildung der Mitarbeiter in Ihren Unternehmen eine besondere Bedeutung zukommt; denken Sie daran, daß auch in einer Welt der Technik der Mensch das Zentrum der Dinge ist und daß das Gemeinschaftsbewußtsein in den Betrieben infolge ihrer Breitenwirkung auf ihre Umgebung von besonderer Bedeutung ist. Ich meine, daß — trotz aller Entwicklungen der Technik — eine europäische Industrieorganisation modernster Natur nur dann möglich ist, wenn es unseren gemeinsamen Bestrebungen gelingt, das Spannungsfeld, das zwischen der technisierten Außenwelt und den psychologisch-soziologischen Verhaltensmustern der Menschen entsteht, zumindestens im Betrieb durch eine möglichst gute Menschenführung abzumildern.

## Schlußwort

Generaldirektor KR. Rudolf H. Seidl  
Präsident des Österreichischen Chemiefaser-Instituts,  
Wien

Nun, meine Damen und Herren, sind wir damit ans Ende dieser Tagung gelangt. Ich glaube, ich brauche kein Resümee über das, was wir hier gesprochen haben, zu machen, denn Sie waren ja ein sehr aufmerksames Auditorium. Sie waren fast die ganze Zeit anwesend, und so kann ich es mir ersparen, eine Zusammenfassung über die einzelnen Vorträge zu geben. Ich darf nur sagen, wir haben heuer wieder die Chemiefasern kennengelernt und ihre Modifikation — das heißt das Thema „Chemiefasern“ selbst und welche Variationen, an denen wir arbeiten, noch zu erwarten sind. Jeder kann sich nun ein Bild insbesondere auf seinem Gebiet machen, in welcher Richtung die Entwicklung läuft. Jeder kann nun darüber nachdenken, ob der Weg, den er verfolgt, richtig ist, oder ob er aus den Erkenntnissen dieser Tagung heraus vielleicht einiges an diesem Weg ändern sollte.

So glaube ich, dürfen wir auf 2 1/2 Tage zurückblicken, von denen wir sagen können, wir haben unsere Zeit nicht vergeudet, sondern wir haben dazu gelernt, und da ja die Vorträge manchmal sehr, sehr stark ins Detail gingen, besteht kein Zweifel, daß die jeweiligen Experten für diese Fachgebiete sicherlich eine Bereicherung ihres geistigen Wissens mit nach Hause nehmen können.

Nun, meine Damen und Herren, wir haben immer wieder einen gewissen Rhythmus in unseren Tagungen, das heißt, wir haben uns heuer speziell mit den Chemiefasern beschäftigt, und wir werden das nächste Jahr wieder mehr auf die Textilindustrie eingehen. Ich darf Ihnen schon jetzt sagen, daß wir unsere nächste Tagung vom 10. bis 12. September 1974 abhalten werden. Sie wird unter dem Titel stehen —

wir haben uns das bereits zurechtgelegt — **„Chemiefasern und moderne Technologien ihrer Verarbeitung“**.

Es wird Podiumsdiskussionen über das Texturieren und solche über Konfektionsprobleme geben, und wir werden wieder ein Programm für 2 1/2 Tage zusammenstellen, von dem ich glaube, daß es die Fachleute der Gebiete, die wir ausgewählt haben — Sie sehen schon, das sind die Probleme des Texturierens, der Konfektion und des Spinnens —, ansprechen wollen. Wahrscheinlich werden wir uns nächstes Jahr auch noch über die Frage des Offen-End-Spinnens sehr eingehend unterhalten müssen. So glaube ich, daß wir wieder eine Vortragsfolge erstellen können, damit sich der dieser Tagung nun schon zum größten Teil treu gebliebene Kreis wieder hier zusammenfindet und durch eine lebhaftige Diskussion, wie wir das in Dornbirn nun schon 12 Jahre lang gewöhnt sind, dazu beiträgt, den geistigen Austausch der Fachleute untereinander lebendig zu erhalten.

Herr Dr. Iglar, Ihnen darf ich am Ende nochmals herzlich danken, daß Sie den weiten Weg von Wien nach Dornbirn gemacht haben — Österreich ist zwar klein, aber es sind doch immerhin über 700 km bis hierher — und uns die Möglichkeit boten, einmal einen Einblick gewinnen zu können, wie der Präsident der Österreichischen Industriellen-Vereinigung denkt, ja, welche Gedanken die österreichische Industrie hinsichtlich der zukünftigen Entwicklung mit all der verwirrenden Fülle an Schwierigkeiten, denen wir heute gegenüberstehen, bewegen, als da sind: Inflation, Arbeitskräftemangel, Rohstoffpreise in schon mehr als inflationärer Entwicklung usw. und wie wir aus diesem Chaos wieder herauskommen können.

Hätte uns in den dreißiger Jahren — als es hier in Österreich 500 000 und in Deutschland 7 Millionen Arbeitslose gab und wir nicht wußten, wie wir mit dem Problem fertig werden sollten, und die politische Gefahr, die sich daraus ergab, sahen — jemand gesagt, es käme eine Zeit, in der wir mit dem Wohlstand nicht fertig werden würden, dann hätten wir das für Utopie gehalten. Und jetzt ist diese zur Wirklichkeit geworden.

In diesem Sinn möchte ich die 12. Tagung schließen.

## INSERENTENVERZEICHNIS

	Seite
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, D-6700 Ludwigshafen . . . . .	146/147
Bayer AG, D-509 Leverkusen . . . . .	193
Chemiefaser Lenzing AG/Faserverkauf, 4860 Lenzing . . . . .	101
Chemiefaser Lenzing AG/SFA, 4860 Lenzing . . . . .	159
Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., D-415 Krefeld . . . . .	35
Gebr. Böhler & Co. AG., 1011 Wien . . . . .	127
Wilhelm Höhnel KG. 4021 Linz . . . . .	167
Lindemann KG, D-4000 Düsseldorf . . . . .	47
Ingenieure Mayreder, Kraus & Co., Baugesellschaft m.b.H., 4021 Linz . . . . .	109
Wilhelm Neuber KG. Chemische Fabrik, 1061 Wien . . . . .	55
Österreichische Chemische Werke Ges.m.b.H. 1151 Wien . . . . .	55
W. Schlafhorst & Co., D-405 Mönchengladbach . . . . .	89
Schubert & Salzer Maschinenfabrik AG, D-8070 Ingolstadt . . . . .	213
Robert Streit - Büro - Organisation, 3302 Amstetten . . . . .	75
Ing. Gottfried Tschamler, 1191 Wien . . . . .	23
Robert Streit, 3302 Amstetten . . . . .	75
Ing. Gottfried Tschamler, 1191 Wien . . . . .	23

*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**