

LENZINGER BERICHTE

INHALTSVERZEICHNIS

Maschinensysteme zur Herstellung und Verarbeitung von Polymerfolien	Seite
Prof. Dr. Hans Krässig, Lenzing	5
Die Struktur der Zellulose	
Prof. Dr. J. Schurz, Graz	15
Untersuchungen an verdünnten Lösungen von Faserpolymeren	
Prof. Dott. Giovanni Prati, Milano	25
Beitrag zur Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl in Modellfaserverbänden	
Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Walther Wegener, F.T.I. Dipl. Ing. Volker Heß, Prof. Dr.-Ing. Lünenschloß, RWTH Aachen	38
Maschinensysteme zur Herstellung von Synthesebändchenfäden und monoaxial gestreckten Synthesefolien und deren textile Verarbeitung	
Ing. Alfred Plammer, Lenzing	46
Inserentenverzeichnis	49

Maschinensysteme zur Herstellung und Verarbeitung von Polymerfolien

Prof. Dozent Dr. Hans Krässig, Forschung und Entwicklung der Chemiefaser Lenzing AG

Auf Grund der Erfahrungen der Chemiefaser Lenzing AG, betreffend die Herstellung von Folien und Folienfäden aus Polypropylen und Polyäthylen und deren Verwendung bzw. Weiterverarbeitung zu Folienfädenprodukten, werden die wichtigsten Arbeitstechniken und die dabei verwendeten Maschinensysteme erläutert. Die Unterschiede der Breitschlitzextrusion, verbunden mit Folienverfestigung im Wasserbad und auf Kühlwalzen, zur Blasextrusion mittels Rundschlitzdüsen werden herausgestellt und in Zusammenhang gebracht mit den Erfahrungen bei der Verstreckung und Thermofixierung sowie mit den Erfordernissen verschiedener Endprodukte.

Auf den daraus gezogenen Schlußfolgerungen basierend, wird der Aufbau von Anlagen zur Folienherstellung und zur Folienfädenherstellung sowie zur Direktbäumung von Folienfäden beschrieben. Weiterhin wird das Lenzinger *Split-Weaving-* und *Split-Knitting-Verfahren* in seinen Vorteilen und Schwächen mit der konventionellen Herstellung von Folienfädengeweben bzw. -gewirken kritisch verglichen. Schließlich werden auch Weiterverarbeitungsanlagen zur Extrusionsbeschichtung, zur Sackformung und Sackvernähung erwähnt.

Die verschiedenen, auf den erwähnten Anlagen von der Chemiefaser Lenzing AG hergestellten Produkte und ihre Einsatzgebiete werden vorgestellt.

Based on Chemiefaser Lenzing AG's experience with the production of films and film tapes of polypropylene and polyethylene and their application and conversion into film tape products, the most important techniques and machine systems used are explained. The differences of flat-die-extrusion in connection with film setting in the water-baths and on chill-rolls as compared to blow-film extrusion through round dies are pointed out and are related to the experience with drawing and heat-setting as well as with the property requirements of different end products.

According to the conclusions drawn, the layout of plants for film production and film tape production as well as for direct beaming of film tapes is described. Moreover, the Lenzing *Splitweaving* and *Splitknitting* process with its advantages and weaknesses is critically compared with the conventional production of film tape fabrics and knitted products. Finally, processing plants for extrusion coating, bag-formation and bag-sewing are mentioned.

The different products that are produced on the mentioned equipment built by Chemiefaser Lenzing AG and their applications are also introduced.

Einleitung

Die ersten Arbeiten über die Herstellung textiler Produkte auf dem Wege über Polymerfolien gehen bis in die frühen dreißiger Jahre unseres Jahrhunderts zurück. J a c q u é und Mitarbeiter bei der I. G. Farbenindustrie¹ reichten im Jahre 1936 die ersten Patentanmeldungen zur Herstellung textiler Fasern bzw. Fäden auf dem Wege über die Folie ein. Hierzu verwendeten sie Folien aus Polyvinylchlorid und aus Polystyrol, die sich nach der Hochverstreckung infolge der hohen Anisotropie der Längs- zur Querverfestigung bei mechanischer Beanspruchung leicht zu faserigen

Produkten aufspalten ließen. Etwa zur selben Zeit beschrieb L a r s e n² in einem amerikanischen Patent die Verwendung von aus Papierbahnen geschnittenen Streifen zur Herstellung von gewebten Flächengebilden. Ähnliches beanspruchte zur selben Zeit in einem US-Patent M a t t l e r³ für zu Streifen geschnittenes Leder. Zu dieser Zeit waren jedoch Polyvinylchlorid und Polystyrol preislich noch zu teuer, um Produkten aus Hartfasern ernsthaft Konkurrenz machen zu können. Produkte aus Papier- oder Lederbändchen waren einerseits wegen zu geringer Festigkeit und ungenügendem Gebrauchswiderstand andererseits wegen der begrenzten Länge der Bändchen aus Naturleder nur begrenzt einsetzbar.

Der eigentliche Durchbruch für die Herstellung textiler Produkte auf dem Wege über Polymerfolien kam aus diesen Gründen erst in den frühen fünfziger Jahren. Mit der Entwicklung der Polyäthylene und der stereoregulären Polypropylene gewann die Entwicklung von Technologien zur Verarbeitung von Folien zu textilen Flächengebilden erst wirklich Bedeutung. Diese relativ billigen und leicht orientierbaren Polymeren ergeben bei Schmelzextrusion unschwer Filme mit guten Eigenschaften, die sich auf Grund der geringen Ausbildung von zwischenmolekularen Kräften leicht zu hochfesten Folienfäden oder Folienfasern spalten bzw. aufspießen lassen.

Innerhalb weniger Jahre wurden von verschiedenen Firmen Herstellungsanlagen für Folienfäden bzw. Folienfasern nach den verschiedensten Verfahren entwickelt. Die erste kommerzielle Anlage zur Erzeugung eines Folienfädenproduktes, d. h. von Erntebindgarnen, hat die American Tennessee Eastman Corporation aufgebaut und im Jahre 1964 in Betrieb genommen. Die Einfachheit der Herstellung von Polyolefinfolien und Folienfäden mit den spezifischen Eigenschaften des Polyäthylens und des Polypropylen, wie beispielsweise das niedrige spezifische Gewicht, die erzielbaren hohen Festigkeiten, die niedrige Wasseraufnahme und die chemische Beständigkeit, begründeten die schnelle Entwicklung der Folienfäden und ihr Eindringen in einen weiten Kreis von Anwendungsgebieten. Aus ihnen können durch Verseilen Seillitzen und Seile, durch Verzwirnen Schnüre und Bindgarne, durch Weben, Wirken oder Rascheln Sackgewebe, Verpackungsgewebe, Verpackungsnetze, Polsterstoffe für Gartenmöbel, Matten, Teppichgrundgewebe u. a. m. in großer Vielfalt hergestellt werden. Eine gute Zusammenfassung dieser Entwicklung und ein Bericht über den derzeitigen Wissensstand auf diesem Gebiet sind in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel⁴ gegeben.

In diese Entwicklung hat sich in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre auch die Chemiefaser Lenzing AG eingeschaltet und eine Reihe von Maschinensystemen zur Herstellung von Polyolefinfolien und Folienfäden sowie von Maschinen zu deren Weiterverarbeitung entwickelt.

Die von der Chemiefaser Lenzing AG gefertigten Maschinensysteme für die Herstellung und textile Verarbeitung von Polymerfolien umfassen folgende Anlagen:

- Folienstreckanlagen,
- Folienfädenanlagen,
- Extrusionsdirektbäumenanlagen,

- Split-Weaving- bzw. Split-Knitting-Anlagen,
- Extrusionsbeschichtungsanlagen,
- Sackformeranlagen und
- Sacknähstraßen.

Diese Maschinen werden sowohl in Einzelausfertigung als auch in Form ganzer Fertigungsanlagen geliefert, wobei im Falle der Einzelanlagen, wie z. B. bei Spulmaschinen für die Aufspulung von Folienfäden oder Web-, Wirk- oder Raschelmaschinen, mit hochrenommierten Herstellerfirmen eng zusammengearbeitet wird.

Der große Vorteil, den die Chemiefaser Lenzing AG bezüglich der von ihr entwickelten Maschinensysteme besitzt, liegt darin, daß alle diese Systeme im eigenen Haus zur Fertigung von Polymerfolien und von Folienfädenprodukten selbst verwendet werden. Unser Produktionsprogramm umfaßt derzeit:

- die Herstellung von uniaxial verstreckten Polyäthylen- und Polypropylenfolien, die für verschiedenste Verpackungszwecke, darunter auch für die Ballenverpackung von Spinnfasern, eingesetzt werden. Zu einem guten Teil finden diese Folien aber auch Verwendung als Kettbaumfolien in unserem Split-Weaving- bzw. Split-Knitting-Verfahren. Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet eröffnet sich auf dem Gebiet der Herstellung von Klebebandfolien und von Folien für Kabelummantelungen;
- die Herstellung von Folienfäden, die in Form von Kettbäumen als Kettmaterial bzw. in gespulter Form als Schußmaterial bei der Herstellung von Folienfädengeweben oder -gewirken eingesetzt werden, aus denen die verschiedensten Artikel gefertigt werden können;
- die Herstellung von unbeschichteten und beschichteten Folienfädengeweben und -gewirken bzw. -raschelware. Die Einsatzgebiete dafür sind: die Verwendung als Abdeckplanen zum Schutz der Waren bei Lagerung und Transport (z. B. für Teppiche oder als Abdeckplanen im Baugewerbe) und als Kistenauskleidung und Überverpackungen, die Herstellung von Säcken für landwirtschaftliche Produkte, Lebens- und Genußmittel, Baustoffe, Chemikalien u. a. bis zu einem Fassungsvermögen von 1 t Füllgewicht (speziell bei Schüttgütern), die Erzeugung von Wäscherei-, Post- und Abfallsäcken, die Herstellung von Ballenverpackungen für Spinnfasern und die Herstellung von Dekorgeweben für den Freizeitsektor (z. B. Sicht- und Windschutzblenden, Sessel- und Liegestuhlunterspannungen, Zeltböden und Bodenmatten, Duschvorhänge und -kabinen u. a. m. bis zur Ausrüstung von Expeditionen). — Die GewebeEinstellung und Beschichtungsart richtet sich hierbei natürlich sehr stark nach dem jeweiligen Einsatzzweck;
- die Herstellung von Spezialprodukten aus Folienfädengewebe, wie z. B. ein metalldrahtverstärkter Folienfädengewebeverbund, das sogenannte *Ferrotex*, das sich speziell als Material zum Bau provisorischer Lagerhallen, Bauhütten oder Garagen eignet, oder ein flammfest beschichtetes Folienfädengewebe, das speziell als Dachunterspanngewebe als Staub-, Wind- und Feuchtigkeitsschutz Verwendung findet, oder ein neuartiges Verbundmaterial aus Papier-Folien-Gewebe, das sogenannte *Papertex*, für die Sackherstellung.

Im folgenden sollen anhand der von uns entwickelten Verfahren und Maschinensysteme die Möglichkeiten zur Herstellung von Polymerfolien, besonders von Polyolefinfolien, sowie zu deren Weiterverarbeitung, vor allem zu textilen Flächegebilden, aufgezeigt werden.

Folienherstellung

Die Herstellung von Folien aus thermoplastischen Polymeren umfaßt die Extrusion, die Verstreckung und die Bobinierung.

Für die Extrusion stehen prinzipiell drei Methoden zur Verfügung:

- die Breitschlitzextrusion und Folienverfestigung im Wasserbad,
- die Breitschlitzextrusion und Folienverfestigung mit Kühlwalzen und
- die Blasextrusion mittels Rundschlitzdüsen unter Folienverfestigung mittels Kühlluft.

Welche der drei prinzipiellen Extrusions- und Folienverfestigungsmethoden verwendet wird, hängt von der angestrebten Filmdicke, Filmgleichmäßigkeit und dem späteren Verwendungszweck der Folie ab.

Die Art der Folienverfestigung hat einen maßgeblichen Einfluß auf die Struktur und Anordnung der Polymermoleküle (Abb. 1). Polyäthylen und isotaktische Polypropylene bilden bei langsamer Abkühlung, wie sie im Falle der Blasextrusion aus Rundschlitzdüsen vorliegt, große sphärolytische Strukturen. Der resultierende Film ist daher relativ steif und opak. Im Falle der Flachschritzextrusion und der Folienverfestigung im Wasserbad bzw. auf Kühlwalzen erfolgt eine wesentlich raschere Abkühlung, und kristalline Regionen haben keine Zeit zu wachsen. Der sich ergebende Film ist daher flexibler und weniger opak.

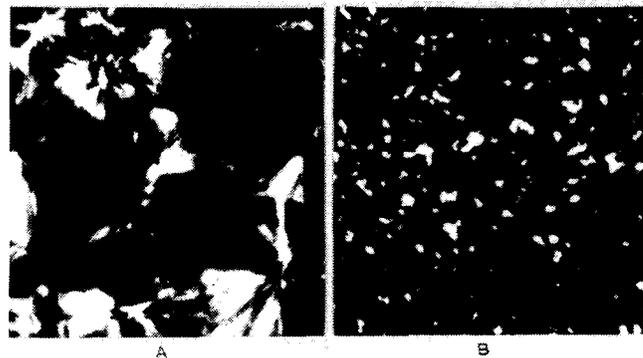


Abb. 1: Grobsphärolytische Struktur einer Blasfolie (A) und smektische, feinkristalline Struktur von einer Chillrollfolie (B)

Der Unterschied in der Feinstruktur, hervorgerufen durch die Extrusions- und Verfestigungsart, kann sowohl im Polarisationslicht an der Größe der Sphärolytstruktur als auch an der unterschiedlichen Röntgenstreuung erkannt werden (Abb. 2).

Hier zeigt der mit Luft gekühlte, blasextrudierte Film relativ scharfe Diffraktionsbanden, wie sie für große, geordnete Bereiche typisch sind. Ein bei 11°C auf Kühlwalzen verfestigter Polypropylenfilm hingegen zeigt eine sehr diffuse Röntgenweitwinkelstreuung,

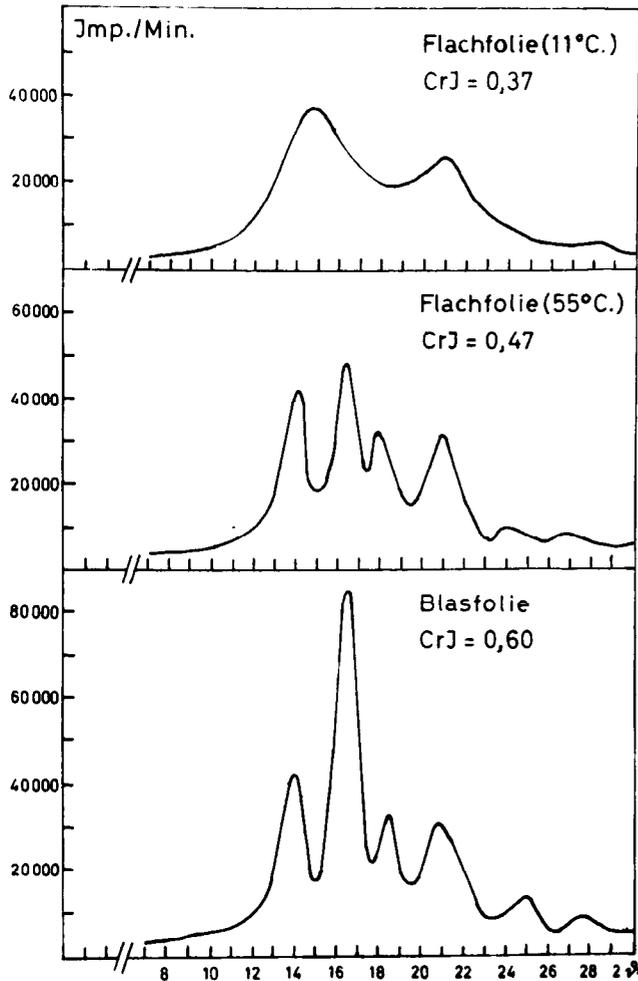


Abb. 2: Vergleich der Röntgenweitwinkeldiffraktogramme von bei verschiedener Kühlwalzentemperatur verfestigter Flachfolie und von Blasfolie (CrJ = Kristallinitätsindex)

was auf das Vorliegen relativ kleiner, geordneter Bereiche hindeutet. Durch eine Erhöhung der Kühlwalzentemperatur ist es möglich, die Feinstruktur in Richtung des Entstehens größerer, geordneter Bereiche zu variieren.

Die Struktur der frisch extrudierten und verfestigten Folie beeinflusst in großem Maße die Verstreckbarkeit und damit die Erreichung der mechanischen Eigenschaften. So zeigt eine bei 11°C auf Kühlwalzen verfestigte Polypropylenfolie eine deutlich schnellere Entwicklung der Orientierung mit zunehmendem Verstreckungsverhältnis (Abb. 3).

Das weniger flexible Netzwerk großer, geordneter Bereiche in blasextrudierter, langsam abgekühlter Polypropylenfolie ist demgegenüber deutlich schwieriger in die Verstreckungsrichtung auszurichten. Dieser Unterschied zeigt sich auch in der deutlich schnelleren Entwicklung zunehmender Festigkeit mit wachsendem Verstreckungsverhältnis der im Wasserbad bzw. auf Kühlwalzen verfestigten Folien im Vergleich zu den aus demselben Polyäthylen- und Polypropylenmaterial hergestellten Blasfolien (Abb. 4).

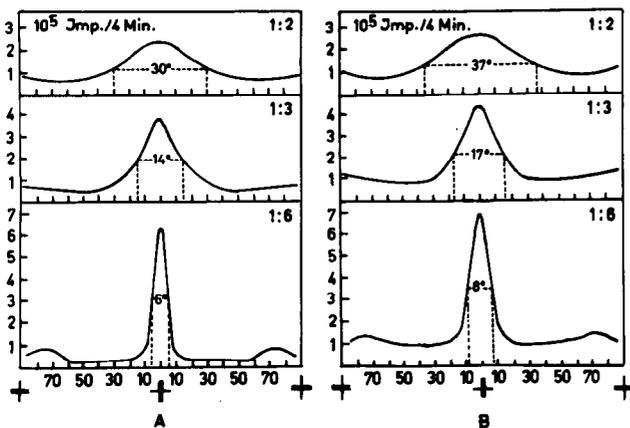


Abb. 3: Entwicklung der Kristallitorientierung in Flachfolie verfestigt bei 11°C (A) und in Blasfolie (B) in Abhängigkeit vom Reckverhältnis

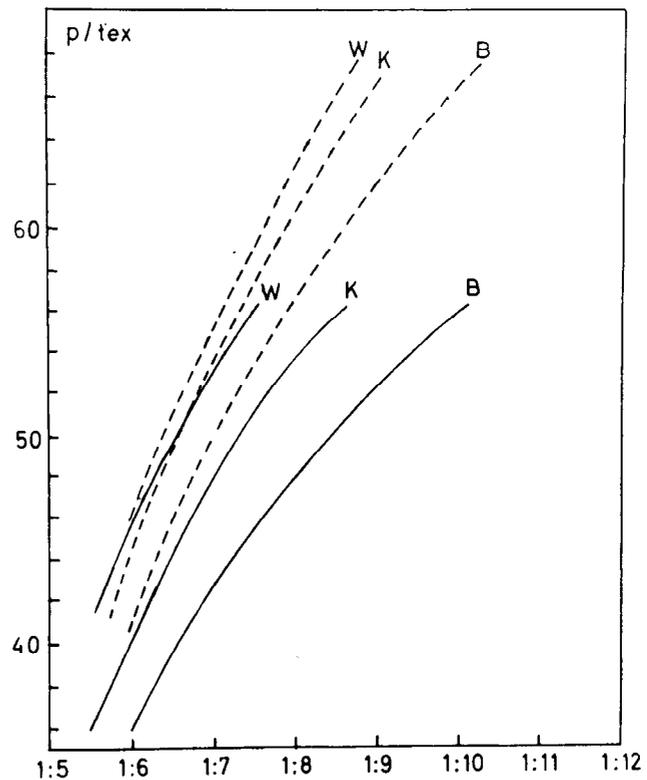


Abb. 4: Einfluß der durch verschiedene Verfestigungsverfahren im Wasserbad (W) und durch Kühlwalzen (K) verfestigten Flachfolien bzw. Blasfolien (B) aus Polyäthylen (—) und aus Polypropylen (---) auf die Reißfestigkeit

All dies spricht für die Flachschritzextrusion in Verbindung mit der Folienverfestigung im Wasserbad. Dem stehen jedoch einige schwerwiegende Nachteile bzw. Probleme gegenüber, wie z. B. der Breitereinsprünge, die Welligkeit infolge von Turbulenz im Wasserbad und die Mitschleppung von Kühlwasser, was eine sorgfältige Vortrocknung vor den weiteren Verfahrensschritten verlangt. Diese Nachteile treten bei der Erzeugung dickerer Filme etwas in den Hintergrund, wo die schnelle Abkühlwirkung des Wasserbades eindeutige Vorteile mit sich bringt. Aus diesen Gründen wird die Flachschritzextrusion, verbunden mit der Folienverfestigung im Wasserbad, vorzüglich

bei der Herstellung dickerer Folien und bei Foliendicken im Dickenbereich oberhalb 100μ , wie sie für Verpackungszwecke und zum Herstellen von Erntebindgarn, Seillitzen und Seilen Verwendung finden, angewandt.

In der Handhabung weniger empfindlich ist die Folienextrusion mittels Breitschlitzdüsen und Folienverfestigung auf Kühlwalzen. Hier können der Breitereinsprung und die Filmgleichmäßigkeit wesentlich besser kontrolliert und der trockene Film ohne besondere Maßnahmen der Verstreckung und Bobinierung zugeführt werden. Als wesentlichste Nachteile hingegen sind hier zu nennen, daß

- die Gefahr von Lufteinschlüssen zwischen Film und Kühlwalzen besteht, was zu Ungleichmäßigkeiten in Filmstruktur und Filmdimension infolge unterschiedlicher Wärmeübertragung führt; (Die Verwendung von Ansaug- bzw. Anblasvorrichtungen, sogenannte *Vacuum-* oder *Airknives*, hilft, dieses Problem zu überkommen.)
- das Auftreten von struktureller Ungleichmäßigkeit durch den Filmquerschnitt, hervorgerufen durch eine einseitige Abkühlung des Filmes, Probleme bereitet, die sich vor allem, speziell bei dickeren Filmen, in einer gewissen Einrollneigung unter Wärmeeinfluß, wie er an den Verarbeitungsmaschinen oft unvermeidbar ist, zeigen.

Aus diesen Gründen wird vor allem bei der Erzeugung von dünnen Folien, an die hohe Gleichmäßigkeitsansprüche gestellt werden, die Breitschlitzextrusion eingesetzt, wobei die Filmverfestigung mittels Kühlwalzen erfolgt. Bei solchen Produkten lassen sich die in der Regel geringeren Ausstoßraten bei der Breitschlitzextrusion mit Kühlwalzenabkühlung tolerieren.

Gegenwärtig bevorzugen viele Folien- und Foliendickenhersteller die Blasextrusion, speziell zur Herstellung dünner Folien mit Foliendicken unterhalb 100μ . Den bereits früher angesprochenen Folgen bei der langsameren Abkühlung durch die Blasluft kann durch die Verwendung von Kühlringen (Abb. 5), basierend auf dem Venturiprinzip, entgegengearbeitet werden. Ihre Verwendung erlaubt es, den Foliensballon bei höheren Extrusionsraten und mit niedrigerer *Frostlinie* zu stabilisieren. Die Blasextrusion, verbunden mit der Abkühlung durch Blasluft, hat vor allem ökonomische Vorteile:

- einmal erlaubt die Verwendung einer Rundschlitzdüse, speziell verbunden mit einer Doppellagenverstreckung, die Erreichung eines hohen Produktionsausstoßes bei gegebener Anlagenbreite,
- zum anderen erfolgt bei der Ballonausbildung unter Einwirkung der Blasluft eine gewisse Querorientierung, was die Fibrillierungstendenz und die Einrißneigung während der Verstreckung minimiert.

Andererseits ist die Einstellung der Ringdüse und die damit verbundene Dickenkontrolle vielfach ein Problem. Auch die Vermeidung der Stegmarken, hervorgerufen durch die Haltestege der inneren Schlitzbegrenzung, ist schwierig zu lösen. Weiters können Unregelmäßigkeiten in der Zuführung der Kühlluft aus Kühlringen Anlaß zu Längsrillen in der Folie geben. Das Blasverfahren wird aus den vorher angeführten Gründen in der Regel zur Erzeugung von Folien und

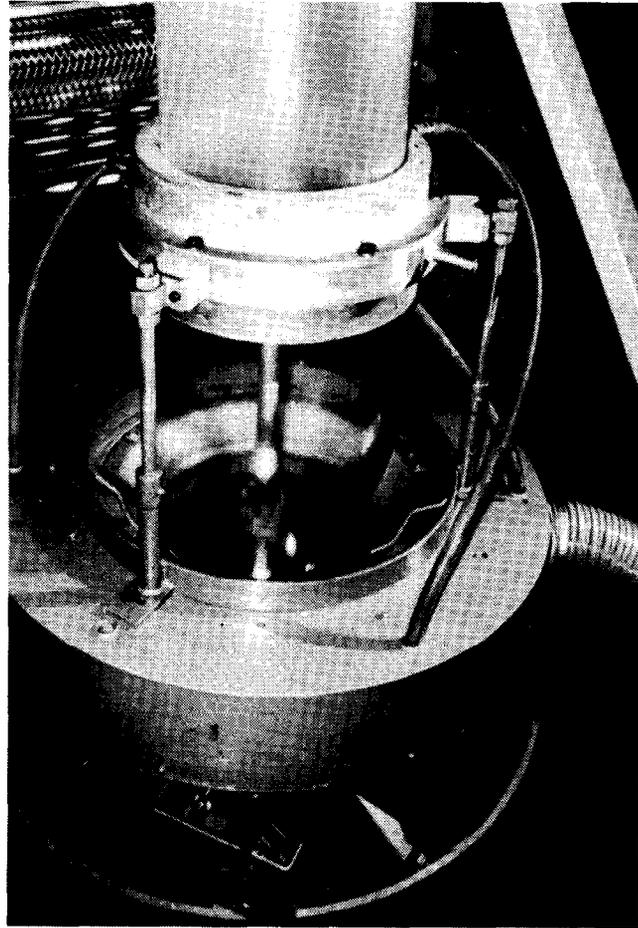


Abb. 5: Blasfolienabkühlung mit Kühlringvorrichtung

Foliendicken unterhalb 100μ verwendet, die Massenverbrauchsartikel darstellen und an die keine allzugroße Gleichmäßigkeits- und Qualitätsanforderungen gestellt werden.

Wir verwenden in unseren eigenen Anlagen überwiegend sowohl für Polyäthylen als auch für Polypropylen die Blasextrusion. Lediglich im Falle der Erzeugung von Spezialprodukten, wie z. B. von Klebebandfolien, von Schaumfolien und von extrem hochfesten schrumpfarmen Foliendicken, ziehen wir die Flachschritzextrusion, verbunden mit einer Kühlwalzenverfestigung, vor.

Für die Verstreckung der extrudierten und verfestigten Primärfolie stehen prinzipiell drei Methoden zur Verfügung:

- die Verstreckung in infrarot-, heißluft- oder dampf-beheizten Heizkanälen,
- die *Bügeleisen-* oder Heiztischverstreckung und
- die Kurzspaltverstreckung an Walzenverstreckwerken.

Für die uniaxiale Folienverstreckung zieht man heute in der Regel die Walzenverstreckwerke vor, da es mit diesen möglich ist, den Breitereinsprung weitgehend zu verhindern. Im Anschluß an die uniaxiale Verstreckung wird die Folie auf Wendewicklern aufgespult.

Das hier gezeigte Übersichtsbild (Abb. 6) gibt die von uns produktionsmäßig verwendeten und auch zum Verkauf an Interessenten angebotenen Folienher-

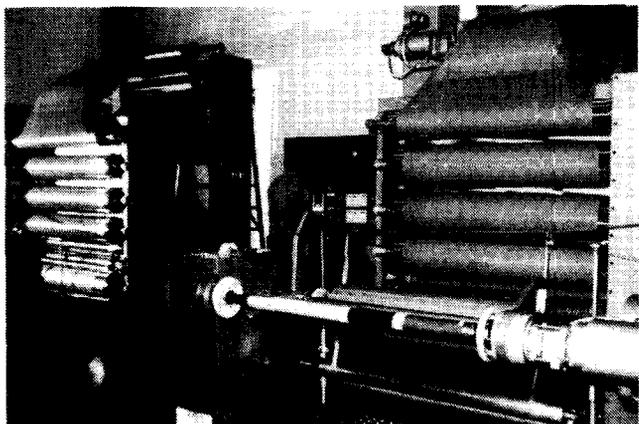


Abb. 6: Lenzinger Folienherstellungsanlage

stellungsanlagen wieder. Wie daraus zu ersehen ist, besteht eine solche Anlage aus einem Blasextruder, dessen Größe an die gewünschte Produktionskapazität angepaßt werden kann. Für die Verstreckungsstufe verwenden wir eine von uns selbst entwickelte Kurzspalt-Walzen-Folienstreckanlage, die Verstreckungsverhältnisse von bis zu 1:13 erlaubt. Diese Folienstreckanlage ist mit Vorrichtungen zur elektrostatischen Aufladung von Walzen und Film versehen, um den Breitereinsprung so gut wie möglich zu vermeiden. Die verstreckte Folie wird schließlich von modernen Wendewicklern aufgenommen und gespult. Der Randbeschnitt kann für den Verkauf an Bindschnurhersteller aufgespult werden oder mit einem noch zu beschreibenden System zur Rückführung in den Prozeß aufbereitet werden.

Mit diesen Anlagen können Folien in verschiedenen Dicken sowohl für die unterschiedlichsten Verpackungszwecke als auch zur Verwendung als Kettfolien für das Lenzinger *Split-Weaving-* oder *Split-Knitting-*Verfahren erzeugt werden.

Folienfädenherstellung

Die Folienfädenherstellung aus thermoplastischen Polymeren kann nach folgenden Verfahren erfolgen:

Die aus einer Rund- oder Breitschlitzdüse extrudierte und mit Kühlwalze bzw. Blasluft verfestigte Folie wird an einem mit zahlreichen Messern (ca. 1—10 mm Abstand) besetzten Schneidbalken zu entsprechend breiten Flachfäden aufgeschnitten. Diese Flachfäden werden dann monoaxial verstreckt und auf Spulen oder Kettbäumen aufgespult.

Das Verfahren kann entweder kontinuierlich in einem Arbeitsgang oder diskontinuierlich mit einer Zwischenaufwicklung der Folie betrieben werden.

Diese konventionellen Anlagen, die auch von uns auf Wunsch hergestellt und geliefert werden, verwenden je nach der angeforderten Qualität des Endproduktes entweder Breitschlitzextruder mit Wasserbad- bzw. Kühlwalzenabkühlung im Falle der Erzeugung dickerer Flachfäden oder Fäden von hoher Qualität und Gleichmäßigkeit oder Blasextruder im Falle der Erzeugung dünner Fäden mit geringeren Anforderungen an Gleichmäßigkeit und Qualität. Im übrigen gelten hier ähnliche Überlegungen, wie wir sie bereits früher im einzelnen dargestellt haben. Für die Ver-

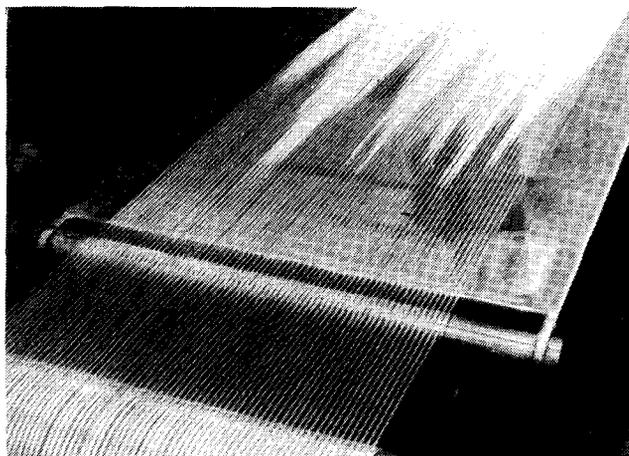


Abb. 7: Folienfädenverstreckung über Heizbügel

streckung wird heute vielfach der *Heizbügelverstreckung* (Abb. 7) der Vorrang gegeben. Sie gewährleistet eine bessere Wärmeübertragung. Man muß bei der Konstruktion lediglich darauf achten, daß die Beheizungsauslegung so gestaltet ist, daß über die Arbeitsbreite keine Temperaturunterschiede auftreten. Für die vielfach zur Erzeugung schrumpffreier Folienfäden notwendige Thermofixierung unter Relaxation verwendet man heute entweder Heizkanäle in Verbindung mit verschiedenen schnelllaufenden Zuführ- und

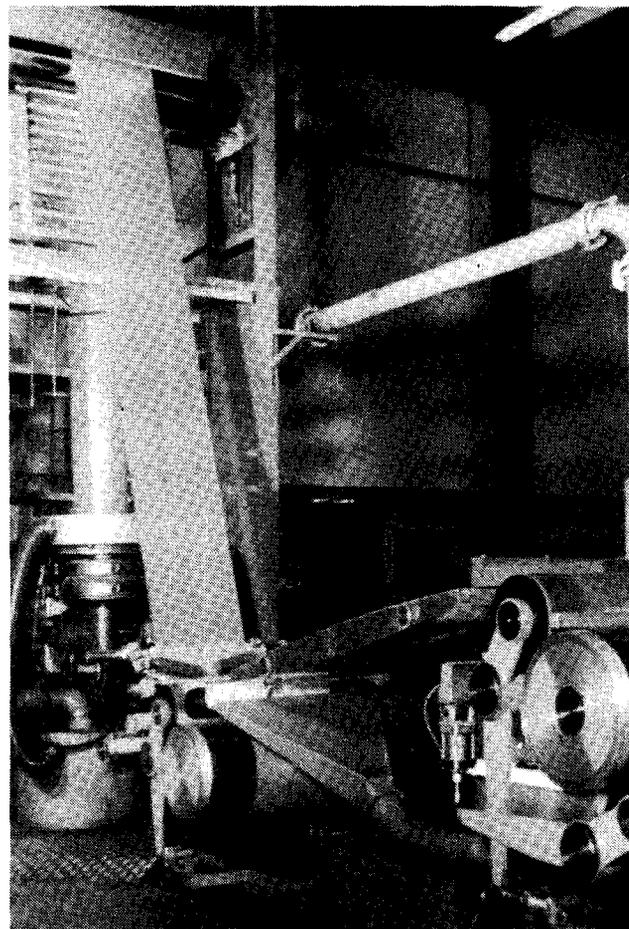


Abb. 8: Lenzinger Folienfädenanlage

Abzugsorganen, meistens in Form von Trios oder Quintetten. Für die Thermofixierung können aber auch beheizte Mehrfachwalzwerke Verwendung finden, deren Walzen bezüglich ihrer Geschwindigkeit einzeln auf die gewünschten Voreilverhältnisse zur Kontrolle des Schrumpfvorganges eingestellt werden können.

Die von uns angebotenen Anlagen zur Folienfädenherstellung (Abb. 8) nehmen auf diese Gesichtspunkte Rücksicht. In dieser Abbildung ist eine Folienfädenanlage Lenzinger Provenienz zu sehen. Als Extruder ist hier ein Blasextruder in Verwendung. Der Blaschlauch wird flachgelegt, in doppelter Lage zu Flachfäden aufgeschnitten und von einem beheizten Haltewerk dem Verstreckungsbügel zugeführt, der auch für beidseitige Verwendung ausgelegt werden kann. Die von der Verstreckung kommenden Fadenscharen werden von einem beheizten Mehrwalzenabzugswerk übernommen, dessen Walzen durch Einstellung gewünschter Voreilverhältnisse eine Ausfixierung unter Schrumpfung erlauben. Die fertigverstreckten und ausgeschumpften Flachfäden werden dann der Spulmaschine zugeführt. Auf dieser Anlage lassen sich sowohl Folienfäden zum Einsatz als Schußmaterial in unserem *Split-Weaving-* oder *Split-Knitting-*Verfahren herstellen als auch solche, die zur konventionellen Herstellung von Folienfädengewebe für die verschiedensten Einsatzzwecke, wie z. B. Verpackung, Artikel für den Freizeitsektor oder zur Verwendung als Teppichgrund, wo besonders hohe Anforderungen an Festigkeit und Schrumpffreiheit gestellt werden, geeignet sind.

Extrusionsdirektbäumenanlage

Als eine Sonderausführung fertigen wir neben konventionellen Folienfädenanlagen auch Extrusionsdirektbäumenanlagen für Folienfäden (Abb. 9) an. Auf diesen Direktbäumenanlagen werden monoaxial verstreckte Folienfäden aus Polypropylen bzw. Polyäthylen mit einem Titer von ca. 400 — 3000 dtex hergestellt und nach dem Verstrecken und einer eventuellen Thermofixierung direkt auf einen Kettbaum aufgewickelt.

Der vollkontinuierliche Betrieb des Extruders ist selbst beim Baumwechsel oder bei Fadenbrüchen durch ein neuartiges Speichersystem gewährleistet, dessen Wirkungsschema in der hier gezeigten Prinzipskizze wiedergegeben ist. Diese Anlage erlaubt die

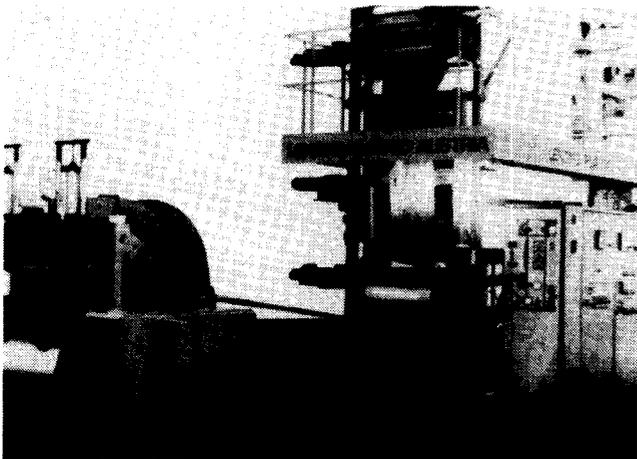


Abb. 9: Lenzinger Direktbäumenanlage

ökonomische und direkte Herstellung feiner und feinsten Polypropylen- bzw. Polyäthylenfäden auf Zettelbäumen unter Einsparung der vorherigen Aufspulung, der Gatterbestückung und unter Vermeidung der bei Folienfäden sonst üblichen Bäumschwierigkeiten. Hierzu kommt, daß die Folienfäden je nach Erfordernis des Endproduktes auch hier bezüglich ihres Schrumpfverhaltens durch Temperung vorbehandelt werden können. Randbeschädigungen, die beim Aufschneiden zu Folienfäden immer auftreten, werden dabei durch den Verstreck- und Tempervorgang größtenteils ausgeglichen. Die mit dieser Anlage hergestellten Kett- bzw. Zettelbäume können sowohl an Web-, Raschel- und Wirkmaschinen zur Herstellung von Verpackungsgeweben, Sackgeweben, Planen- und Abdeckgeweben und Raschelgeweben für Säcke bzw. Netzplanen eingesetzt werden.

Randstreifenrückführung

Wie früher bereits angedeutet, haben wir als Zusatzaggregat für die Anlagen zur Folienherstellung, zur Folienfädenherstellung und zur Direktbäumung von Folienfäden ein Randstreifenrückführungssystem entwickelt.

Bei dem Lenzinger System (Abb. 10) werden die Randstreifen über entsprechende Zuführvorrichtungen (ein Übernahmetrio und eine Faltvorrichtung) einer Verdichtungseinheit zugeführt. Die verdichteten Randstreifen werden anschließend gezwirnt und über ein Abzugstrio einer Hackvorrichtung zugeführt. Die derart bereiteten Schnitzel können dann pneumatisch in den Einlauftrichter des Extruders rückgeführt werden.

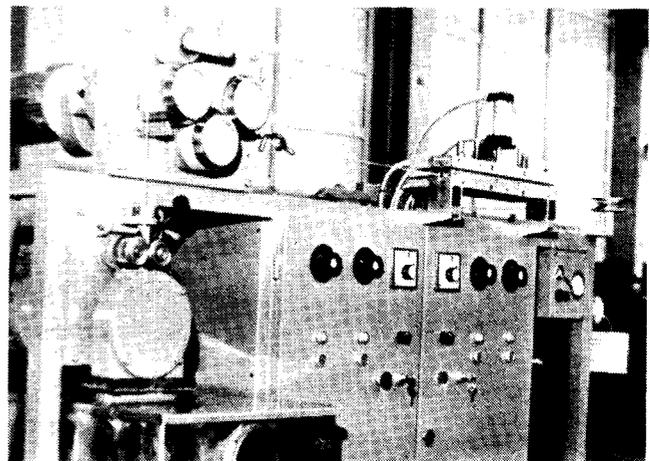


Abb. 10: Lenzinger Randstreifenrückführung

Da der Randstreifenbeschnitt in der Regel zwischen 6 und 10 % ausmachen kann, können durch diese Rückführvorrichtungen beachtliche Material- bzw. Kosteneinsparungen erreicht werden.

Split-Weaving und Split-Knitting

Von besonderer Bedeutung für die rationelle Herstellung von in großen Mengen hergestellten und gebrauchten Folienfädengewebe und -gewirken für Verpackungs- und Abdeckzwecke ist das von unserer Firma entwickelte *Split-Weaving-* und *Split-Knitting-*Verfahren.

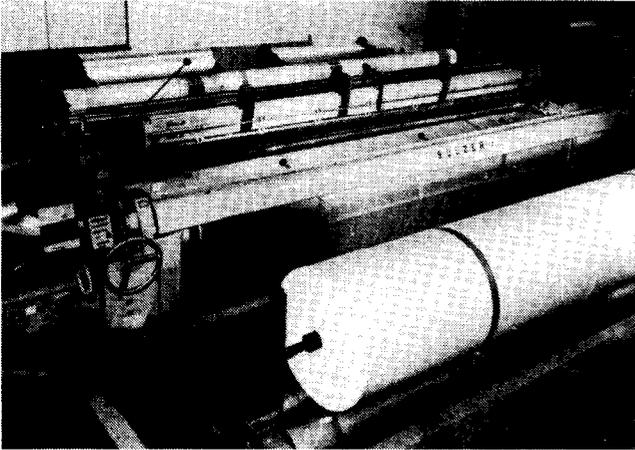


Abb. 11: Webstuhl ausgerüstet für *Split-Weaving*

Beim *Split-Weaving*-Verfahren (Abb. 11) wird anstelle des konventionellen Kettbaumes eine Rolle uniaxial verstrecker Polyolefinfolie vorgelegt und über einen patentrechtlich geschützten Spaltbalken (Abb. 12) zu Fäden gewünschter Breite geschnitten und als Kette eingesetzt.

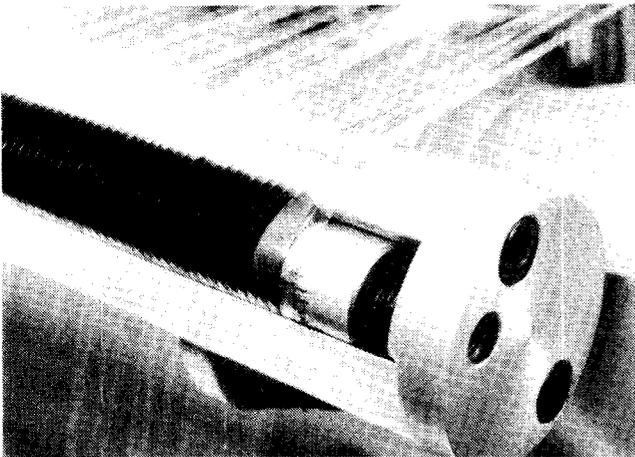


Abb. 12: *Split-Weaving*-Spaltvorrichtung

Das Verfahren hat folgende Vorteile:

- Beim Baum- bzw. Bobinenwechsel kann durch einfache Anklebung mit Klebeband die Einführung in den Webstuhl ohne Unterbrechung vollzogen werden.
- Der Einsatz von Folienrollen anstelle von konventionellen Webbäumen und die direkte Aufspaltung zu Kettmaterial am Webstuhl ergibt eine einheitliche und ausgewogene Fadenspannung über die ganze Arbeitsbreite.
- Die Verwendung einer Folienrolle und die direkte Aufschneidung zu Kettmaterial am Webstuhl sichert eine gleichmäßig flachliegende Kettfaden-schar, wodurch eine gleichmäßige Flächendeckung bei geringstem Materialaufwand erreicht wird.
- Durch den Wegfall von Gatter und Bäummaschinen ergibt sich ein geringerer Platzbedarf für die ge-

samte Anlage, eine bedeutende Verringerung des Arbeitsaufwandes und der Fehlerwahrscheinlichkeit.

- Eine Umstellung auf andere Folienfädenbreiten ist während des Herstellungsvorganges leicht möglich.

Für die Anwendung des *Split-Weaving*-Verfahrens kann praktisch jeder moderne Webstuhl, mit Vorzug Greiferwebstühle, ausgerüstet bzw. umgerüstet werden.

Das Lenzinger *Split-Knitting*-Verfahren ist eine Weiterentwicklung des *Split-Weaving*-Prinzips auf dem Wirksektor und bietet ähnliche Vorteile in seiner Anwendung wie jenes.

Als Schwäche des *Split-Weaving*- und *Split-Knitting*-Verfahrens muß erwähnt werden, daß durch die Verwendung von direkt am Webstuhl bzw. an der Wirkmaschine geschnittenen Folienfäden alle Defekte, die beim Schneidvorgang eventuell auftreten, auf das Endprodukt übertragen werden, was sich gelegentlich, speziell bei nicht genügender Beachtung der Güte bzw. Abnutzung der Schneidorgane, in einer verringerten Kettfestigkeit der erzeugten textilen Flächengebilde auswirken könnte. Aus dieser Möglichkeit ergibt sich auch eine gewisse Einschränkung der Anwendbarkeit dieses Verfahrens.

Extrusionsbeschichtungsanlage

Die meisten der Anwendungsgebiete von Folienfädengeweben bzw. -gewirken erfordern eine ein- oder beidseitige Beschichtung. Diese Beschichtung dient einmal als Staub- und Dampfbarriere, zum anderen aber auch zur Verhinderung der Verschiebungstendenz der Folienfädengewebe bzw. -gewirke. Zu diesem Zweck hat die Chemiefaser Lenzing AG auch Anlagen zur Extrusionsbeschichtung für Folienfädengewebe bzw. -gewirke entwickelt.

Es sei erwähnt, daß unsere Anlagen im Baukastensystem konstruiert werden und sich unschwer mit Zusatzgeräten ausstatten lassen, wodurch sich ihr Einsatzbereich auf die jeweiligen Anforderungen anpassen und erweitern läßt. Die Beschichtung erfolgt mittels Schmelzextrusion aus einer Horizontalbreitschlitzdüse (Abb. 13).

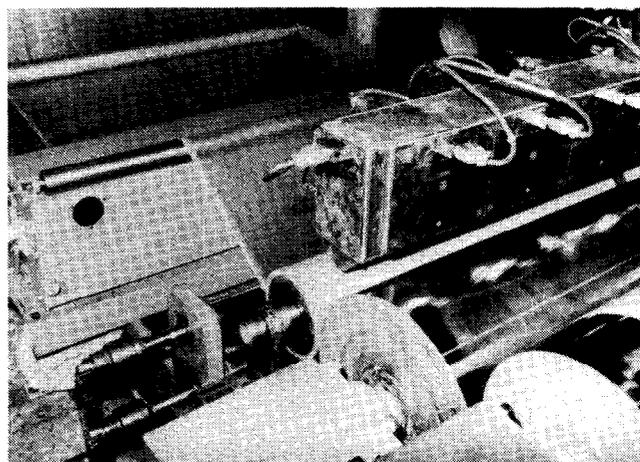


Abb. 13: Horizontalbreitschlitzdüse für Schmelzextrusionsbeschichtung

Die Grundeinheit einer solchen Beschichtungsanlage besteht aus:

- einer Abrolleinheit für bis zu 2.20 m Walzenbreite mit Bremsvorrichtung und verstellbarer Warenbahnführung,
- einem Vorheizwerk zur Verbesserung der Adhäsion der Beschichtung und
- einem Horizontalextruder, gewöhnlich 90/25 D mit Flachdüsen bis zu 2.55 mm Breite, sowie
- einem Wendewickler zur Aufnahme des beschichteten Gewebes.

Die Maximalgeschwindigkeit dieser Anlage liegt bei ca. 60 m pro Minute.

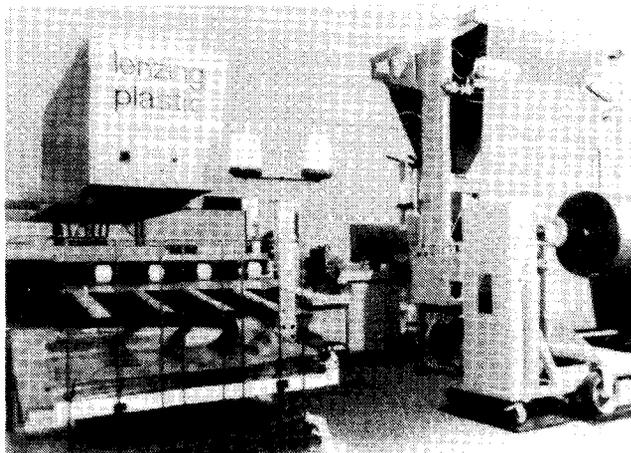


Abb. 15: Lenzinger Sacknäherstraße

Auf der Lenzinger Sackformeranlage lassen sich Flachsäcke aus unbeschichteten und beschichteten Polyäthylen- bzw. Polypropylengeweben herstellen, wobei Längs- und Bodennaht extrusionsverschweißt sind. Die Sacklänge läßt sich stufenlos von 600 mm bis 1200 mm variieren, wobei Sackbreiten von 450 mm bis 780 mm herstellbar sind.

Die Lenzinger Sacknäherstraße (Abb. 15) erlaubt es, aus beschichteten und unbeschichteten Gewebbahnen, aus Kunststoff- oder Naturfasern Säcke zu konfektionieren. Einsetzbar sind Gewebe aus Polypropylen- oder Polyäthylenfäden, aus Jute oder aus Baumwolle. Im konkreten Fall ist die Maschine in einigen Details an das zu verarbeitende Material speziell angepaßt. Mit ihr können Nähgeschwindigkeiten bis zu 30 m/min erreicht werden.

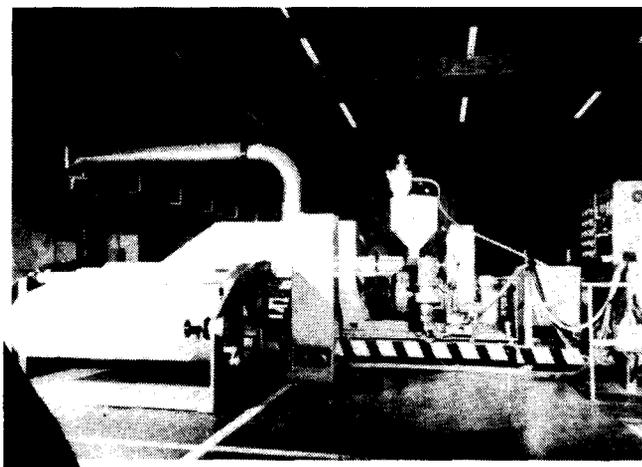


Abb. 14: Lenzinger Extrusionsbeschichtungsanlage

Die Anlage (Abb. 14) erlaubt die Beschichtung von Folienfädengeweben oder -gewirken für luftdichte und wasserfeste Verpackungen, für hagelfeste Abdeckungen zum Einsatz in der Landwirtschaft, für Staub- und Schutzblenden im Baugewerbe, zur Herstellung von Windschutz- und Lichtblenden u. a. m.

Die Anlage eignet sich außerdem zum Beschichten und Laminieren von Geweben, Gewirken, Papieren, Folien u. a. m.

Sackkonfektionieranlagen

Um die Verwendung von beschichteten und unbeschichteten Folienfädengeweben und -gewirken zu fördern, hat die Chemiefaser Lenzing AG auch verschiedene Nachverarbeitungsaggregate entwickelt, so vor allem Sackformeranlagen und eine Sacknäherstraße.

Literatur:

- 1) J. G. Farbenindustrie AG (Erfinder: H. Jacqué), DRP 667.234; US-Pat. 2.185.789; Brit. Pat. 479.202
- 2) L. Larsen, US-Pat. 1.862.687
- 3) P. Maltler, US-Pat. 1.901.250
- 4) H. Krässig: Film to Fiber Technology; J. Polym. Sci., Macromol. Rev., Vol. 12, 321 - 410 (1977)

Die Struktur der Zellulose

(Neue Aspekte der röntgenographischen Erforschung der Zellulosestruktur)

Prof. Dr. J. Schurz, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Nach einer kurzen Darstellung der übermolekularen Struktur der Zellulose und einer Erwähnung der Wachstumstexturen wird auf die Zweiphasennäherung kristallin/amorph eingegangen. Es wird gezeigt, daß die Bruttokristallinität viele Aspekte nicht erklären kann, insbesondere die Gitteraufweitungsreaktionen. Es wird daher vorgeschlagen, neben der Bruttokristallinität für jeden Netzebenenabstand noch individuelle Kristallinitäten einzuführen. Ferner wird über neuere Arbeiten zum Problem der scharfen Röntgenkleinwinkelreflexe (Langperioden) bei regenerierten Zellulosen berichtet, die als Maß für die Kristallitlänge aufgefaßt werden. Zuletzt wird auf die Bedeutung der Zellulose als Chemierohstoff hingewiesen.

After a short exposition of the supermolecular structure of cellulose including growth texture, the two-phase approximation crystalline/amorphous is discussed. Total crystallinity is not able to explain certain aspects, especially lattice extension reactions. It is proposed to introduce individual crystallinities for each lattice plane distance in addition to the total crystallinity. Furthermore, new results on sharp small angle reflections (long periods) with regenerated cellulose are reported. They are interpreted in terms of crystallite length. Finally, the importance of cellulose as a raw material for chemical technology is stressed.

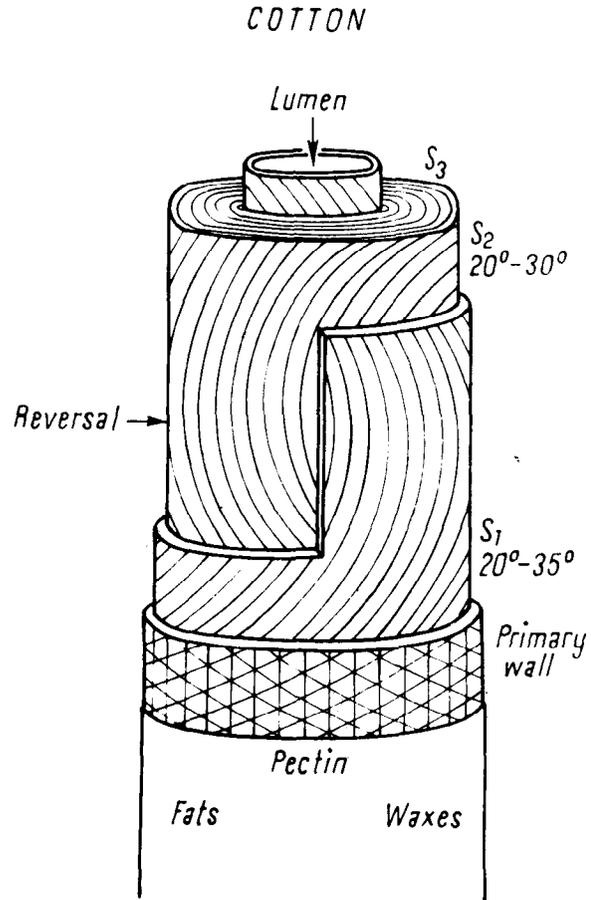


Abb. 1: Struktur der Baumwollfaser; schematisch

1. Zellulosearchitektur als Wachstumstextur

Zellulose kommt als Gerüstsubstanz weit verbreitet im Pflanzenreich und als Ausnahme auch im Tierreich vor. Viele Pflanzenfasern werden technisch verwertet; hier sollen die wichtigsten davon, nämlich die Baumwolle und die Holzfaser, besprochen werden. Das Auffallendste an diesen Produkten ist die kunstvolle Architektur der in die Zellwand eingebauten Zellulose, die man als Wachstumstextur ansprechen kann. Dieser Aufbau ist bekannt und in vielen Publikationen beschrieben¹, so daß wir hier nur zur Auffrischung die Abbildungen 1 bis 3 zeigen, die für sich selbst sprechen. Das Wesentliche ist, daß die Zellulose in Form von fibrillaren Elementen in einer kunstvollen Spiralstruktur so angeordnet ist, daß eine höchstmögliche Festigkeit erreicht wird. Dieses Gerüst wird dann noch mit einem weiteren Stoff (Lignin, Pektine, Wachse) gewissermaßen ummantelt, wodurch zur mechanischen Festigkeit auch noch eine chemische Widerstandsfähigkeit kommt.

2. Die Biosynthese der Zellulose

Über die Biosynthese der Zellulose ist leider nur sehr wenig bekannt². Sie verläuft über Zuckernukleotide als Glucosyldonatoren; aber bis heute gelang es noch nicht, irgendwelche Enzyme zu isolieren. Man nimmt an, daß es sich um zellwandgebundene Enzymssysteme handelt. Auch die eventuelle Funktion eines Lipidzwischenproduktes sowie die Wirkungsweise der Pri-

	Breite	Länge
CELLULOSEKETTE Poly-β-1,4-D-Glucosan	8,17 × 3,9 Å	5,15 · P Å
ELEMENTARZELLE 10 Glucosemoleküle, die 5 Celluloseketten angehören	0,17 × 7,04 Å	10,3 Å
ELEMENTARFIBRILLE (KRISTALLITSTRANG) (NICELLARSTRANG) (PRIMARFIBRILLE) Glucoseketten im Kristallgitter der Elementarzelle angeordnet	60-100 Å × 30-50 Å	130-200 Å
MIKROFIBRILLE (GRUNDFIBRILLE) (SEKUNDÄRFIBRILLE) mehrere gebündelte Elementarfibrillen	80-100 Å × 200-300 Å	500-800 Å
MAKROFIBRILLE (HAUPTFIBRILLE, LAMELLE) mehrere gebündelte Mikrofibrillen	600 -4000 Å	bis ~ 3µm
FASER LUMEN mit Resten von Zellinhaltsstoffen SEKUNDÄRWAND 3 (wenn vorhanden: Fibrillär, flacher geschraubt, mit cellulosefremden Einlagerungen aus dem Lumen) SEKUNDÄRWAND 2 (Fibrillenbündel in konzentrischen Wachstumsringen gegenläufig zu S1 in Winkeln bis 30° um die Faserachse geschraubt) SEKUNDÄRWAND 1 :: UBERGANGSLAMELLE (Dichte schraubenförmige Fibrillenbänder [40-60° zur Längsachse] resistenter als S2) PRIMÄRWAND (Mindestens 2 übereinanderliegende Netzsysteme von Cellulosefibrillen, die in Wachs und Pektin eingebettet sind) CUTICULA (Amorph, Wachs + Pektin)	< 0,1 µm 0,1 µm 0,05-0,1 µm 0,05-0,25 µm	Spinnfaser: 20-50 µm Linters: (ungeschnitten) 2-6 µm

Abb. 2: Aufbau der Baumwollfaser; schematisch

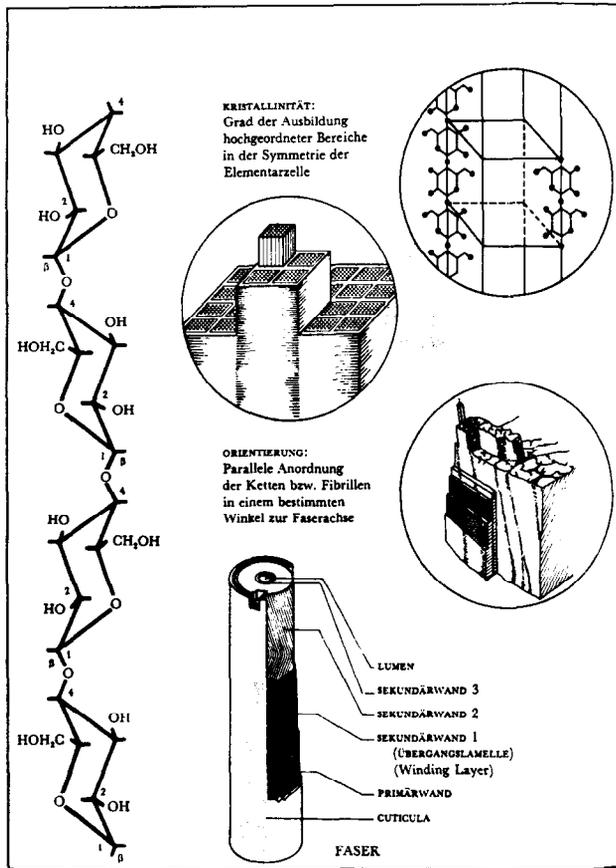


Abb. 3: Aufbau der Baumwollfaser; schematisch

mermoleküle (Akzeptoren) ist noch unklar; man glaubt, daß die Primermoleküle Glycoproteine sind. Untersuchungen an reifender Baumwolle³ zeigten, daß die Synthese der Zellulose in zwei Phasen verläuft. Bis zum zwanzigsten Tag nimmt der Anteil des Strukturpolysaccharides zu und bleibt dann konstant, wobei sich auch ein konstanter Polymerisationsgrad einstellt, der für Baumwolle 14.000 beträgt. Auch das Röntgendiagramm ist bis zum zwanzigsten Tag diffus und wird nachher scharf, was auf die Entwicklung der Kristallinität hinweist. Der Stickstoffgehalt nimmt bis zum

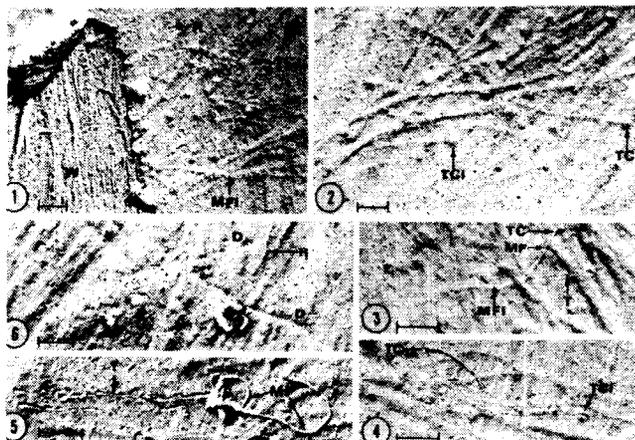


Abb. 4: Globulare Gebilde bei entstehenden Zellulosefibrillen (nach Brown)

zwanzigsten Tag ab und bleibt dann bei einem Wert von etwa 0,1 % konstant. Wir haben diese Befunde so interpretiert, daß jede Zellulosekette ihren eigenen Syntheseparat besitzt. Möglicherweise ist dieser Syntheseparat identisch mit den globularen Gebilden, die Brown⁴ mit Hilfe der Elektronenmikroskopie nachweisen konnte (Abb. 4). Keine Antwort hat man heute noch auf die Fragen, wie die übermolekulare Struktur und vor allem wie die spiralförmige Wachstumstextur gebildet wird.

Für viele Zwecke bietet sich als Modellsubstanz die regenerierte Zellulose an. Sie besitzt keine Wachstumstextur, wodurch ihr Aufbau wesentlich einfacher ist und die übermolekulare Fibrillenstruktur sowie deren Gliederung im Sinne kristallin/amorph viel deutlicher zeigt.

3. Die micellare Struktur

Die makromolekularen Ketten der Zellulose können über H-Brücken teilweise kristallisieren und so höhere Einheiten ausbilden. Wir finden verschiedene Arten von Fibrillen (Elementarfibrille, Mikrofibrille, Fibrille), wobei der laterale Zusammenhalt durch H-Brücken erfolgt. Wir können also davon ausgehen, daß fibrillare Stränge vorliegen, deren Struktur jedoch nicht einheitlich, sondern polyphasisch ist: in gewissen Bereichen sind sie streng geordnet und bilden die Kristallite. Dazwischen liegen Bereiche verminderter Ordnung; außerdem sind wahrscheinlich die Kristallite auch nach außen hin von weniger geordneten Bereichen umgeben. Für die Kristallite selbst gibt es heute zwei Vorstellungen: Beim sogenannten Fransenkristallit (Abb. 5) sind die kristallinen Bereiche gewissermaßen der Länge nach auf die makromolekularen Ketten aufgefädelt, so daß ein Makromolekül

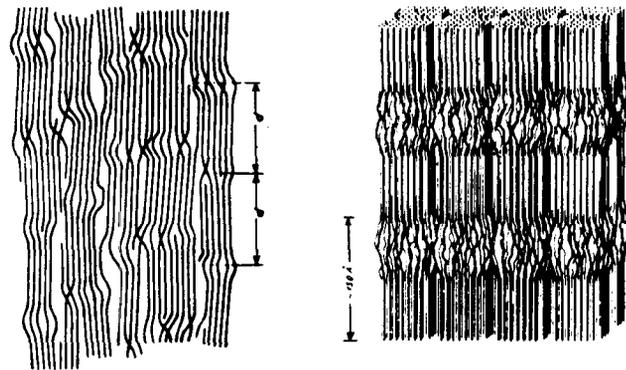


Abb. 5: Fransenkristallit; schematisch

nacheinander durch mehrere kristalline und nichtkristalline Bereiche laufen kann. Beim Faltungskristallit dagegen bestehen die kristallinen Bereiche aus gefalteten Makromolekülen (Abb. 6). Wir glauben, daß in Zellulose nur Fransenkristallite vorliegen, es gibt aber auch andere Ansichten. Während die kristallinen Bereiche durch ihr scharfes Röntgendiagramm ziemlich eindeutig charakterisiert sind, sind die nichtkristallinen Gebiete wesentlich schlechter zu beschreiben. Sie stellen keine einheitliche Phase dar, sondern müssen als polyphasisch bezeichnet werden. Meist allerdings macht man von einer Zweiphasennäherung Gebrauch,

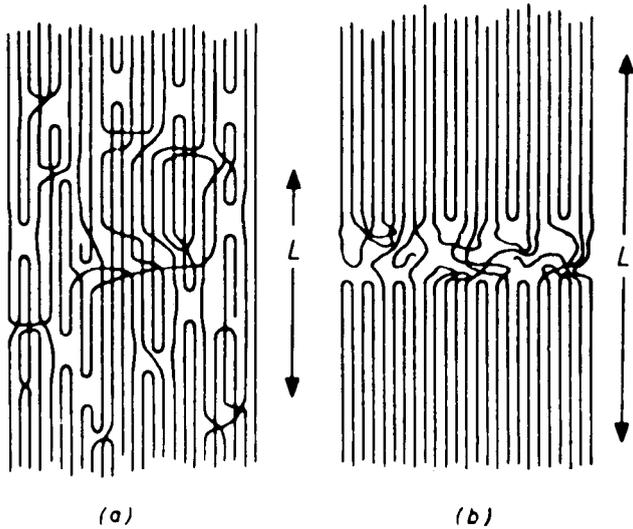


Abb. 6: Faltungskristallit; schematisch

bei der den kristallinen Bereichen sehr summarisch amorphe Bereiche gegenüber gestellt werden. Die Abbildung 7 zeigt, wie solche amorphe Bereiche im Detail aufgebaut sein können. Eine weitere Auffassung ist die von Hosemann⁵, der die Struktur der Zellulose mit seiner Theorie des Parakristalls beschreibt. Am einfachsten und verbreitetsten ist jedoch die Näherung als Zweiphasenstruktur, von der wir auch in dieser Arbeit Gebrauch machen wollen.

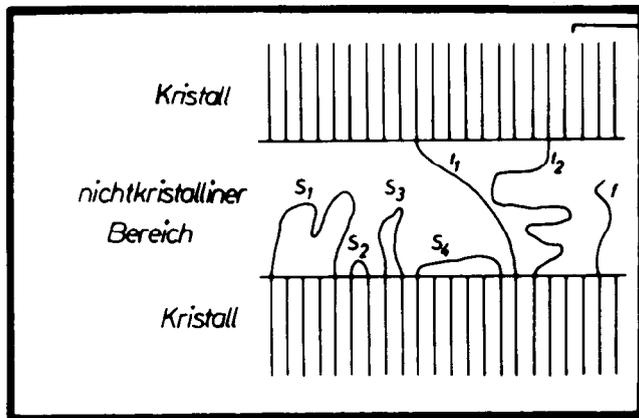


Abb. 7: Die amorphen Bereiche im Detail; schematisch

4. Kristallinitätsbestimmung

Geht man von der Zweiphasenstrukturannäherung aus, so ist es möglich, mit Hilfe einer Meßmethode (vorzugsweise der Röntgenstreuung) die Kristallinität α als den Massenanteil der kristallinen Bereiche anzugeben (Kristallinitätsgrad). Häufig gibt man die Kristallinität in Prozent an und spricht dann vom Kristallinitätsindex KI (somit $KI=100\alpha$). Die röntgenographische Untersuchung der kristallinen Anteile hat ergeben, daß die Zellulose in mehreren Modifikationen kristallisieren kann. Für unsere Betrachtungen sind nur die Modifikationen Zellulose I (native Zellulose) sowie Zellulose II (regenerierte Zellulose) von Bedeu-

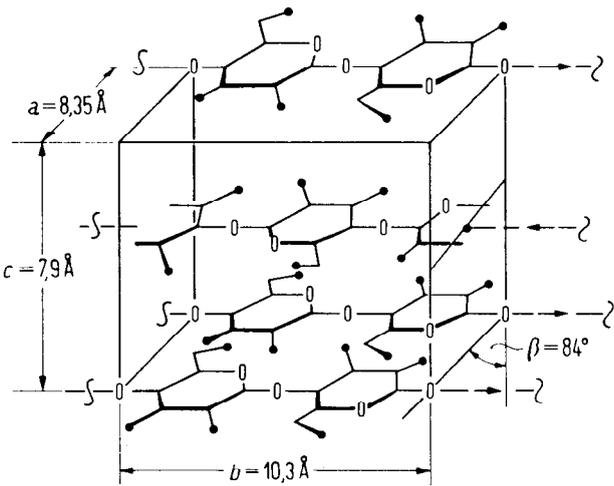


Abb. 8: Gitterzelle der Zellulose I

tung. Ihre Röntgendiagramme sind bekannt, und es besteht eine weitgehende Einigkeit, wie die diesen Modifikationen zugrundeliegenden Gitterzellen aufgebaut sind. Die Abbildung 8 zeigt die schematische Darstellung einer Gitterzelle der Zellulose I, wobei an der oberen, vorderen Kante der Deutlichkeit halber eine Kette weggelassen ist. Die Abbildung 9 zeigt einen Querschnitt durch die Gitterzelle der Zellulose I und der Zellulose II zusammen mit einer schematischen Darstellung ihres Röntgendiagramms und der Bezeichnung der wichtigsten Netzebenen sowie der

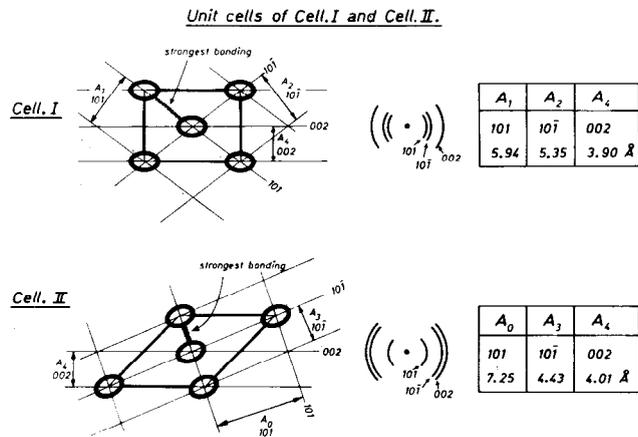


Abb. 9: Querschnitt durch die Gitterzellen der Zellulose I und der Zellulose II sowie die dazugehörigen Röntgendiagramme und Netzebenenabstände (schem.)

Netzebenenabstände. Die Querschnitte sind senkrecht zur Faserachse, die Zelluloseketten laufen also senkrecht zur Bildebene. Die Abbildung 10 zeigt ein Röntgendiagramm einer sehr stark kristallinen Zellulose (mikrokristalline Zellulose Avicel mit einem Kristallinitätsgrad von 0,80), und die Abbildung 11 zeigt das Diagramm einer mikrokristallinen Zellulose mit einem noch höheren Kristallinitätsgrad von 0,94. Aus diesem Diagramm sieht man bereits, wie man eine Maßzahl für die Kristallinität ermitteln kann. Man errechnet das Verhältnis der Flächen unter den scharfen

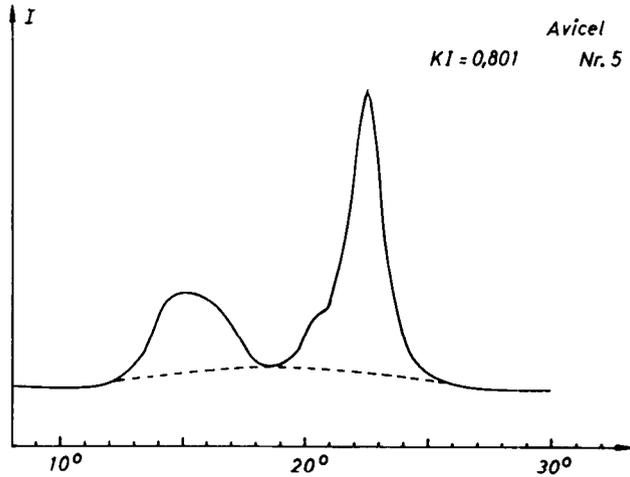


Abb. 10: Diffraktogramm einer mikrokristallinen Zellulose (Avicel)

Reflexen zur Gesamtfläche, wobei die Abtrennung des Untergrundes (gestrichelte Linie in den Abbildungen) naturgemäß etwas von der Willkür des Experimentators abhängt. Jedoch hat sich gezeigt, daß in den verschiedensten Laboratorien dennoch relativ gut übereinstimmende Werte für die Kristallinitätsgrade erhalten werden. Man definiert also somit den Kristallinitätsgrad α durch die Formel:

$$\alpha = \frac{F_c}{F_c + F_a}$$

F_c — Fläche der scharfen Reflexe
 F_a — Fläche des amorphen Untergrundes

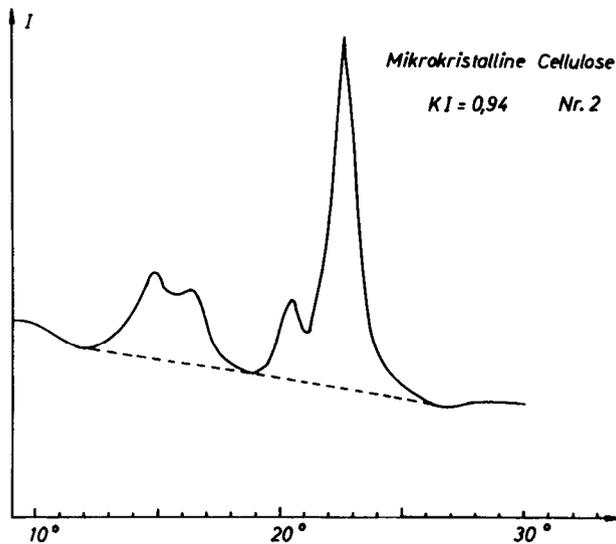


Abb. 11: Diffraktogramm einer mikrokristallinen Zellulose

Wichtig ist hierbei, daß die Röntgendiagramme sich über den gesamten Bereich der A_1 bis A_4 - bzw. A_3 bis A_4 -Reflexe erstrecken. Die Intensitätsmessung erfolgt entweder direkt in einem Goniometer oder durch Photometrierung der photographischen Aufnahmen. Die Abbildung 12 zeigt mehrere Röntgendiagramme von

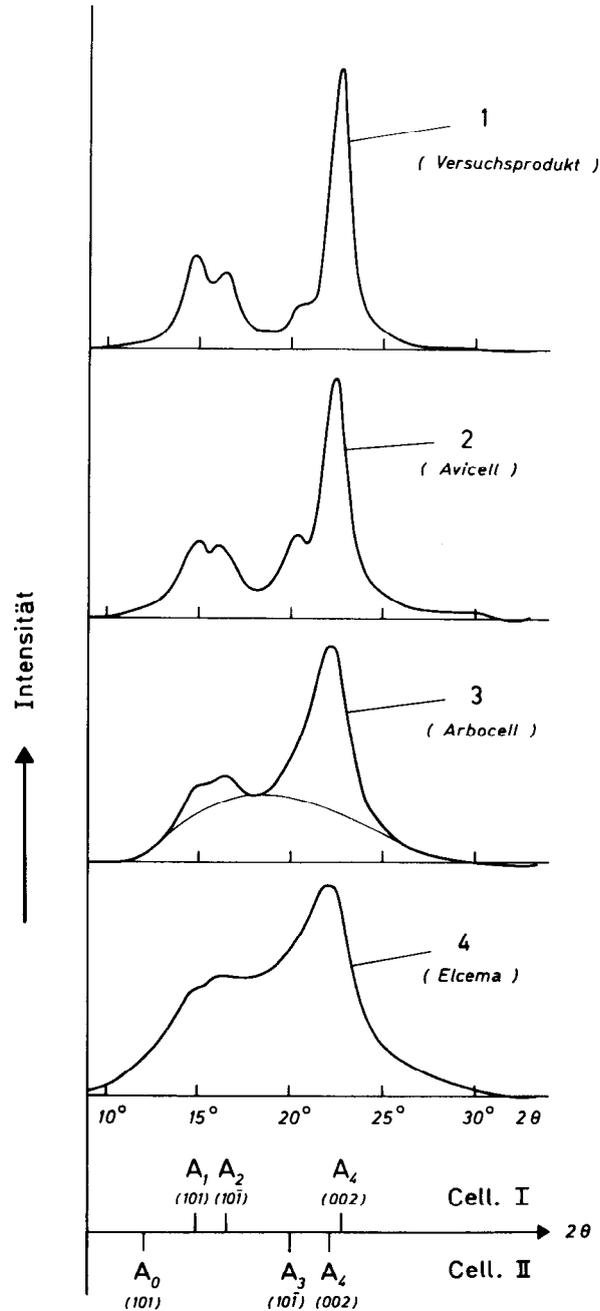


Abb. 12: Diffraktogramm von mikrokristallinen und mikrofeinen Zellulosen

mikrokristallinen Zellulosen mit sehr hohem Kristallinitätsgrad, wie sie durch Hydrolyse erhalten werden. Das unterste Bild der Abbildung 12 zeigt im Gegensatz dazu das Röntgendiagramm einer mikrofeinen Zellulose, die nicht durch Hydrolyse, sondern durch mechanische Mahlung erhalten wurde. Man sieht deutlich die wesentlich geringere Kristallinität; auf einen sehr ausgeprägten amorphen Untergrund ist eine relativ schwache kristalline Interferenz aufgesetzt. Hier ist auch die Festlegung der Grenzlinie kristallin/amorph sehr unsicher.

5. Gitteraufweitungsreaktionen

Alle diese Dinge sind schon seit langem bekannt. Nun hat sich ebenfalls schon vor vielen Jahren ergeben,

Compound	Reaction	101-Distance [Å]	Lattice
Cellulose I (native cellulose)	Growth	6,0	
Cellulose II (regenerated cellulose)	Mercerization	7,4	
Sodiumcellulose I (NaCell I)	Alkalisierung	12,2	
Cellulose - xanthate	Xanthation	17,8	
Diethylacetamido - Cellulosexanthate	Thioetherifi- cation	18,5	

Abb. 13: Verschiedene Gitteraufweitungsreaktionen; schematisch

daß bei bestimmten Reaktionen die A_0 -Reflexe zu kleineren Winkeln verschoben werden. Das bedeutet, daß es in der entsprechenden Richtung zu einer Gitteraufweitung kommt. Solche Gitteraufweitungsreaktionen wurden für Zellulose schon vor vielen Jahren nachgewiesen⁶; die Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung aus einer älteren Arbeit. Wir können also festhalten, daß für Zellulose sogenannte Netzebenenreaktionen möglich sind, die unter Gitteraufweitung verlaufen und bei denen die Netzebenen selbst als Reaktionseinheiten fungieren. Dabei wird der Netzebenenabstand d_{101} aufgeweitet, da er die schwächsten Bindungen enthält. Solche Reaktionen sind neuerdings wieder bei Zelluloseäthern untersucht worden; wir selbst haben gefunden, daß bei Carboxymethylzellulose für einen Substitutionsgrad $s=0,6$ der Netzebenenabstand d_{101} auf 11 Å aufgeweitet wurde.

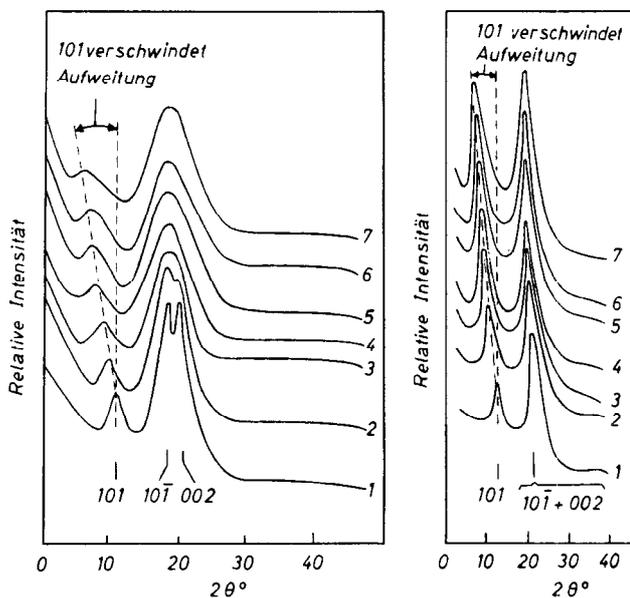


Abb. 14: Die Gitteraufweitung bei Zelluloseäthern (nach Wasilew)

Wasilew⁷ hat diese Gitteraufweitung bei der Verätherung sehr ausführlich untersucht. Die Abbildung 14 zeigt seine Ergebnisse. Man sieht deutlich, wie mit zunehmender Verätherung der Netzebenenabstand größer wird. Wasilew konnte für Carboxymethylzellulose zwischen Gitteraufweitung und Substitutionsgrad sogar einen quantitativen Zusammenhang feststellen, der lautet:

$$d_{101} = a \cdot e^{b \cdot s} + c$$

d_{101} — Gitteraufweitung

s — Substitutionsgrad

a, b, c — stoffspezifische Konstanten

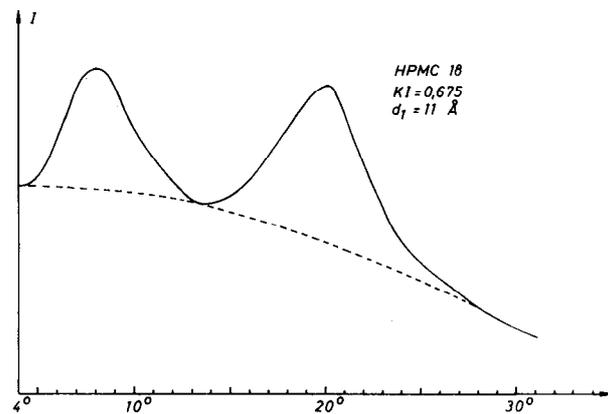


Abb. 15: Gitteraufweitung bei einem Zelluloseäther

Die Verätherung verläuft jedoch nicht immer als eine Netzebenenreaktion. Die Abbildung 15 zeigt eine Verätherungsreaktion, die unter definierter Gitteraufweitung verlief. Hier bleibt die dreidimensionale Kristallinität noch vollständig erhalten, und der Reaktionspartner schiebt sich zwischen die aufgeweiteten 101-Netzebenen ein. Die Abbildung 16 dagegen zeigt eine Verätherungsreaktion, bei der die 101-Interferenz vollkommen verschwunden ist; in dieser Richtung existiert also keine Kristallinität mehr, und wir haben es daher mit zweidimensionalen Kristalliten zu tun, die aus den Zelluloseketten bestehen, die entlang den

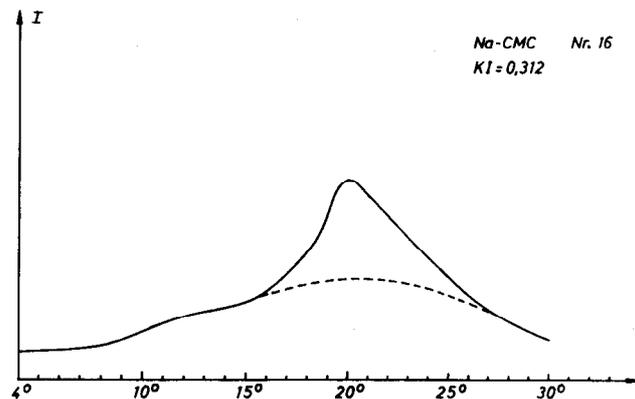


Abb. 16: Reaktionen unter Verschwinden der 101-Interferenz (Ausbildung zweidimensionaler „Heizkörper“)

101-Netzebenen (Richtung der stärksten zwischenmolekularen Bindung) noch in kristalliner Ordnung zusammengehalten sind. Diese zweidimensionalen Kristallite wurden als *Heizkörpermodell* bezeichnet. Wir können also feststellen, daß bei bestimmter Reaktionsführung zweidimensionale Kristallite gebildet werden, bei denen der 101-Reflex völlig verschwunden ist; 101 und 002 sind dann meist zu einem einzigen Reflex zusammengesmolzen. Solche zweidimensionale Kristallite bilden sich nicht nur bei bestimmten Reaktionen, sondern auch bei langsamer Ausfällung oder unvollständiger Lösung. So konnten z. B. in sehr reifer Viskose die den zweidimensionalen Kristalliten entsprechenden Interferenzen nachgewiesen werden und ebenso in Mikrogelteilchen, die aus Lösungen von Zellulosederivaten isoliert wurden⁸. Freilich sind die Röntgendiagramme dieser zweidimensionalen Kristallite meistens nicht sehr scharf, so daß z. B. eine Unterscheidung zwischen Zellulose I und Zellulose II hier oft nicht mehr möglich ist.

6. Neufassung des Begriffs „Kristallinität“

Diese Ergebnisse lassen nun allerdings die übliche Kristallinitätsbestimmung in einem neuen Licht erscheinen. Die oben angegebene Formel stellt nämlich nur eine Bruttokristallinität dar; für eine genauere Charakterisierung müßte man die Kristallinität eigentlich für jeden Reflex separat angeben. Es ist leicht einzusehen, daß ein bestimmter mittlerer Kristallinitätsgrad entweder durch gute Ausbildung von 101 und 002 bei praktisch verschwundenem 101 realisiert werden kann oder aber durch eine gleichmäßige mittlere Ausbildung aller drei Reflexe. Wir schlagen daher vor, den totalen Kristallinitätsgrad als Summe von drei Einzelkristallinitäten anzugeben und schreiben daher:

Zellulose I: $\alpha = \alpha(101) + \alpha(101) + \alpha(002)$

Zellulose II: $\alpha = \alpha(101) + \alpha(101) + \alpha(002)$

Damit können wir die individuellen Kristallinitäten für den Reflex *i* nach folgender Formel berechnen:

$$\alpha_i = \frac{F_i}{\sum F_i + F_a}$$

F_i — Fläche des *i*-ten Reflexes

Selbstverständlich ist es dann sehr leicht, die totale Kristallinität als Summe der einzelnen individuellen Kristallinitäten anzugeben nach der Formel:

$$\alpha = \sum \alpha_i = \frac{\sum F_i}{\sum F_i + F_a}$$

Da nun die 101-Abstände den Kanten, die 101- und 002-Abstände dagegen den Ebenen der Kristallite entsprechen, ergibt sich auf diese Weise eine neue Möglichkeit, die seitliche Ordnung (lateral-order) genauer zu definieren. Man könnte sie z. B. als ein Verhältnis definieren:

$$\frac{\alpha(101)}{\alpha \text{ total}} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha(101)}{\alpha(101) + \alpha(002)}$$

Diese laterale Ordnung wäre natürlich unabhängig von der Gitteraufweitung. Wenn der 101-Reflex verringert wird, so sinkt auch die Maßzahl für die laterale Ordnung und wird Null, wenn 101 verschwunden ist, d. h., wenn wir nur noch eine zweidimensionale

Ordnung vorliegen haben (zweidimensionale Kristallite). Es bleibt aber dann trotz verschwindender 101-Kristallinität immer noch eine Gesamtkristallinität übrig. Erst wenn die Gesamtkristallinität Null wird, kann man von amorpher Zellulose sprechen. Es wäre sehr wünschenswert, systematische und genaue Untersuchungen der Kristallinität von Zellulose bzw. ihrer Änderung bei verschiedenen Reaktionen unter diesen Aspekten durchzuführen

Natürlich gibt es in der Literatur noch weitere Methoden zur röntgenographischen Kristallinitätsbestimmung, auf die aber hier nur hingewiesen werden soll⁹.

7. Kristallitdimensionen und Hohlraumsystem

Über Form und Größe der Kristallite liegen ebenfalls schon zahlreiche Informationen vor; man nimmt an, daß sie bändchenförmig sind. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und anderer Methoden wurden folgende mittlere Abmessungen erhalten¹⁰:

Zellulose I: 600 x 100 x 30 Å

Zellulose II: 300 x 100 x 30 Å

Elektronenmikroskopische Untersuchungen führen zu etwa den gleichen Dimensionen; auch neuere Messungen von Hoseman¹¹, die nach seiner Theorie des Parakristalls ausgewertet wurden, weichen von diesen Größenordnungen nicht ab. Die Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt überdies noch weitere Aussagen: Die Intensität der Streuung hängt von der Elektronendichtedifferenz ab, die man deswegen auch als Maß für die Streukraft bezeichnet. Die Theorie der dichten Systeme¹² erlaubt Maßzahlen für die laterale Ordnung, für

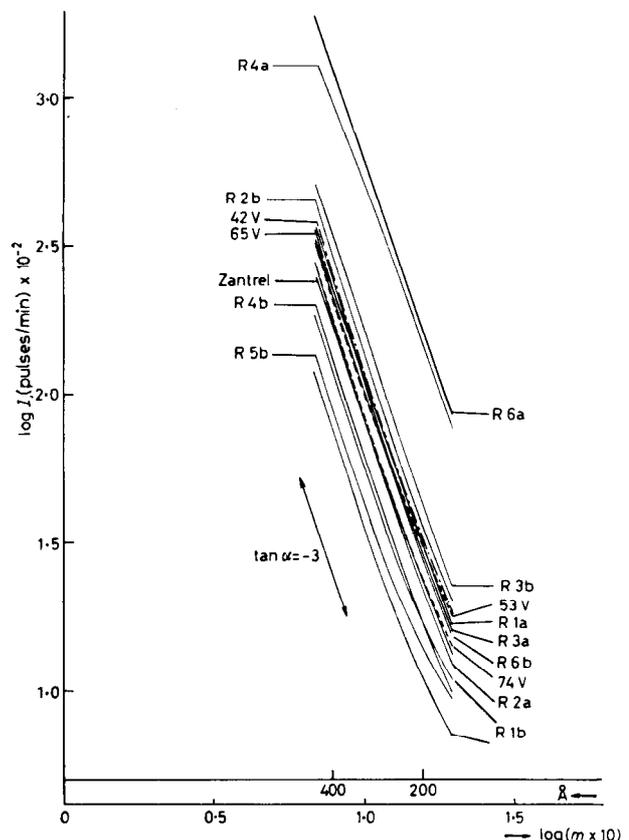


Abb. 17: Streukraft bei verschiedenen Zelluloseregeneratfasern (nach Kratky)

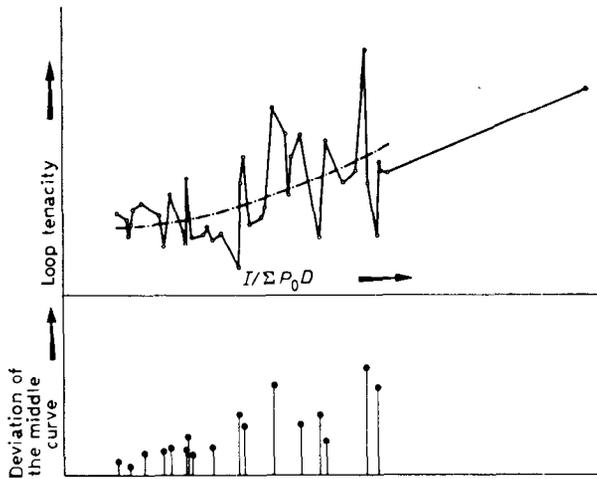


Abb. 18: Zusammenhang zwischen Hohlraumssystem und Schlingenfestigkeit bei Zelluloseregeneratfasern (Auf der Abszisse ist eine Größe aufgetragen, die dem Hohlraumssystem proportional ist; nach Kratky)

die Kristallitdimensionen, für die Bildung von verschmolzenen Kristallitenclustern, für die innere Oberfläche und für das kolloidale Hohlraumssystem zu gewinnen. Aus dem Auslauf der Kleinwinkelstreu曲ven erhält man eine Maßzahl für die Streukraft. Ausführliche Untersuchungen von Kratky¹³ an industriellen Regeneratfasern zeigten, daß ein kolloidales Hohlraumssystem von 0,04 bis 7% vorliegt. Wie die Abbildung 17 zeigt, unterscheiden sich verschiedene Fasern sehr deutlich in ihrer Streukraft. Die Abbildung 18 zeigt, daß die Schlingenfestigkeit dieser Fasern eine deutliche Abhängigkeit vom Hohlraumssystem zeigt. Daraus folgt, daß ein Hohlraumssystem für eine gute Schlingenfestigkeit notwendig ist; es wirkt gewissermaßen als Raumreserve bei komplizierten mechanischen Beanspruchungen. Allerdings garantiert ein Hohlraumssystem noch keine gute Faser; es ist offenbar nur eine Voraussetzung dafür. Weiters muß darauf hingewiesen werden, daß neben dem kolloidalen Hohlraumssystem noch größere Hohlräume vorhanden sind, die eine Art Kanalsystem in der Faserstruktur darstellen, das für Reaktivität, Akzessibilität und für das Färbeverhalten von großer Bedeutung ist. Dieses Kanalsystem kann durch Quellung geöffnet werden, durch Entquellung kann es kollabieren und vor allem durch Trocknen so stark reduziert werden, daß Akzessibilität und Reaktivität enorm sinken (Verhornung).

8. Kristallitlänge und Langperioden

Aus der Halbwertsbreite der Röntgenweitwinkelinterferenzen können Maßzahlen für die Kristallitbreite erhalten werden. Die Kristallitlänge kann direkt durch die scharfen Röntgenkleinwinkelreflexe am Meridian gemessen werden, die Langperioden entsprechen. Solche Langperioden hatten Hess und Kiessig¹⁴ bei synthetischen Polymeren schon vor längerer Zeit entdeckt, später hatte sie dann Kiessig¹⁵ auch bei regenerierter Zellulose nachgewiesen, allerdings nur nach starker Hydrolyse, die die Fasern so spröde macht, daß sie keine textile Festigkeit mehr besitzen. Auch elektronenmikroskopische Untersu-

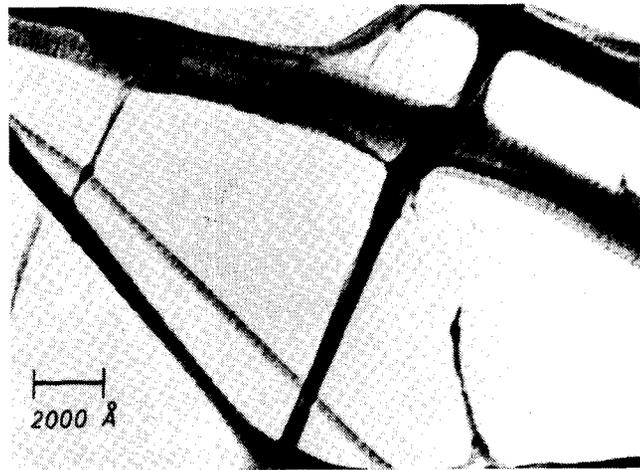


Abb. 19: Fortisanfasern (nach Jodadsorption) im Elektronenmikroskop mit Ausbildung der Langperioden

chungen zeigten diese Periodizität nach Jodadsorption¹⁶. Diese älteren Arbeiten konnten lange Zeit nicht reproduziert werden; erst nach längeren Versuchen ist es uns gelungen, sie nachzuvollziehen¹⁷. Die Abbildung 19 zeigt unsere Resultate mit dem Elektronenmikroskop; man sieht deutlich die Periodizitäten in den hier untersuchten Fortisanfasern. Auch die Rönt-

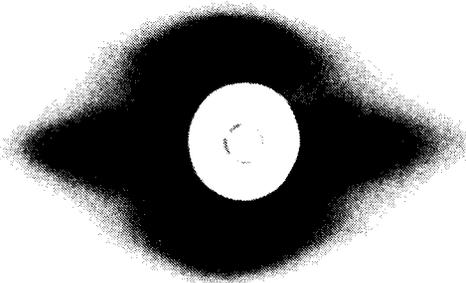


Abb. 20: Röntgendiagramm mit Langperioden bei Fortisan

genkleinwinkelinterferenzen werden durch eine Hydrolyse sehr deutlich. Die Abbildung 20 zeigt das Ergebnis bei Fortisan (Hydrolyse mit 2n HCl, bei 100°C, 10 min), die Abbildung 21 für eine Regeneratfaser RT 700 (Hydrolyse mit Wasser bei 200°C, 10 min) und

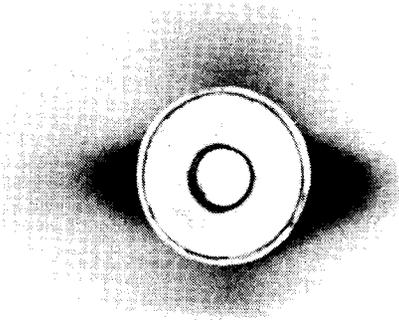


Abb. 21: Röntgendiagramm mit Langperioden der Regeneratfaser RT 700

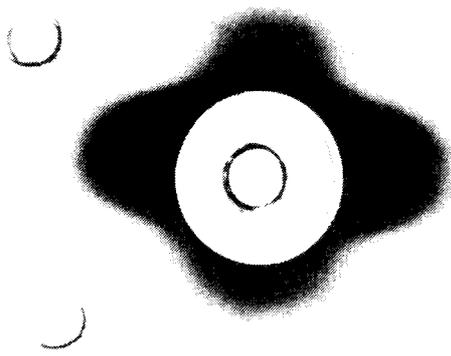


Abb. 22: Röntgendiagramm mit Langperiode der Regeneratfaser RT 300

die Abbildung 22 für eine Regeneratfaser RT 300 (Hydrolyse mit Wasser bei 200°C, 10 min). Die unbehandelten Fasern zeigen keine Kleinwinkelreflexe. Wir nehmen daher an, daß die Hydrolyse amorphe Anteile entfernt, wodurch die Elektronendichtedifferenz erhöht wird und die Langperioden in Erscheinung treten. Man findet Langperioden im Bereich von 140 bis 200 Å; die Hydrolyse ist dabei so weit fortgeschritten, daß der Polymerisationsgrad nur noch 50 - 200 beträgt. Je länger die Hydrolyse dauert, desto kürzer werden die Langperioden. Etwa 0,02 % des Zellulosematerials geht bei der Hydrolyse verloren.

Es soll auch erwähnt werden, daß an Fortisan nach dem Deuteriumaustausch in den amorphen Bereichen eine Langperiode von 165 Å mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung gefunden wurde¹⁸.

Im Elektronenmikroskop kann man die etwa 200 Å große Periode ebenfalls deutlich sehen. Allerdings sieht man im Elektronenmikroskop auch eine 600 Å-Periode; diese wurde röntgenographisch trotz mancher Versuche nie gefunden, auch wenn die Auflösung der Kamera genügend groß war. Jedenfalls erscheint uns wichtig, daß im Röntgendiagramm die Langperioden erst dann auftauchen, wenn die Faser praktisch zerstört ist. Die Tabelle 1 zeigt schließlich noch eine Zusammenstellung der Langperioden und andere Daten für vier verschiedene Regeneratfasern.

Eine noch stärkere Hydrolyse führt schließlich zu der bereits erwähnten mikrokristallinen Zellulose. Diese

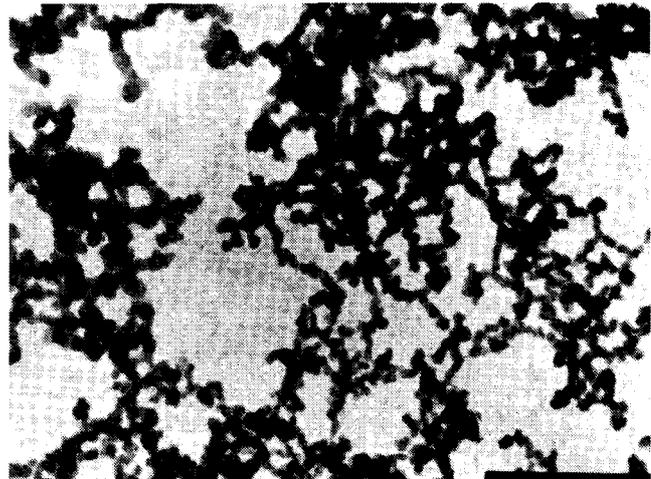


Abb. 23: Mikrokristalline Zellulose (hydrolysiertes Fortisan) im Elektronenmikroskop

hat durch die Entfernung der amorphen Anteile (und möglicherweise Nachkristallisation) eine außerordentlich hohe Kristallinität (bis zu 0,9); der Polymerisationsgrad sinkt auf 150 - 200 ab, was einer Länge von 700 - 900 Å entspricht. Wenn wir davon ausgehen, daß die Langperiode bei der regenerierten Zellulose der Länge des Kristallites entspricht, so wären also in der mikrokristallinen Zellulose etwa drei Kristallite gewissermaßen in der Längsrichtung aufgefädelt. Die Abbildung 23 zeigt schließlich eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen mikrokristallinen Zellulose, wie sie durch Hydrolyse aus Fortisanfasern erhalten wurde. Erstaunlicherweise erscheinen die Partikeln isotrop mit einer Kantenlänge von 160 - 200 Å. Diese Kantenlänge entspricht sehr gut den röntgenographisch gefundenen Langperioden, die Isotropie der Teilchen ist jedoch nicht ganz verständlich, da die seitlichen Dimensionen der Kristallite wesentlich geringer sein sollten.

Tabelle 1: Langperioden und andere charakteristische Daten für verschiedene Regeneratfasern

Faserart	Behandlung 2nHCl 100°C	Periode D [Å]	Intensität (geschätzt)	Polymerisations- grad P
Fortisan	10 min	140	7	52
Hochmodul	10 min	175	3	204
Stapel	10 min	154	1	210
Reyon	10 min	154	5	186

Intensitätsskala (willkürlich): 1 (tiefste) — 7 (höchste)

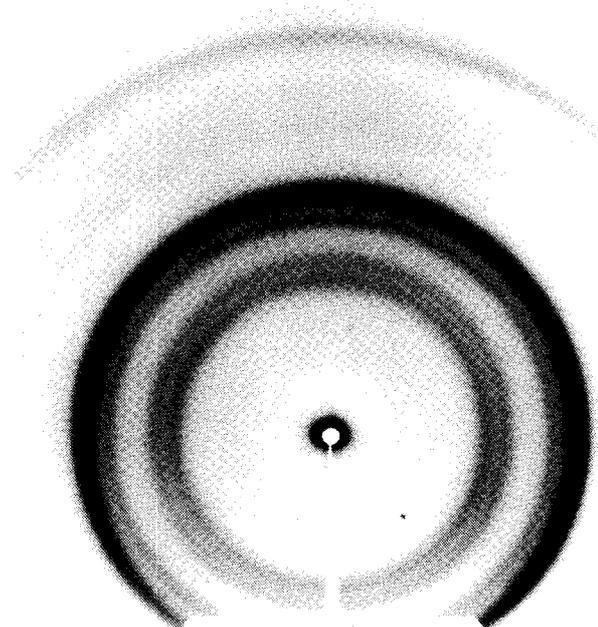


Abb. 24: Röntgendiagramm einer Baumwolle (unbehandelt)

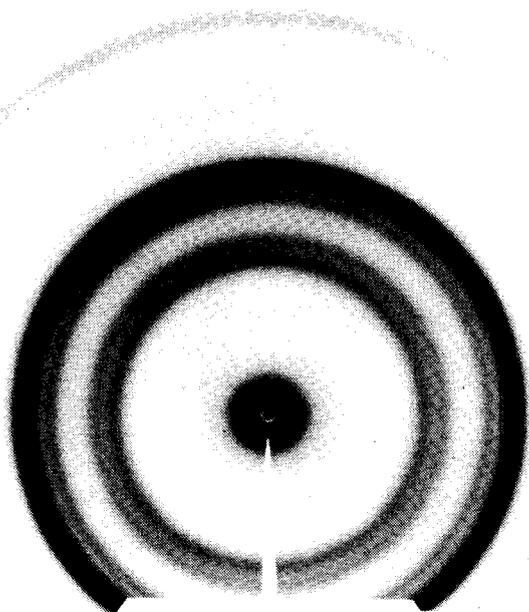


Abb. 25: Röntgendiagramm einer Baumwolle nach der Hydrolyse

Wir haben auch versucht, Langperioden bei Baumwolle nachzuweisen. Trotz wesentlich stärkerer Hydrolyse hatten wir jedoch keinen Erfolg. Die Hydrolyse verstärkt zwar die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung enorm, Kleinwinkelinterferenzen wurden jedoch bisher nicht gefunden. Die Abbildung 24 zeigt das Weitwinkeldiagramm einer unbehandelten Baumwolle; man sieht, daß auch die diffuse Kleinwinkelstreuung deutlich ausgeprägt ist. Die Abbildung 25 zeigt dieselbe Faser nach 6,5-stündiger Hydrolyse bei 110°C mit 2n HCl. Die diffuse Kleinwinkelstreuung ist wesentlich verstärkt (höhere Intensität und verbreitert), was wegen der Reziprozität der Streuung auf eine Verkleinerung der streuenden Partikeln hindeutet. Von scharfen Interferenzen jedoch ist keine Spur. Die Abbildung 26 zeigt die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung einer orientierten Baumwollfaser nach derselben Hydrolysenbehandlung; auch hier sieht man keinerlei Interferenzen. Möglicherweise ist das darauf zurückzuführen, daß infolge der gekreuzten Spiralstruktur der Baumwollfaser die einzelnen Interferenzen wegen ungenügender Auflösung verschmiert sind. Wie die Abbildung 27 zeigt, sollten gekreuzte Fibrillen ein Vierpunktdiagramm ergeben; wenn die vier Interferenzen breit und unscharf sind, könnten sie sehr

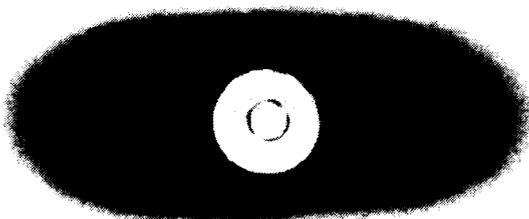


Abb. 26: Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung einer orientierten Baumwolle nach der Hydrolyse

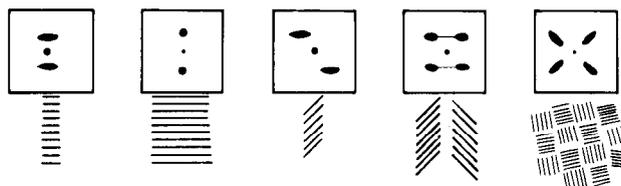


Abb. 27: Schema der Ausbildung von Langperioden in Abhängigkeit von der Textur der Kristallite

wohl zu der diffusen Streuung zusammenfließen, wie wir sie gefunden haben. Wir wollen jedoch diese Frage weiter untersuchen und unsere Messungen auch auf andere natürliche Fasern wie Ramie und Hanf ausdehnen. Wir glauben also, daß als Folge der Wachstumsstruktur der Baumwolle es wesentlich schwerer sein wird, hier die Langperioden nachzuweisen. Da überdies die Kristallite der nativierten Zellulose länger sein dürften als die der regenerierten, werden die Interferenzen bei noch kleineren Winkeln liegen, so daß man zu deren Nachweis auch noch Kameras mit erhöhter Auflösung benötigt.

Eine wohlbekannte und gut untersuchte Tatsache ist die Orientierung der Kristallite, die in starkem Maße die textilen Eigenschaften und auch die Reaktivität und Akzessibilität bestimmt. Da darüber bereits sehr viel publiziert worden ist¹⁹ und in der letzten Zeit keine neueren Ergebnisse gewonnen wurden, wollen wir es hier mit diesem Hinweis bewenden lassen.

9. Schlußbetrachtung

Wir können also zusammenfassen, daß die übermolekulare Struktur der Zellulose folgende Eigenschaften sehr stark beeinflusst:

- die Reaktivität der Zellulose,
- die Akzessibilität der Zellulose für Chemikalien,
- die Akzessibilität der Zellulose für Mikroorganismen und
- die textilen Eigenschaften (besonders bei regenerierten Fasern)

Wir können diese Ausführungen jedoch nicht schließen, ohne darauf hinzuweisen, daß Zellulose viel mehr ist als ein wohlfeiler Rohstoff für Papier und regenerierte Textilfasern. Zellulose stellt ein Rohmaterial dar, das im Gegensatz zu vielen anderen Rohmaterialien nicht erschöpft werden kann, da es auf unserer Erde immer wieder nachwächst²⁰. Ein Baum erzeugt pro Tag 13,7 g Zellulose; das ist an sich eine kleine Menge, aber wenn man die Makromoleküle dieser Masse der Länge nach aneinander hängt, so erhält man eine Kette von $2,62 \cdot 10^{10}$ km Länge; das entspricht 175mal dem Abstand von der Erde zur Sonne! Wir sehen also, daß die Produktionskapazität unserer Pflanzenwelt sehr groß ist und die Erschöpfung dieses wichtigen Rohstoffes mit Erfolg verhindert kann. Auf der anderen Seite ist Zellulose ein ungemein vielseitiger Rohstoff²¹; dies gilt natürlich ebenso für andere Stoffe der Pflanzenwelt, wie z. B. Holz, den Verbundstoff aus Zellulose und Lignin. Auch andere native Kohlenhydrate, vor allem Stärke, spielen eine wichtige Rolle. Es erscheint ohne weiteres möglich zu sein, eine Chemietechnologie auf diesen natürlichen Roh-

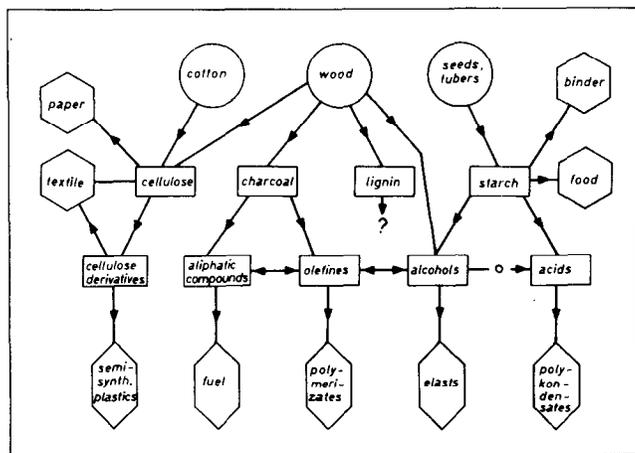


Abb 28: Chemietechnologie auf der Basis von Kohlenhydraten und Holz (nach Gruber)

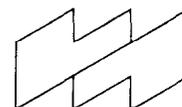
stoffen aufzubauen²², wie dies schematisch in der Abbildung 28 dargestellt ist. Freilich ist heute die Großchemie auf der Basis von Erdöl und Kohle noch übermächtig, diese Rohstoffe gehen jedoch ihrer Erschöpfung entgegen, und dann wird man sich wohl oder übel der Zellulose erinnern müssen²³. Das sollte für uns ein Grund sein, die Zellulosechemie weiterhin als ein wichtiges Gebiet zu betrachten und ihre weitere Entwicklung und Erforschung auf keinen Fall zu vernachlässigen. Es kann nämlich leicht sein, daß die Wissenschaft der Zellulose und des Holzes uns jene Erkenntnisse liefern wird, mit denen wir die schwierigen Probleme der Zukunft meistern werden können.

Literatur:

- 1) E. Treiber: Die Chemie der Pflanzenzellwand; Springer 1957
E. Gruber, Th. Krause und J. Schurz: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie; 4. Aufl.; Verlag Chemie 1975, Band 9, Seite 184
- 2) M. Nowak, E. Gruber und J. Schurz; Das Papier **28**, 273 (1974)
M. Marx-Figini, J. Polym. Sci. c **28**, 57 (1969)
- 3) M. Nowak, E. Gruber und J. Schurz; Protoplasma **88**, 255 (1976)
- 4) S. C. Müller, R. M. Brown und T. K. Scott; Science **194**, 949 (1976)
- 5) R. Hosemann; Progr. Coll. Polym. Sci. **60**, 213 (1976); Umschau **72**, 749 (1972)
- 6) J. Schurz; Phytol **5**, 53 (1955); Das Papier **10**, 402 (1956)
- 7) B. W. Wasilew, G. I. Bleiwas, M. W. Prokofewa und O. G. Tavakanow; Cell. Chem. Technol. **7**, 293 (1973)
- 8) E. Treiber, H. Koren, W. Felbinger und W. Lang; Monatsh. Chem. **83**, 259 (1952);
J. Schurz; Das Papier **14**, 518 (1960);
J. Schurz und E. Kienzl; Monatsh. Chem. **88**, 1017 (1957)
- 9) H. Krässig; Das Papier **23**, 881 (1969); Lenzinger Ber. **39**, 1 (1975)
- 10) O. Kratky und H. Sembach; Angew. Chemie **67**, 603 (1955)
E. Treiber: Die Chemie der Pflanzenzellwand; Springer 1957
- 11) J. Haase, R. Hosemann und B. Renwanz; Coll. & Polym. Sci. **252**, 199, 712 (1974); Cell. Chem. Technol. **9**, 513 (1975)
- 12) O. Kratky; Pure and Applied Chem. **12**, 483 (1966)
- 13) O. Kratky; Lenzinger Ber. **33**, 1 (1972)
- 14) K. Hess und H. Kiessig; Naturwiss. **31**, 171 (1943)
- 15) H. Kiessig; Koll. Z. **152**, 62 (1957); Das Papier **12**, 117 (1958)
- 16) K. Hess und H. Mahl; Naturwiss. **41**, 86 (1954)
- 17) J. Schurz und K. John; Cell. Chem. Technol. **9**, 493 (1975);
J. Schurz; Lenzinger Ber. **36**, 90 (1974)
- 18) E. W. Fischer; Jahresber. 1976 des SFB **41**, Seite 151
- 19) F. H. Hermas: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers; Elsevier 1949;
W. Kast; Forsch. Ber. Nordrhein-Westfalen Nr. **35** (1953), Nr. **261** (1956)
- 20) W. Sandermann; Holz Roh-Werkst. **31**, 11 (1973)
- 21) E. Gruber; Naturwiss. Rundsch. **26**, 523 (1973)
- 22) E. Gruber; Das Papier **28**, 59, 277 (1974); **30**, 533 (1976)
- 23) J. Schurz; Wochenbl. Papierfabr. **105**, 645 (1977);
J. Schurz; XVII EUCIPA-Conf. Wien 1977, Seite 87;
J. Schurz; T. K. Ghose, Symposiumbericht New Delhi: Bioconversion of Cellulosic Substances into Energy, Chemicals and Microbial Protein, New Delhi 1978, Seite 37

VOEST-ALPINE MONTAGE Ges.m.b.H., vorm. G. Rumpel

- ANLAGENMONTAGEN, ALLGEMEINER STAHLBAU,
- INDUSTRIE- UND DRUCKROHRLEITUNGEN,
- APPARATE UND BEHÄLTER, SPRINKLERANLAGEN, WASSERREINIGUNG



4020 Linz, Hatschekstr. 1

4600 Wels, Dieselstr. 2

1015 Wien, Seilerstätte 16

Untersuchungen an verdünnten Lösungen von Faserpolymeren

Prof. Dott. Giovanni Prati
Stazione Sperimentale per la Cellulosa, Carta e Fibre
Tessili Vegetali ed Artificiali, Milano

Dieser Bericht befaßt sich mit analytischen Untersuchungen, und zwar mit Viskositätsmessungen an Lösungen polymerer Fasermaterialien. Es wurden verschiedene Faserarten, natürliche und regenerierte Zellulosefasern, Proteinfasern und synthetische Fasern untersucht.

This report deals with analytical determinations, especially viscosity measurements, of solutions of polymeric fiber materials. Different kinds of fibers, such as natural and regenerated cellulose fibers, protein fibers and synthetic fibers were examined.

Baumwolle und andere natürliche Zellulosefasern

Die viskosimetrische Messung dient in diesem Fall der Überwachung der textilen Ausrüstungsverfahren, vor allem der Bleiche, um die Einfluß ausübenden Parameter so zu regeln, daß die Abbau- und Depolymerisationserscheinungen beschränkt bleiben und auch, um die gebleichten Erzeugnisse beurteilen und die Ursachen eventueller Fehler feststellen zu können.

Lange Zeit haben wir den in Abbildung 1 schematisch dargestellten Apparat verwendet, d. h. ein Ubbelohde-Viskosimeter, das mit einer kolbenförmigen Erweiterung versehen ist, in welcher die Probe aufgelöst wird. Es wurde in Stickstoffatmosphäre mit 0,5 molarem Kupferäthylendiamin als Lösemittel gearbeitet. Wurde statt bei konstanter Viskosität bei konstanter Konzentration (0,15 "n) gemessen, so haben wir die Korrekturen untersucht, die infolge der kinetischen Energieeinwirkung vorzunehmen sind. Die Korrekturen sind im Fall von Baumwoll- und Flachswaren gering und meistens unbedeutend. Für die Berechnung des Polymerisationsgrades multiplizierten wir den Wert der Grenzviskositätszahl (ausgedrückt in Deziliter pro Gramm) mit dem Koeffizienten 150.

Obwohl eine bedeutende Vereinfachung an dem Apparat und an der Meßmethode vorgenommen werden mußte, erschien die Sappet-Methode, die die Swedish Association of Pulp and Paper Eng. Techn. Com. in ihrem CCA 28:57 für die viskosimetrischen Messungen an Papierzellstoffen und an Zellstoffen für chemische Lösungen vorschlägt, zur Messung unserer hochmolekularen Zellstoffe vielversprechend. Der in Abbildung 2 schematisch darge-

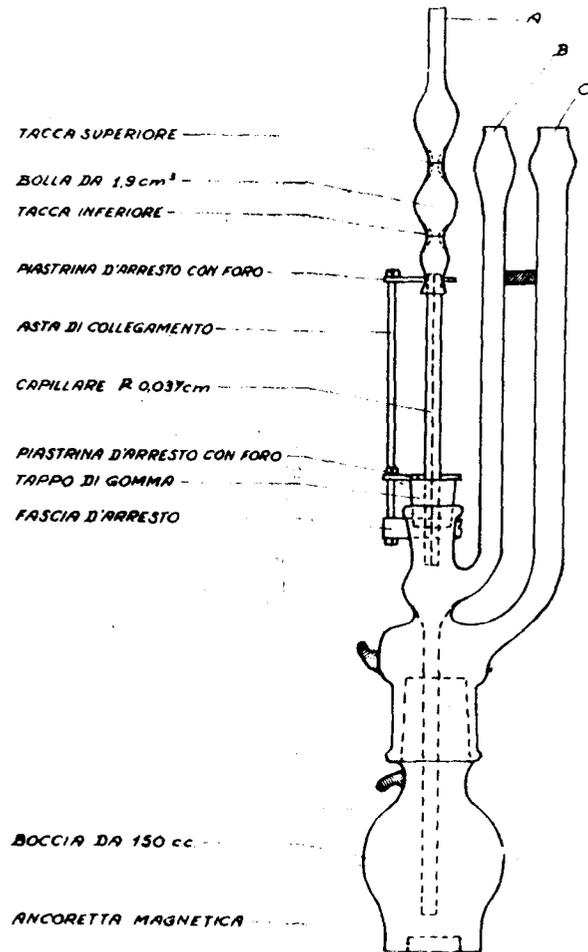


Abb. 1: Spezielles Ubbelohde-Viskosimeter zur Messung hochmolekularer Zellulosen

stellte Apparat ist äußerst einfach: Die Auflösung erfolgt in einem Polyäthylenkolben, einem gewöhnlichen Öler von 50 cm³, den man bei einiger Erfahrung beinahe vollständig unter Ausschließung von Luftblasen füllen kann. Das Viskosimeter arbeitet nach dem Prinzip des suspendierten Meniskus und temperierten Mantels. Die vollständige Auflösung erfolgt

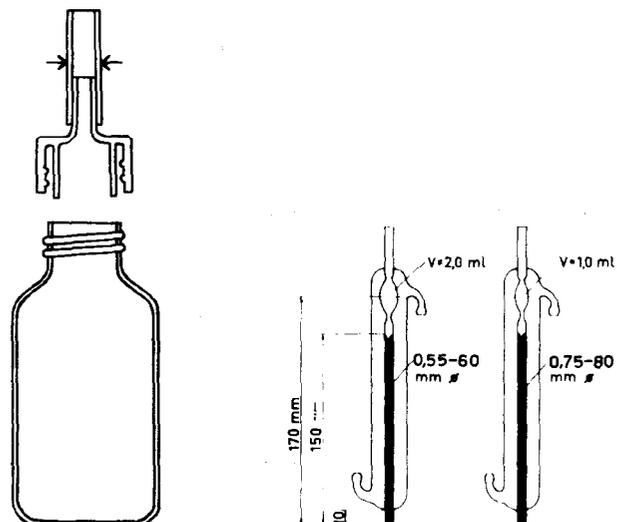


Abb. 2: Viskosimetrie nach der Sappet-Methode

Tab. 1: Anwendung der Sappet-Methode auf die Viskosimetrie von Baumwolle

Auflösungszeit (Stunden)	Baumwolle	
	roh ($\bar{P} = 3550$)	gebleicht ($\bar{P} = 2060$)
1,5	ungelöster Rückstand	2090-2020-2050 Mittelwert 2053 (- 0,4%)
2,5	3425-3395-3405-3410-3340 Mittelwert 3395 (- 4,4%)	2020-2020 Mittelwert 2020 (- 1,9%)
6,0	3445-3345-3445-3345-3370 Mittelwert 3390 (- 4,5%)	2015-2015 Mittelwert 2015 (- 2,2%)
16,0	3385-3410-3375 Mittelwert 3390 (- 4,5%)	2015-2015 Mittelwert 2015 (- 2,2%)

unter Rühren innerhalb von zwei bis drei Stunden: der Kettenabbau beträgt nicht mehr als 5 — 6 % bei Rohbaumwolle und findet solange statt, bis der ganze Luftsauerstoff verbraucht ist, der in der Flüssigkeit des Kolbens enthalten ist (Tab. 1). Nach Vergleichen der nach der Sappet-Methode erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, die mit dem erstgenannten Viskosimeter, das unter Stickstoffatmosphäre mißt, erhalten wurden, die länger als ein Jahr bei allen Analysen und laufenden Prüfungen durchgeführt wurden, entschieden wir uns, diese Methode für alle textilen natürlichen und künstlichen Zellulosen einzuführen.

Die Konzentration wird nach dem ersten Orientierungsversuch so ausgewählt, daß $[\eta]_c = 3$ ($\eta = 11$ cPs): sie liegt ungefähr bei 0,12 — 0,14 % für ungebleichte Baumwolle (60 — 70 mg Material werden in 50 cm³ Cuen gelöst; für die regenerierten Zellulosen liegt der Arbeitsbereich bei 0,75 — 1,5 %, d. h., es werden Proben von 300 — 350 mg verwendet).

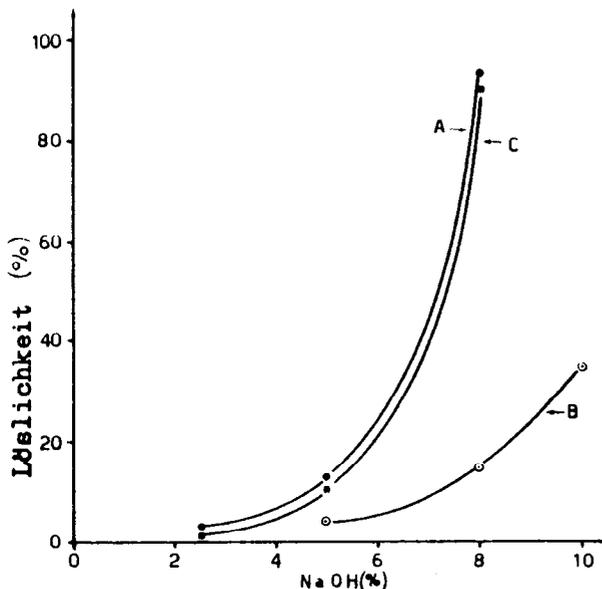


Abb. 3: Löslichkeit ungebleichter Baumwollen in EWNN bei zunehmender NaOH-Konzentration

Die größten Schwierigkeiten bei der Viskosimetrie der Zellulose ergaben sich allerdings nicht bei der Suche nach geeigneten Apparaten oder Methoden, sondern beim Auflösen der Zellulosen, die der molekularen Aufteilung widerstanden; meistens verständlich auf Grund der Vernetzung, manchmal aber auch ohne ei-

Tab. 2: Viskosimetrie von Rohnaturfasern vor und nach der Merzerisierung bzw. Laugierung

Muster	P.	Rückstand in Cuen 0,5 m (%)
Baumwolle	2320	0
	2380	0
	2350	
mercerisiert	1350	30
	1490	26
	1420	
laugiert mit KOH + H ₂ O.	2230	0
	2270	0
	2250	
Ramie	3330	5
	2850	0
	3090	
mercerisiert	2300	20
	2600	18
	2450	
laugiert mit KOH + H ₂ O.	2950	0
	3110	4
	3040	
Flachs	3030	0
	3190	0
	3110	
mercerisiert	3440	30
	2840	14
	3140	
laugiert mit KOH + H ₂ O.	3420	0
	1840	0
	3630	

nen erkennbaren Grund. Vor allem traf dies bei natürlichen merzerisierten ungebleichten Zellulosefasern ein: diese zeigen eine betont chemische Passivität, die wir in der Abbildung 3 beobachten können: die Löslichkeit in EWNN wird bei ungebleichter Baumwolle (Kurve A) nach der Merzerisierung mit 18-%iger Natronlauge (Kurve B) sehr herabgesetzt, während die einfache Laugierung (Kurve C) keine Passivierung hervorruft. Letzteres zeigt sich auch in der unvollständigen Auflösung der merzerisierten Zellulose in dem für die Messung des Polymerisationsgrades verwendeten Lösungsmittel. In der Tabelle 2 beobachtet man, daß ungebleichte Baumwolle, Ramie und Flachs, wenn sie mercerisiert sind, einen unlöslichen Rückstand von 15 — 30 % in Cuen ergeben. Die Laugierung hat dagegen keine Wirkung.

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, zeigt sich die Passivierung: sei es in Cuen, auch bei der niedrigsten Zellulosekonzentration (0,05 %), oder sei es in 1,5 und 2,0 molarem EWNN. Die oberen Kurven in den drei Diagrammen wurden aus den selben Proben wie die entsprechenden drei unteren erhalten, jedoch nach einer Vorbehandlung vor der Auflösung, über die ich später berichten werde.

In unserem Institut wurde die Passivierung und besonders die Passivität, die die merzerisierten Zellu-

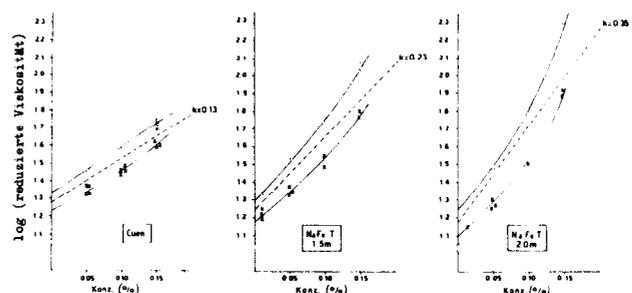


Abb. 4: Viskosimetrie in verschiedenen Lösemitteln einer merzerisierten hochmolekularen Zellulose

Tab. 3: Viskosimetrie roher und gebleichter Baumwolle vor und nach der Mercerisierung

MUSTER	Polymerisationsgrad (ungelöster Rückstand, %)	
	Nicht mercerisiert	Mercerisiert
Baumwolle, roh	3000	2140 (33) 2425 (42) 1930 (20)
Baumwolle, gebleicht I	2005	1740 (16) 1750 (22) 1670 (21)
Baumwolle, gebleicht II	1035	885 (4) 860 (4) 890 (3)

Tab. 4: Einfluß der Lösetemperatur und der Lösezeit auf die Passivierung eines Rohbaumwollmusters

Rohbaumwollmuster	Polymerisationsgrad (ungelöster Rückstand, %)		
	Temperatur (°C)	6	
		2,5	2,5
Nicht mercerisiert	3450	3560	3430
Mercerisiert	{ - (71) - (60)	{ - (69) (64)	{ (58) (51)

losen gegenüber der Mahlung zeigen, eingehend untersucht. Die Mercerisierung hat eine große Bedeutung in der Textilindustrie, welche wachsendes Interesse für Baumwoll- und Flachswaren zeigt. Diese Waren werden Mercerisierungs-, Bleich- und Appretierungsprozessen mit Harzen unterworfen, bei denen es unbedingt nötig ist, die Veränderung des DP unter Kontrolle zu halten. Wir haben daher im einzelnen die verschiedenen Faktoren untersucht, die bei der Passivierung eine Rolle spielen können: In der Tabelle 3 sehen wir, daß bei der viskosimetrischen Messung des Polymerisationsgrades der ungelöste Rückstand im Cuen in der stark depolymerisierten Baumwolle (infolge Bleiche: Bleiche II) bis auf wenige Prozent mit dem Polymerisationsgrad abnimmt. Bei diesem Muster kann man jedoch beobachten, daß der Unterschied zwischen P_n vor (1035) und nach (860 — 890) der Mercerisierung zu hoch ist, um glaubwürdig zu sein:

unserer Meinung nach ist das Muster (Bleiche II) im Cuen nicht vollständig in molekularem Zustand aufgelöst, sondern befindet sich, wenigstens teilweise, in der Form von filtrierbaren Aggregaten.

Die Tabelle 4 zeigt an einem anderen ungebleichten Baumwollmuster, daß die Zunahme der Auflösungszeit (von 2,5 Stunden wie üblich bis zu einer ganzen Nacht).

Tab. 5: Einflüsse von Behandlungen vor der Mercerisierung auf die Passivierung der hochmolekularen Zellulose

Behandlung	Polymerisationsgrad (ungelöster Rückstand)	
	Nicht mercerisiert	Mercerisiert
Keine	3450 (0)	{ - (71%) - (60%)
Extraktion mit Lösungsmitteln (Methanol + CCl ₄)	3850 (0)	{ - (61) (60)
Extraktion und Laugieren	3800 (0)	(58)
Mahlung 15.000 Upm. (SR 54)	3300 (0)	(65)
Mahlung 30.000 Upm. (SR 82)	3000 (0)	{ (71) (53)

Tab. 6: Die Einflüsse von Behandlungen auf die chemische Passivierung von verschiedenen Baumwollarten

Baumwollart	Polymerisationsgrad (ungelöster Rückstand, %)				
	Unbehandelt	nach Extraktion und Laugieren	Mercerisierung (nach Extraktion)	"spezielle Vorbehandlung" nach der Mercerisierung	Differenz D - A (%)
	A	B	C	D	
1) Menouph:	3065 (0)	2950 (0)	— (45)	2470 (9)	19
2) California	2250	1995	1690 (10)	2255 (4)	~ 0
3) Karnak	2800	{ 2120 (3070)	2135 (18)	{ 1860 (3) (2715)(2)	{ 34 (13)
4) America	3070	3190	2385 (5)	2700 (7)	12
5) Egitto	3000	3000	2340 (33)	2990 (15)	~ 0
6) Sakellaridis	3450	3900	{ - (60) - (71)	3400 (20)	~ 0
7) Kerlik	2075	{ 1745 (2200)	1500 (17)	1770 (5)	15
8) Russia	3000	2940	2350 (23)	2505 (15)	16
9) Iran	2890	{ 2195 (2870)	1625 (20)	2180 (7)	24
10) Pakistan	3130	2710	— (59)	2680 (7)	14
11) Spagna	3000	2750	2310 (30)	2830 (6)	6
12) Grecia	2890	2920	2120 (39)	2630 (16)	9
13) Guatemala	2880	2590	1910 (36)	2000 (10)	30
14) Messico	2580	2620	2170 (24)	2320 (7)	10
15) Peru	3260	2980	2330 (18)	2850 (11)	13

noch dazu bei niedriger Temperatur (6 °C), die Passivierung nicht merklich herabsetzt. Dasselbe gilt für die Extraktion und die Mahlung (im Falle, daß die Passivierung der Primärwand zuzuschreiben wäre) vor der Merzerisierung (Tab. 5). Die einzige Behandlung (nach der Merzerisierung), die zu einem Ergebnis führte, war die alkalische mit Natriumcarbonat für die Auflösung in Cuen und die mit 18%iger Natronlauge für die Auflösung in EWNN. Bei Auflösung in Cuen liegt der Rückstand ohne Vorbehandlung zwischen 5 und 70% (Tab. 6), nimmt aber mit der Vorbehandlung mehr oder weniger bedeutend ab: z. B. für Menouphi von 45 auf 9%, für Sakellaridis von 70 bzw. 60 auf 20%, für Pakistan von 59 auf 7%. In einigen Fällen jedoch ist die Abnahme des Polymerisationsgrades infolge Merzerisierung zu hoch, um glaubwürdig zu sein, wir vermuten daher, daß im Cuen Molekülaggregate vorhanden sind.

Die umfangreichen Arbeiten über die chemische und mechanische Passivierung führten auch zu verschiedenen Deutungen der beobachteten Erscheinungen, von denen mich jedoch keine überzeugte. Nach den erhaltenen Ergebnissen neige ich heute dazu, die Ursache nicht wie Centola auf Molekularniveau, sondern auf einem höheren, nämlich dem fibrillären Niveau zu suchen, doch bin ich gerne bereit, auch andere Auffassungen zu hören.

Tab. 7: Effekt von Polyesterlösungsmitteln auf Baumwollzellulose

Baumwollmuster	Polymerisationsgrad (\bar{P}_n)			
	Unbehandelt	Phenol-Tetrachloräthan	m-Kresol	Orthochlorphenol
Roh	3450	3400	3400	3300
Gebleicht I	2000	1950	1900	2000
Gebleicht II	1350	1300	1300	1300
Gebleicht III	1000	985	990	975

Zum Schluß möchte ich noch auf das Problem der Analyse von Baumwoll/Polyestermischungen hinweisen: Vorzugsweise wurden zuerst die Polyesterfasern durch Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel entfernt und nach der Filtration und dem Waschen des zellulosischen Rückstandes mit der gewöhnlichen Methode in Cuen weiterverarbeitet. Wie man aus der Tabelle 7 ersieht, waren alle drei erprobten Lösungsmittel zweckentsprechend: Phenoltetrachloräthan — eine halbe Stunde bei 80 °C, m-Kresol — 2 Stunden bei 105 °C und o-Chlorphenol — 16 Stunden bei 20 °C. In allen drei Fällen ist die Depolymerisationswirkung auf die Zellulose aus ungebleichter Baumwolle unbedeutend.

Man muß jedoch eine wichtige Tatsache beachten: Die Textilwaren aus Baumwoll/Polyestermischungen werden oft während der Färbung, des Druckes und der Appretur einer thermischen Behandlung unterworfen, z. B. beim Thermosolieren und Thermofixieren. Wir haben daher die zu analysierenden Muster thermischen Behandlungen bei verschiedenen Temperaturen unterworfen (Tab. 8). Nach dieser Behandlung zeigt der synthetische Bestandteil gewisse Schwierigkeiten bei der Auflösung in o-Chlorphenol, so daß dieses Lösungsmittel ausgeschlossen wurde; von den beiden anderen erschien das Phenoltetrachloräthan angenehmer.

Tab. 8: Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die Löslichkeit einer Polyesterfaser

Vorbehandlung	Lösungsmittel	Polymerisationsgrad (g)		
		Phenol-Tetrachloräthan 1:1 (80°C, 30')	m-Kresol (105°C, 2h)	o-Chlorphenol (20°C, 16h)
T.G.		0	0	0
a		0	0	2
b		0	0	4
c		0	0	2
d		0	0	1
e		0	0	55

T.G. = unbehandelte Polyesterflocke
 a = 1 St. in kochendem Wasser
 b = 20 Min. bei 100°C (im Ofen)

c = 4 Min. bei 150°C (im Ofen)
 d = 10 Min. bei 150°C (im Ofen)
 e = 5 Min. bei 200°C (im Ofen)

Regenerierte Zellulose

Für die viskosimetrische Analyse der fertigen Produkte, wie Fasern, Fäden und Filme, wenden wir auch hier die Sappet-Methode an. Die Kontrolle des Polymerisationsgrades, sei es während des Viskose- oder des Kupferverfahrens, ist jedoch sehr wichtig. Cadoxen löst Alkalizellulose direkt, ohne vorherige Regenerierung, wie sie bei Verwendung von Cuen nötig ist, auf. Allerdings zeigt Cadoxen bei der rheologischen Untersuchung der Reifephase im Viskoseprozeß eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Aufbewahrungstemperatur. Aus Tabelle 9 ist zu sehen, daß die Zubereitung im Kühlschrank bei -7 °C zu einer maximalen Lösungsstärke von 6.9 — 7.0% führt, unabhängig von dem Überschuß des Cadmiumoxids, das in das 28%ige Äthylendiamid eingeführt wurde.

Tab. 9: Ergebnisse bei der Zubereitung des Cadoxens

Cadoxen		CdO (g/2 Liter En)				
		160	180	200	300	500
Titer (Cd % Gew.)	theoretisch	6.5	7.2	8.0	11.5	17.6
	effektiv	6.3	6.6	6.9	6.9	7.0
Ausbeute (%)		97	92	60	60	40

Aufbewahrungstemperatur		Titer (Cd %)				
		Nach Tagen			Nach Monaten	
		1	7	15	2	6
-7°C (im Kühlschrank)	6.9	6.9
	5.0	5.0
+20°C (im klimatisierten Raum)	6.9	4.8	4.8	4.8	4.8	—
	5.0	5.0	—
+40°C (im Ofen)	6.9	3.2	3.3	3.3	—	—
	5.0	3.2	3.3	3.4	—	—

Der Titer des Lösungsmittels ist zeitbeständig (sechs Monate), wenn es im Kühlschrank aufbewahrt wird, verringert sich jedoch bis auf 4.8 — 5.0%, wenn es in einem klimatisierten Raum (20 °C) steht, und fällt stark bei Temperaturen, bei denen wir in unseren Laboratorien in den Sommermonaten arbeiten. Da die Lösungsfähigkeit des Cadoxens von der Cadmiumkonzentration abhängig ist, muß das Lösungsmittel kühl aufbewahrt und eine übermäßige Erwärmung während der Verwendung vermieden werden.

Die Abbildung 5 zeigt die Anwendung des Cadoxens

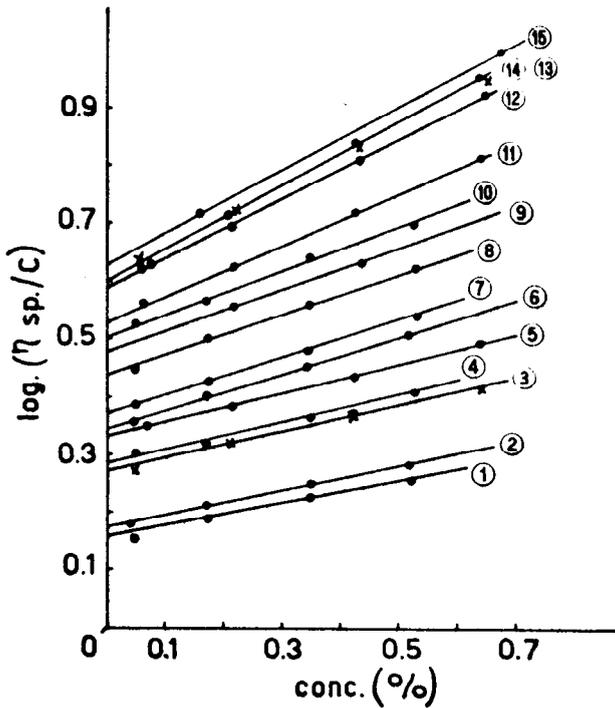


Abb. 5: Anwendung des Cadoxens bei dem Alkalireife-prozeß eines Linters

bei dem Alkalireife-prozeß eines Linters. Für die 15 viskosimetrischen Kurven wurde die halb-logarithmische Gleichung von Martin angewendet. Die Tabelle 10 zeigt die einzelnen Werte der Konstanten, deren Mittelwert gleich 0,13 ist (der Wert 185 ist das Produkt von 150 und dem Faktor $[\eta]_{Cuen} = 1.23$).

Die Anwendung der Konstanten von Martin (0,13) gibt die Möglichkeit, die Messung der Viskosität auf eine einzige Konzentration zu beschränken (z. B. 0,5 ‰). Die errechneten Werte von $[\eta]$ (Grenzviskosi-

Tab. 10: Werte der Konstanten k von Martin, berechnet aus den viskosimetrischen Daten der Abbildung 5

Alkali N.	$[\eta]$ (dl/g)	k (Martin)	\bar{P}_n ($[\eta] \times 185$)
1	1,45	0,134	268
2	1,50	0,133	277
3	1,87	0,128	346
4	1,93	0,130	357
5	2,13	0,129	394
6	2,25	0,133	416
7	2,35	0,128	435
8	2,74	0,128	507
9	2,95	0,127	546
10	3,17	0,126	586
11	3,35	0,135	620
12	3,85	0,136	712
13	4,00	0,135	740
14	4,00	0,135	740
15	4,22	0,130	781
Mittelwert K = 0,13 ± 3-4 %.			

Tab. 11: Anwendung der Gleichung von Martin in der Cden-Viskosimetrie der Alkalizellulose beim Reife-prozeß

Alkali N.	Konz.Cell. (%)	η_{sp}/c	$[\eta]_{calc.}$ (dl/g)	$[\eta]_{calc.} - [\eta]_{sp.}$ (%) (%)
1	0,528	1,82	1,45	0,0
2	0,521	1,91	1,51	+ 0,7
3	0,640	2,63	1,85	- 1,1
4	0,528	2,57	1,90	- 1,6
5	0,640	3,14	2,10	- 1,4
6	0,515	3,26	2,29	+ 1,7
7	0,528	3,46	2,33	- 0,9
8	0,528	4,20	2,73	- 0,4
9	0,652	5,21	2,94	- 0,3
10	0,525	5,05	3,10	- 2,2
11	0,640	6,46	3,38	+ 0,9
12	0,656	8,65	3,93	+ 2,0
13	0,656	9,20	4,06	+ 1,5
14	0,640	8,90	4,08	+ 2,0
15	0,656	9,52	4,18	- 1,0

tätszahl) stimmen weitgehend mit den aus den Versuchskurven erhaltenen überein (Tab. 11).

An diesem Punkt soll folgendes hervorgehoben werden: Die von uns verwendete Methode unterscheidet

Tab. 12: Cden-Viskosimetrie mit und ohne Verdünnung

Alkaliozellulose	Reife (St.)	Cadoxen (dl/g)	Konstante von Martin k	
			Methode "mit" Verdünnung	Methode "ohne" Verdünnung
A.C.II	24	5	0,155	0,125
		4	0,160	0,120
	300	5	0,148	0,125
		4	0,140	0,135
A.C.I	24	5	0,150	0,130
		4	0,140	0,130
	300	5	0,144	0,127
		4	0,139	0,135
			Mittelwert 0,147 ~ 0,15	Mittelwert 0,128 ~ 0,13

sich von anderen dadurch, daß sie nicht eine Verdünnung von 1 : 1 mit Wasser nach Auflösung der Alkalizellulose und vor der viskosimetrischen Messung vorsieht. Eine Wasserverdünnung erschien uns unnötig und wegen ihres bedeutenden Einflusses auf die Viskosität des Cadoxens sogar gefährlich. Vergleichende Versuche ergaben (Tab. 12), daß infolge der Verdünnung nicht nur die Konstante von Martin, sondern auch die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ um 10 — 15 ‰ zunimmt.

Aus diesem Grund zogen wir es vor, ohne Verdünnung zu arbeiten und für die Konstante von Martin den Wert 0,13 zu verwenden, so daß der Faktor $[\eta] - P_n$ von 185 auf 200 erhöht wurde.

Für das Kupferv Verfahren erwies sich bei unseren rheologischen Untersuchungen eine Alternative zu den üblichen Meßmethoden des Polymerisationsgrades der Zellulose während der Herstellung der Spinnlösung vor dem Spinnen als nötig. Es wurden Regenerierungsmethoden (mit Säuren) an Filmen (Ausbreiten der Spinnlösung auf Glas) oder Fäden (Extrusion der Spinnlösung mit einer Spritze) untersucht. Einfacher, schneller und präziser ist es auch in diesem Fall, die Auflösung direkt vorzunehmen: Zu 2 cm³ Kupterspinnlösung werden 10 cm³ 0,5-molares Cuen

Tab. 13: Viskosimetrie der Zellulose während des Kupferverfahrens

Methode	Unzelöster rückstand %	Polymerisationsgrad (Zahlenmittelwert)
Regenerierung an Filmen	5,0 4,0	600 615
Regenerierung an Pöden	2,0 1,0	710 650
Direkt ohne Regenerierung, bei Verdünnung mit Cuen	0,0 0,0	750 750

hinzugefügt, dann wiegt man ab, füllt im Sappet-Gefäß bis zu 50 cm³ mit Cuen auf und arbeitet auf diese Weise weiter. Die Konzentration der Spinnlösung muß bekannt sein, während für die Viskosität des Lösungsmittels diejenige des 0,5-molaren Cuens angenommen werden kann, indem der Einfluß der hinzugegebenen 2 cm³ Kupferspinnlösung vernachlässigt wird. Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, sind die Ergebnisse mit unserer Methode besser reproduzierbar und verursachen eine geringere Depolymerisation. (Diese ist besonders hoch, wenn die Regenerierungsmethode an Filmen angewendet wird.) Außerdem ist diese Methode zeitsparend, sie dauert im ganzen nicht länger als 30 — 40 Minuten.

Die Ergebnisse, die wir bei unserer Untersuchung über die rheologische Evolution der Kupferspinnlösung erhielten, wurden an Lösungen erhalten,

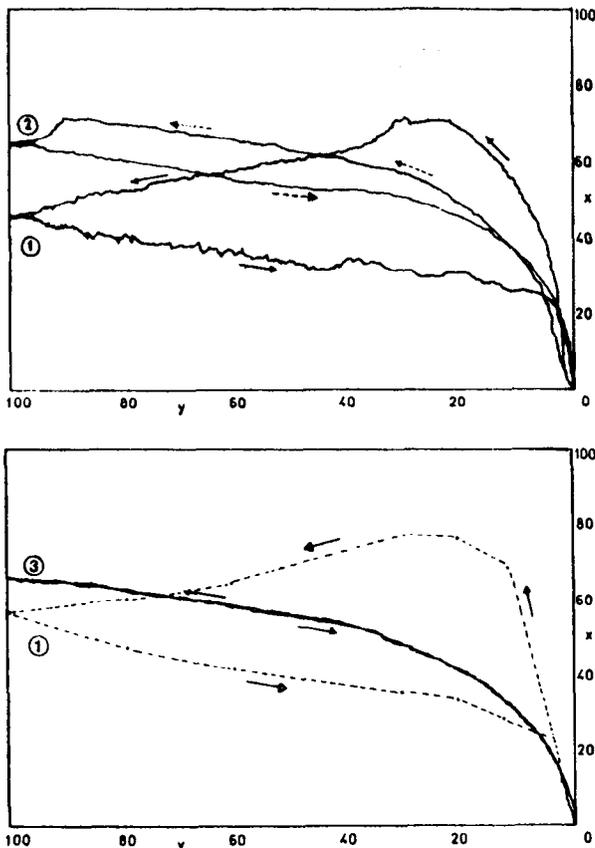


Abb. 6: Rheologie von Kupferspinnlösungen
Kurve 1: frisch hergestellte Lösung
Kurve 2: nach 15 Tagen Alterung
Kurve 3: nach 100 Tagen Alterung

die direkt aus der Fabrik stammten oder im Laboratorium nach industriellen Rezepten hergestellt wurden. Die Spinnlösung wurde in einem verschlossenen, aber nicht ganz gefüllten Behälter bei 20 ° C aufbewahrt. Die rheologischen Versuche wurden nach verschiedenen Methoden durchgeführt, doch möchte ich mich hier auf solche mit dem Kegel-Platte-Rheometer von Ferranti-Shirley beschränken.

Die Platte wurde konstant auf 20 ° C gehalten, das Programm auf 0 — 100 Umdrehungen Minute und die Beschleunigung auf 60 Sekunden geregelt. In Abbildung 6 sind in einem einzigen Diagramm die zwei rheologischen Kurven dargestellt: die einer frisch hergestellten Lösung (Kurve 1) und die einer nach 15 Tagen Alterung (Kurve 2). Die Alterung verursacht eine starke Abnahme der Thixotropie, einen niedrigeren Verlauf des aufsteigenden Astes in dem Gebiet des niedrigeren Geschwindigkeitsgefälles (die Lösungsstruktur wird labiler) und eine Erhöhung der hohen Gefälle (die Aggregate teilen sich in einzelne Ketten auf). Der Polymerisationsgrad der Zellulose nahm von 655 auf 524 ab, nach 100 Tagen ging er auf 440 herunter, während die Thixotropie verschwunden war, wie man in derselben Abbildung unten beobachten kann. Die rheologische Evolution der Kurven ist in den 4 Modellen der Abbildung 7 schematisch

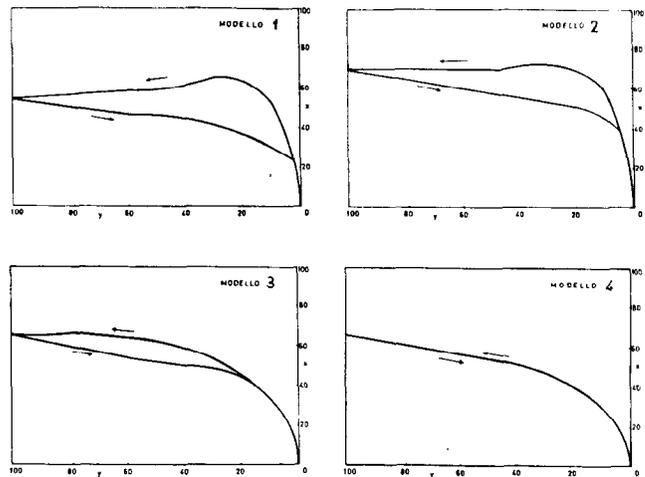


Abb. 7: Die vier Modelle für die Alterung der Kupferspinnlösungen
Modell 1: frisch hergestellte Lösung
Modell 2: nach 30 Tagen Alterung unter Ausschluß von Luft
Modell 3: nach 15 Tagen Alterung in Gegenwart von Luft
Modell 4: nach 100 Tagen Alterung in Gegenwart von Luft

dargestellt: Modell 1 ist die frisch hergestellte Lösung, Modell 3 die 15 Tage lang in oxidierender Umgebung gealterte Lösung, Modell 4 die sehr gealterte Lösung (nach 100 Tagen). Modell 2 wird erhalten, indem man den vollen Behälter altern läßt, d. h., die über der Lösung stehende Luft ausschließt. Die Kurven dieser Modelle wurden aus dem Durchschnitt von 30 Versuchskurven erhalten, wobei wir beobachteten, daß die Reproduzierbarkeit der Kurven mit der Alterung bedeutend zunahm.

Mit der Alterung sinkt die Thixotropie und wird un-

ter einem bestimmten Polymerisationsgrad der Zellulose gleich Null. Bei der untersuchten Kupferspinnlösung liegt die Grenze dieses Polymerisationsgrades bei 450 (Abb. 8). Die für die Viskose in Abhängigkeit

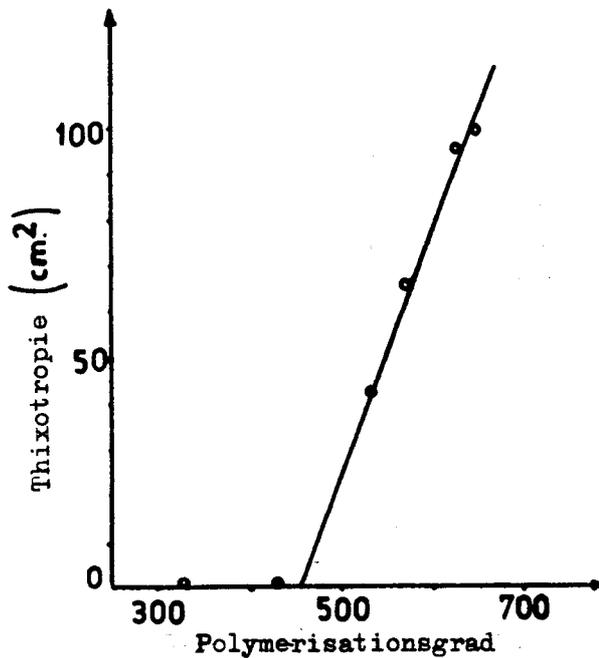


Abb. 8: Thixotropie-Index in Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad der Zellulose in einer reifen Kupferspinnlösung

von der Reifedauer des Alkalis durchgeführte Untersuchung ergibt bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine Grenze bei 550 (Abb. 9).

Im Laufe von Untersuchungen, um die Cyanäthylsubstituenten in den amorphen Bereichen, den einzigen den Mikroorganismen zugänglichen, der Zellulose, zu lokalisieren, wurde eine spezielle Methode

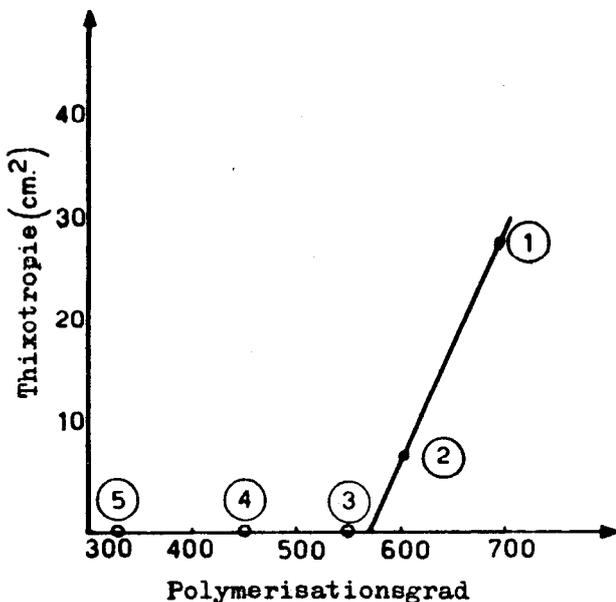


Abb. 9: Thixotropie-Index der Viskosespinnlösung in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bei verschiedenen gereiften Alkalizellulosen

Tab. 14: Zellulosebehandlungen mit konzentrierter in Ligroin dispergierter Natronlauge

NaOH Molarverhältnis m/m	16,2 g Cellulosefasern enthalten			NaOH Konz. in der Faser		Gewichtszunahme, bezogen auf 100g a.t. Cell. (**)
	Natronlauge 36%, g	NaOH g	H ₂ O g *)	theor.	effekt.	
0,15	1,6	0,6	5,3	10	—	36 (1,36)
0,25	2,8	1,0	6,1	14	14,8	44 (1,44)
0,50	5,5	2,0	7,8	20	21,7	60 (1,60)
1,00	11,0	4,0	11,3	26	—	94 (1,94)
2,00	22,0	8,0	18,3	30	—	160 (2,60)

*) Einschliesslich Feuchtigkeit der Cellulosefaser, und in der Natronlauge 36% plus in der Tensidlösung enthaltenes Wasser.

** In Klammern: das entsprechende hypothetische Quetschverhältnis der Alkalicellulose.

angewendet: Kleine Mengen von hochkonzentrierter Natronlauge (36 ‰ : 40,7 Bé) wurden in Lidroin (sol-

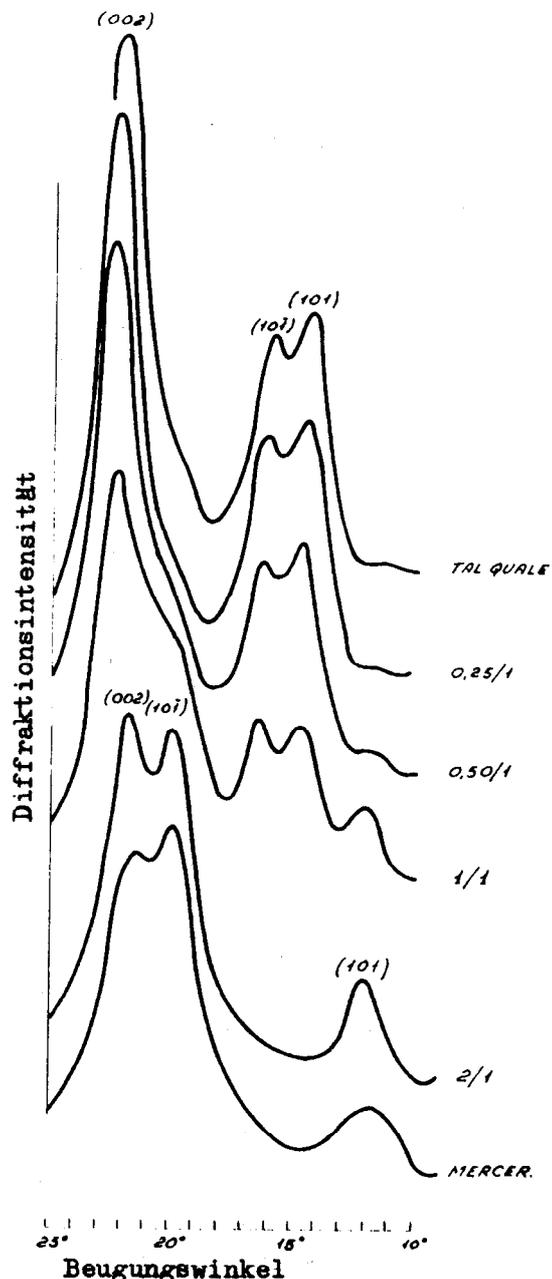


Abb. 10: Röntgeninterferenzkurven von Linters-Zellulosen bei verschiedenen Molarverhältnissen der Natronlauge

vent naphta) unter Luftausschluß in Tropfen (ca. 1 Mikron) fein dispergiert. Durch Eintauchen der Zellulose in die Dispersion unter Stickstoffatmosphäre erhielten wir Präparate, deren Analyse die in Tabelle 14 zusammengestellten Ergebnisse lieferte. Die erste Spalte enthält die molaren Verhältnisse von NaOH zu Glukoseresten der Zellulose; zu beachten sind die effektiven Natronlaugenkonzentrationen in der Zellulose, die sich aus der Summe des Wassers aus dem Natriumhydroxid mit der Lintersfeuchtigkeit ergeben. In der letzten Spalte sind die hypothetischen Quetschverhältnisse des Alkalis angegeben, denen die Muster entsprechen sollten, die wir mit unserer Methode erhalten haben.

Das Muster mit einem Molarverhältnis von 0,25 zeigt bei der Röntgenanalyse keine Spur von Zellulose II; sein Kristallinitätsgrad ist unverändert, nur bei einem Molarverhältnis von 0,5 zeigt sich eine Art von Merzerisierung, welche bei einem Molarverhältnis 1 : 1, 50 % erreicht (währenddessen ist die Konzentration des Natriumhydroxids auf der Zellulose gleich 26 %). Die Abbildung 10 zeigt die Röntgenbilder des vollständig in Emulsion merzerisierten Musters (Molarverhältnis NaOH/Zellulose = 2 : 1); als Vergleich dazu ein Muster eines in voller Laugenflotte merzerisierten Linters.

Schon aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß es möglich ist, das Natriumhydroxid zu lokalisieren. In einem weiteren Versuch wurde das Natriumhydroxid mittels Cyanäthylierung mobilisiert. In Abbildung 11 sehen wir das Röntgenbild des mit NaOH in einem Molarverhältnis von 0,5 % I, vorbehandelten und bis zu einem Substitutionsgrad von 175 γ cyanäthylierten (6 Mole AN/Glukosereste) Produktes. Der lamellare Abstand ist noch größer als bei Zellulose II,

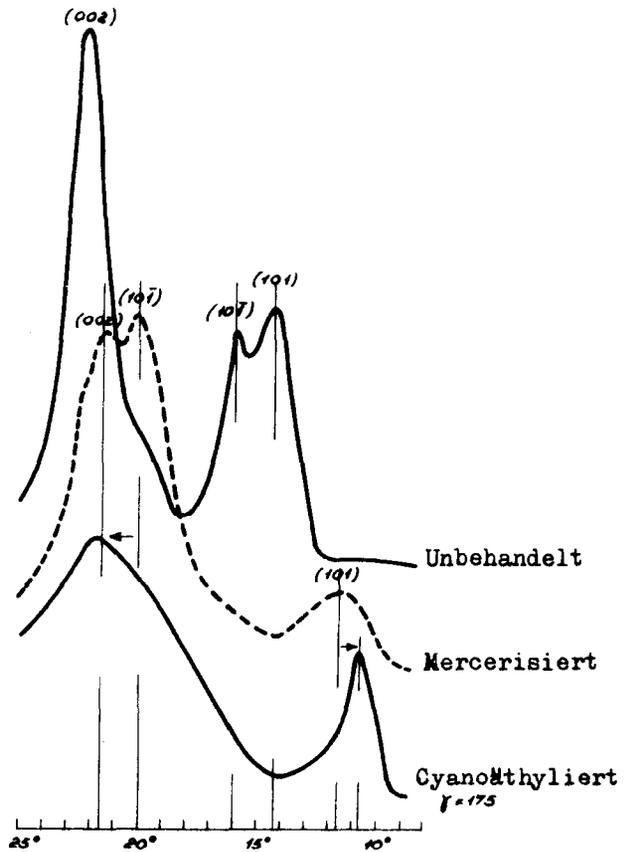


Abb. 11: Röntgeninterferenzkurven von Linters-Zellulosen vor und nach der Cyanoäthylierung

und die zwei Interferenzen (002) und (101) haben sich vereinigt. Bei einer sauren Hydrolyse (HCl 2,5,

Tab. 15: Viskosimetrie von Seidenfibroin in LiBr-Lösung

Muster	Entbastungsmethoden														\bar{K}_v Mittelwert für die jeweilige Seidenart					
	Seife				Puffer B				Puffer A				Puffer C				Silikat	Papain		
	15'	30'	60'	90'	15'	30'	60'	90'	15'	30'	60'	90'	15'	30'		60'			90'	
Seide A	0,52	0,70	0,81	0,67	0,73	0,55	0,60	0,66									0,56	0,45	$\bar{K}_v = 0,625 \quad s = 0,097$	
Seide B	0,52	0,59	0,68	0,56	0,62	0,66	0,59	0,65									0,46	0,51	$\bar{K}_v = 0,584 \quad s = 0,072$	
Seide C		0,42	0,61	0,48	0,65	0,72	0,55	0,58									0,50	0,61	$\bar{K}_v = 0,564 \quad s = 0,092$	
Seide D	0,61	0,69	0,61	0,59	0,69	0,69	0,48	0,62	0,47	0,55	0,63	0,72	0,76	0,52	0,59	0,46	0,54	0,66	$\bar{K}_v = 0,604 \quad s = 0,088$	
\bar{K}_v Mittelwert für das Entbastungsverfahren	$\bar{K}_v = 0,60$				$\bar{K}_v = 0,63$															\bar{K}_v Gesamt-mittelwert $\bar{K}_v = 0,598 \quad s = 0,090$ L.P.E. = 0,026 L.P.E. σ = 4,4%

15 Minuten Rückflußkühlung) lösen sich nur 19% des Materials, wobei $\gamma = 135$; der in Säure unlösliche Rückstand ist weitgehend (zu 80%) in Aceton löslich, sein $\gamma = 184$. Das γ des in Säure und Aceton unlöslichen Rückstandes (17% des Ausgangsmaterials) ist 135. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Kristallrückstände, die größtenteils von der Reaktion korrodiert und an der Oberfläche stark cyanäthyliert sind. Diese Kerne halten die gesamte Faserstruktur zusammen. Tatsächlich quillt die Faser sehr stark in Dimethylformamid, ist jedoch in diesem starken Lösungsmittel der Cyanäthylzellulose vollständig unlöslich.

Seidenprotein

Eine Zeitlang hat sich unser Institut auch für Seide interessiert, für die es in Italien jedoch eine eigene Versuchsanstalt (Stazione Sperimentale) gibt. Die viskosimetrische Methode, die auf der Anwendung von konzentriertem Lithiumbromid (80 g/dl) basiert, wurde von mir entwickelt: 0,5 g Fibroin werden in 25 cm³ LiBr 80 g/dl gelöst, nach kurzem Rühren läßt man 2 - 3 Stunden lang bei 35°C stehen und füllt dann mit destilliertem Wasser auf. Eine sorgfältige Analyse (Tab. 15) von 4 Seidenmustern, die nach 6 verschiedenen Verfahren entbastet wurden, hat es erlaubt, den Wert der Konstanten von Huggins ((0,598) zu ermitteln, die von der Schweizer Norm 95595/1963 aufgenommen wurde.

Mit Hilfe einer Ultrazentrifuge wurde das Fibroin in Lithiumbromid 25 g/dl untersucht. Die Lösung ist ziemlich instabil, doch deutet das gesamte Sedimentationsspektrum nur auf Aggregate hin (Abb. 12), während der Hauptpeak regulär und sehr schmal ist. Auch Kratky hat dieses natürliche Polymere untersuchen lassen.

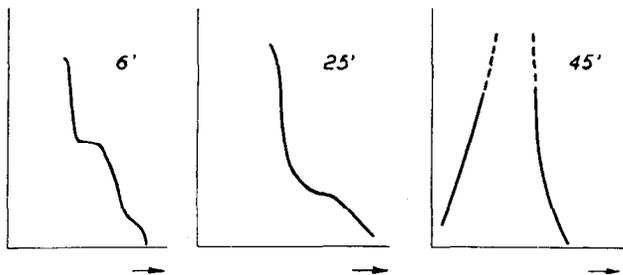


Abb. 12: Sedimentationsspektrum einer Fibroinlösung

Auf Grund der Instabilität der Lösung war es unmöglich, die Methode der freien Diffusion anzuwenden, so daß das Molekulargewicht unter Verwendung der Formel von Mandelkern-Flory ($\nu = 0,7$, $\gamma_{10} = 1,35 \cdot 10^{-2}$ poise) errechnet wurde (Abb. 13). Da sich für s der Wert 2,2 ergab, erhielten wir für s_0 den Wert $2,5 \cdot 10^{-13}$ cm/s dine, wonach $[\eta]$ in LiBr 25 g/dl gleich $[\eta]$ in LiBr 40 g/dl = 0,83 g/dl angenommen wurde (wegen der Instabilität der Fibroinlösung in LiBr 25 g/dl). Das so erhaltene Molekulargewicht betrug 270.000, ein Wert, der sehr viel höher als diejenigen liegt, die einige Autoren auf osmotischem Wege oder mittels Zentrifugierung unter Verwendung von Cuproäthylendiamin als Lösungsmittel erhielten, jenes Lösungs-

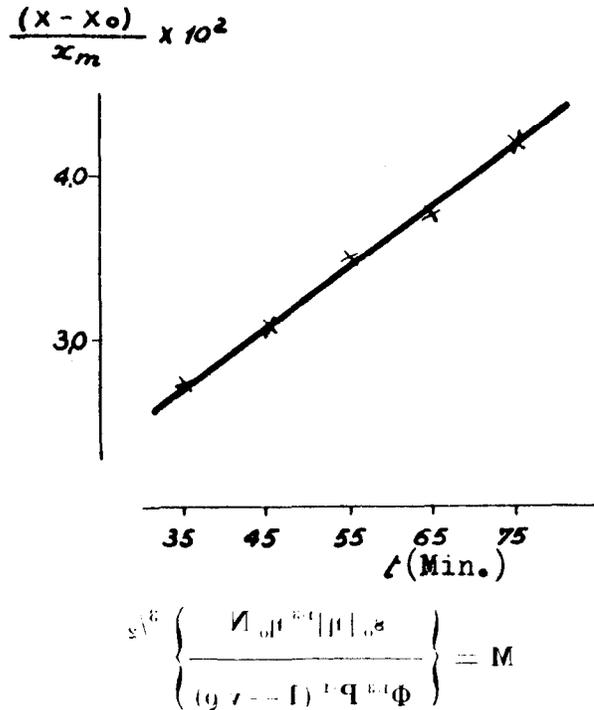


Abb. 13: Sedimentationsvorgang einer Fibroinlösung

mittel, in welchem das Fibroin eine bedeutende Depolymerisation erfährt.

Einige rheologische Ergebnisse, die wir während der Untersuchung über die Stabilität der Lösungen in Lithiumbromid 80, 60, 40, 25 g/dl erhielten, scheinen erwähnenswert. In Tabelle 16 sind die Viskositätszahlen für Fibroin enthaltende Lösungen angegeben: Die Viskositätszahl des Fibroins in LiBr 80 g/dl ist immer bedeutend niedriger als in LiBr 40 g/dl, aber der Unterschied reduziert sich, wenn bei 50°C statt bei 20°C gearbeitet wird. (Die Ergebnisse können da-

Tab. 16: Viskosität der verschieden konzentrierten Fibroinlösungen in LiBr 80 und 40 g/dl bei 20°C bzw. 40°C

Konzentration %	reduzierte Viskosität (dl/g)			
	20°C		50°C	
	LiBr 80	LiBr 40	LiBr 80	LiBr 40
1,00	0,27	0,52	0,31	0,44
0,50	0,23	0,50	0,26	0,38
0,25	0,21	0,47	0,24	0,36

durch erklärt werden, daß die Fibroinlösungen in LiBr 80 g/dl weniger stabil als diejenigen in LiBr 40 g/dl sind.) Andererseits zeigen die Lösungen in LiBr 80 g/dl ein anomales rheologisches Verhalten, wenn sie mit dem Kegel-Platte-Rheometer untersucht werden: Bei 5%igen Fibroinkonzentrationen erscheint in LiBr 80 g/dl eine bedeutende Antithixotropie, während bei derselben Konzentration das Verhalten der LiBr-Lösungen 60 und 40 g/dl perfekt newtonisch ist (Abb. 14). Fibroin löst sich in LiBr 60 und 40 g/dl nicht und quillt auch nicht. Um dies zu erwirken, muß man konzentriertes LiBr, d. h. 80 g/dl, verwenden, dann löst sich das Fibroin, jedoch ist die Lösung instabil, sie

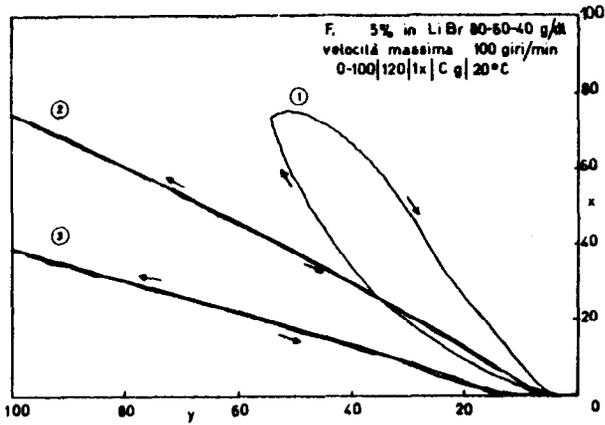


Abb. 14: Rheologie von 5%igen Fibroinlösungen in LiBr 80 g/dl (Kurve 1), LiBr 60 g/dl (Kurve 2) und 40 g/dl (Kurve 3)

stabilisiert sich nur, wenn auf 40 g/dl verdünnt wird. Wird zu sehr verdünnt, wird die Lösung wieder instabil.

In Abbildung 15 sind die interessantesten Beobachtungen über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Antithixotropie der Fibroinlösungen in LiBr 80 g/dl zusammengestellt; wird ein zweiter Zyklus durchgeführt, verschwindet die Erscheinung (2), während sie beim Stehenlassen wieder auftritt (3); desgleichen verschwindet die Erscheinung bei 40°C und tritt infolge Abkühlung bei 20°C wieder auf (5). Die Alterung (15 Tage) modifiziert die Antithixotropie (6). Für die unterhalb des optimalen Wertes von 40 g/dl verdünnten

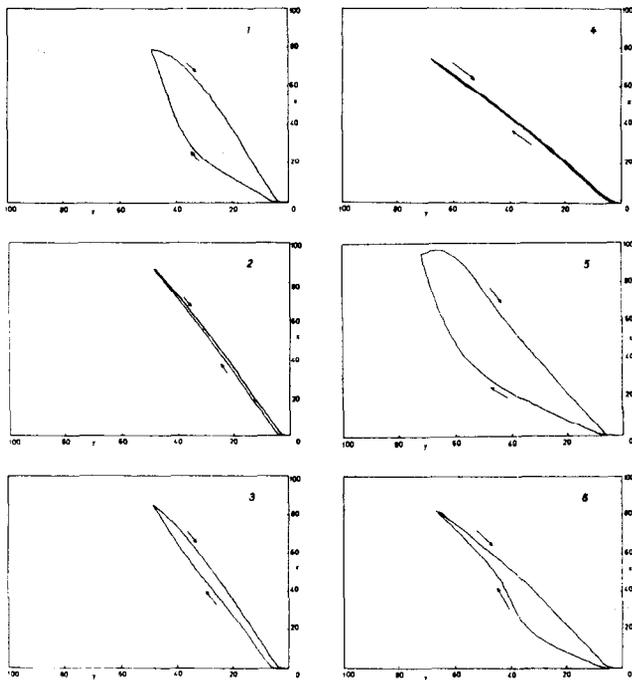


Abb. 15: Rheologie von 5%igen Fibroinlösungen in LiBr 80 g/dl
1: 1. Zyklus
2: 2. Zyklus
3: nach dem 2. Zyklus stehen gelassen
4: Erwärmung auf 40°C
5: Abkühlung auf 20°C
6: Alterung (15 Tage)

Lösungen in LiBr habe ich ein Instabilitätsdiagramm (Flockungsgeschwindigkeit) aufgezeichnet (Abb. 16).

Die Deutung dieser experimentellen Arbeit erfordert: physiko-chemische Kenntnisse der spezifischen Eigenschaften lyotroper Salze, die Fähigkeit, H-Brücken zu spalten, die Hydratationszahl usw. Hier sollten nur einige Zusammenhänge gedeutet und einige schüchternere Annahmen ausgesprochen werden.

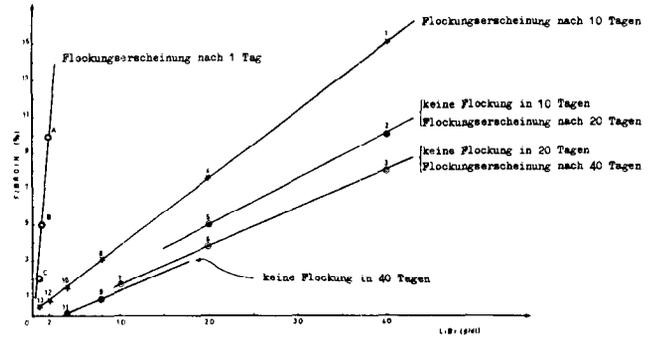


Abb. 16: Instabilitätsdiagramm von verdünnten Fibroinlösungen

Synthetische Fasern und Polymere

Polyesterfasern in Mischungen mit Baumwolle wurden bereits besprochen. Vor dem Erscheinen des Kevlar hat Nomex, ein aromatisches Polyamid, größtes Interesse auf sich gezogen. Unter anderem wurde es als Filter von Rauchgasen verwendet und wies dabei starke mechanische Festigkeitsverluste auf: der pH-Wert eines benutzten Filters lag ungefähr bei 1. Es wurden viskosimetrische Messungen an Nomex in 96%iger Schwefelsäure durchgeführt. Wie aus den Werten der Tabelle 17 hervorgeht, bleibt die Depolymerisation auch nach 40 Tagen bei Raumtemperatur innerhalb von 5%. Eine 96%ige Schwefelsäure ist daher für die viskosimetrische Untersuchung (Auflösung in einer Nacht bei 20°C) vollkommen geeignet. Bei 100°C ist jedoch in diesem Medium die Grenzviskositätszahl nach 3 Stunden auf weniger als die Hälfte reduziert.

Ein mit sauren Dämpfen behandeltes Muster zeigt ebenfalls eine sehr starke Depolymerisation.

Acrylfasern, die weltweit gesehen unter den synthetischen Fasern den dritten, in Italien produktionsmäßig

Tab. 17: Viskosimetrie eines aromatischen Polyamids

Behandlungen	Reduzierte Viskosität (dl/g)					[η] (dl/g)	k _{sp}
	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1		
Unbehandelt							
viskosimetriert nach 1 Nacht bei Raumtemperatur	2,07	1,99	1,90	1,81	1,70	1,70	0,26
viskosimetriert nach 9 Wochen	2,06	1,98	1,88	1,80	1,70	1,70	
viskosimetriert nach 40 Wochen	1,99	1,92	1,83	1,77	1,66	1,59	
Behandelt bei 100°C, 0,5%ige Lösung in 96% H ₂ SO ₄							
5 Min.	2,07	1,98	1,90	1,83	1,70	1,70	
20 Min.	2,03	1,94	1,86	1,78	1,74	1,66	
30 Min.	1,95	1,89	1,81	1,75	1,69	1,62	0,25
60 Min.	1,40	1,37	1,32	1,27	1,24	1,19	0,32
180 Min.	0,87	0,85	0,82	0,80	0,77	0,74	0,47
Behandelt in sauren Dämpfen	1,13	1,11	1,06	1,04	1,01	0,98	0,29

jedoch den ersten Platz einnehmen, sind sowohl gegen saure oder basische Einflüsse als auch gegen trockene Hitze sehr widerstandsfähig; es tritt keine Depolymerisation ein. Dies ist verständlich, weil das Acrylpolymer nicht durch Polykondensation entsteht und daher nicht an den Kettenbindungen hydrolysierbar ist. Dagegen ist es an der Cyanäthylgruppe verseifbar, was die Bildung von Carboxylgruppen verursacht, welche dem Polymeren und den entsprechenden Fasern polyelektrolytische Eigenschaften verleihen. Das polyelektrolytische Verhalten zeigt sich an einigen im Handel befindlichen Acrylfasern schon infolge ihres besonders hohen Gehalts an ionischen Comonomeren. Dies trifft für die Fasern 5A und 5B in Abbildung 17 zu, die in DMF-Lösung bei niedrigen Konzentrationen eine deutliche Krümmung der viskosimetrischen Kurven zeigen. In 96%iger Schwefelsäure schaltet der elektrische Schild diesen Effekt aus. Es ist daher die

Verwendung dieses Lösemittels (Auflösung in 3 Stunden bei 80° C) gegenüber DMF für die viskosimetrische Analyse der Acrylfasern zu empfehlen.

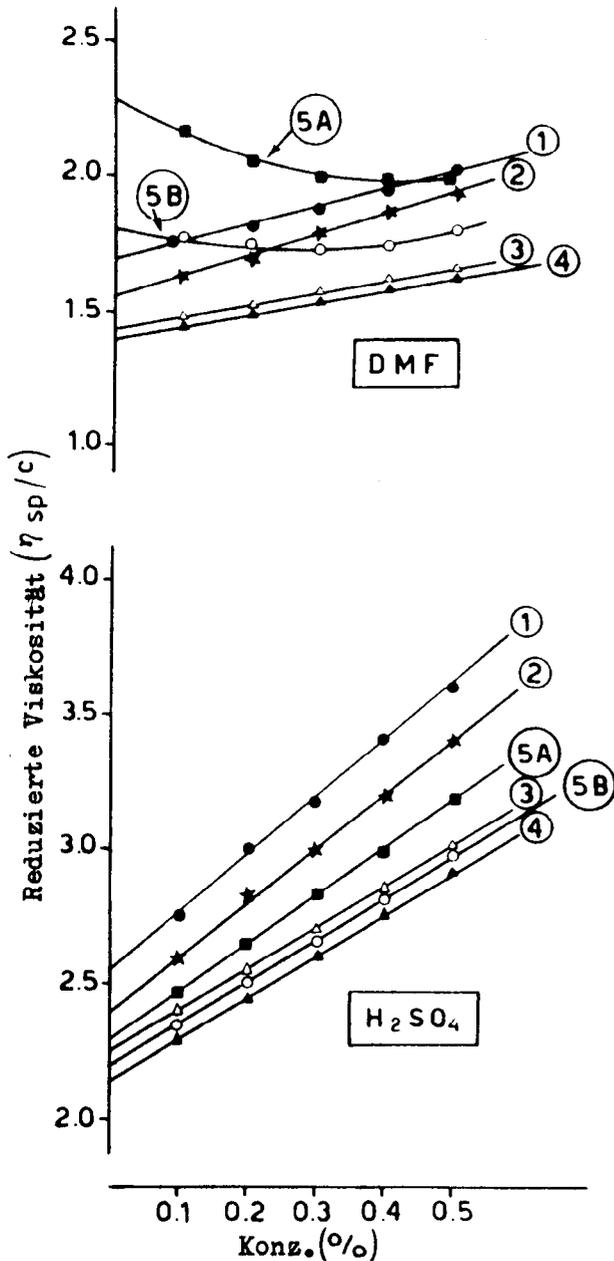


Abb. 17: Viskosimetrie in DMF und 96%iger H₂SO von verschiedenen Acrylfasern

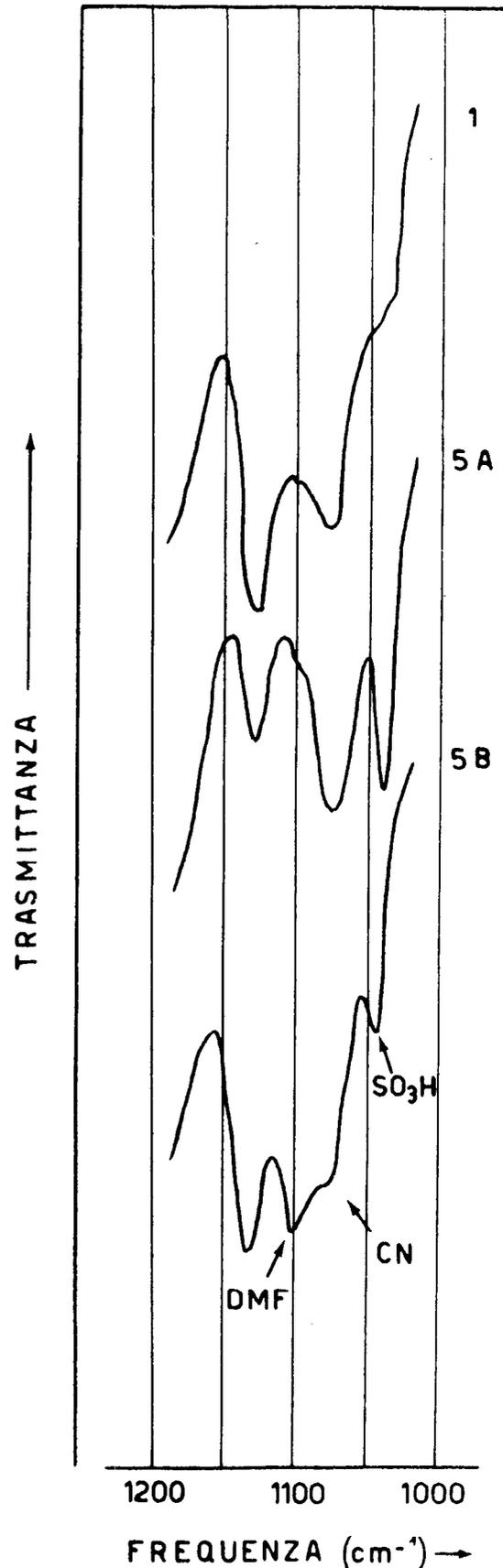


Abb. 18: Infrarotbande einer normalen Acrylfaser (1) und von zwei viskosimetrisch anomalen (5A, 5B) Acrylfasern

Aus der Infrarotanalyse (Abb. 18) geht außerdem hervor, daß bei einer Acrylfaser mit normalem Verhalten (Kurve 1) der sulfonsaure Peak, der von Katalysatorrückständen der Redoxpolymerisation herrührt, nur angedeutet ist, während er bei den anomalen Acrylfasern, die in DMF polyelektrolytisch sind, mehr oder weniger akzentuiert ist. Ein stark polyelektrolytisches Verhalten tritt auch bei den ursprünglich normalen Fasern infolge Hydrolyse der Cyanäthylgruppen mit 40 %iger Schwefelsäure bei 100 °C auf (Tab. 18). Nach

Tab. 18: Analytische Daten einer mit 40 %iger H₂SO₄ (bei 100° C) hydrolysierten Acrylfaser

Hydrolysedauer (St.)	Ausbeute (%)	Feuchtigkeitsgehalt (20°C, 65% r.R.)	Stickstoff (mcy/g)	Carboxyle (mcy/g)	Stickstoff + Carboxyle	[η] in H ₂ O, (dl/g)
0	—	1,2	17,1	0,0	17,1	2,40
25	100	5,2	15,5	1,0	16,5	2,32
50	105	5,9	13,0	2,2	15,2	2,24
75	27	—	8,6	8,7	17,3	—

25 Stunden Hydrolyse sind entsprechend unserer Analyse 6 % Cyanäthylreste vollkommen verseift, nach 50 Stunden Hydrolyse steigt die Menge auf 13 % und nach 75 Stunden auf 50 %.

Während sich die Grenzviskositätszahlen nach der Hydrolyse (25 Stunden) nur wenig verändern, ist die Krümmung der viskosimetrischen Kurve in DMF sehr deutlich und nimmt, sei es infolge Zugabe von Wasser oder infolge Neutralisierung mit 0,1 n Natriumhydroxid, enorm zu (Abb. 19).

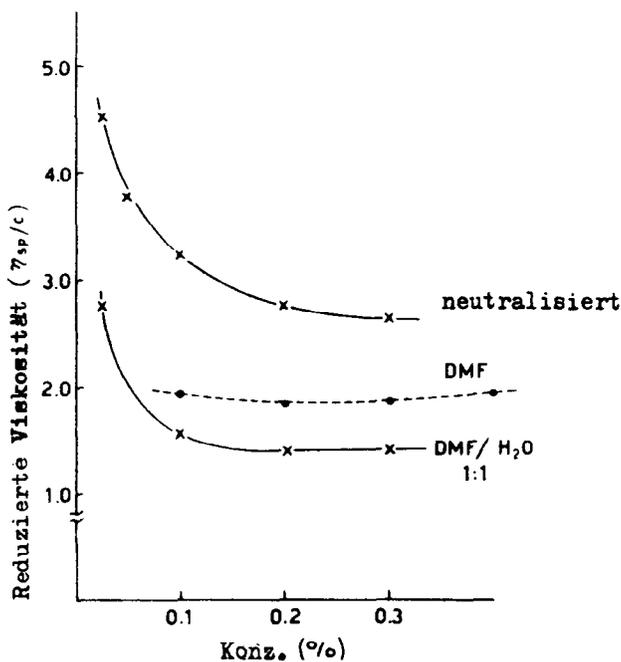


Abb. 19: Polyelektrolytisches Verhalten einer Acryllösung

Zum Schluß noch einige Ergebnisse einer umfangreichen rheologischen Untersuchung, die wir an einer Serie von Polyvinylalkoholen durchgeführt haben, welche in der Textil- und Papierindustrie Verwendung finden. Am interessantesten ist der Vergleich

von Rheogrammen zweier Produkte mit einem gleichwertigen Molekulargewicht von 70 - 80.000; das eine davon zu 88 %, das andere vollständig hydrolysiert. Die Abbildung 20 zeigt, daß für eine polymere 10 - 20 %ige Lösung bei Raumtemperatur (20 °C) das erste Rheogramm normal ist, d. h., diese Lösung ist thixotropisch, das zweite Rheogramm aber auf eine sehr starke Antithixotropie (Rheopexie, shear-hardening) hindeutet.

Es ist interessant festzustellen, daß das durch Rühren gehärtete Produkt eine Art Schmelzpunkt bei 50 - 60 °C aufweist, so daß man nur durch Erhitzen auf diese Temperaturen zu dem ursprünglichen reversiblen rheologischen Zustand zurückkehrt. Die hier an vollständig hydrolysiertem Polyvinylalkohol beobachtete antithixotropische Erscheinung erinnert an die Fibroinlösungen in LiBr 80 g/dl. In beiden Fällen handelt es sich um Polymere mit regulärer flexibler Kette (ohne die Asymmetrien, die im Falle der nicht vollständig hydrolysierten Polyvinylalkoholacetyle zu beobachten sind).

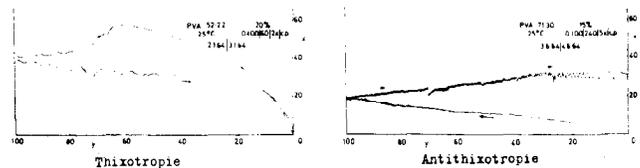


Abb. 20: Rheologie einer thixotropischen (links) und einer antithixotropischen (rechts) Polyvinylalkohollösung

Außerdem sind in diesen Polymeren zahlreiche Gruppen enthalten, die eine hohe Fähigkeit zu intermolekularen Wasserstoffbindungen besitzen. Die durch Rühren hervorgerufene Kettenorientierung fördert die Bildung dieser intermolekularen Bindungen mit den zu beobachtenden rheologischen Folgen.

Gibt man zu der Lösung des vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohols eine die obengenannten Bindungen fördernde Substanz hinzu, z. B. den Farbstoff Kongorot, so erhält man Rheogramme wie jenes, das in Abbildung 21 dargestellt ist. Das Kegel-Platte-Rheometer ist nicht in der Lage, die Tangentialkraft

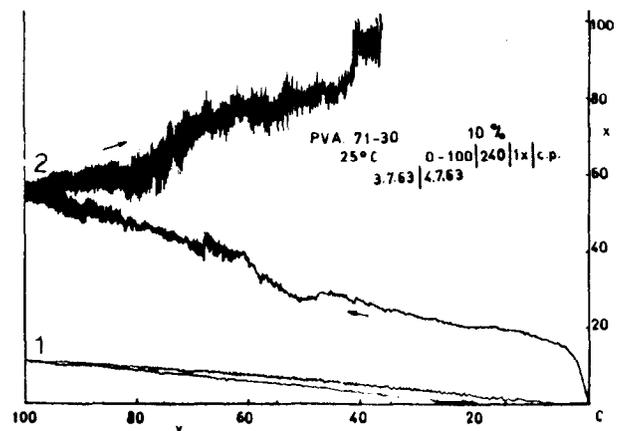


Abb. 21: Rheogramme einer PVA-Lösung ohne (Kurve 1) und mit (Kurve 2) Kongorotzugabe

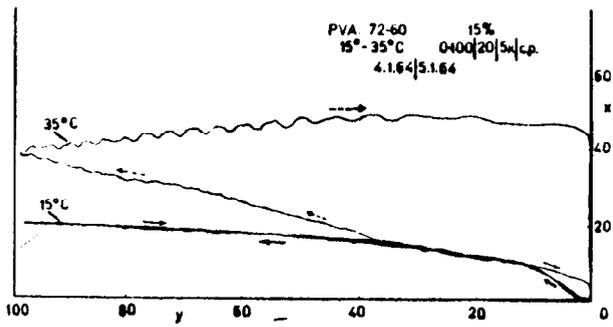


Abb. 22: Rheogramme von 15 %igen PVA-Lösungen, bei 15 °C und 35 °C gemessen

oder die Querkraft (Weissemberg-Effekt) zu ertragen. Bei dem Acetylrückstände enthaltenden, d. h. bei dem nicht vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohol, ruft die Zugabe von Kongorot an einem gewissen Punkt eine normale Thixotropie hervor. Die Temperatur, wenn sie unter dem Schmelzpunkt gehalten wird, erleichtert die Prozesse, welche die Struktur innerhalb der Lösung verändern, so daß sich die Thixotropie schneller offenbart (Abb. 22). Letztere wird auch von der Alterung im Ruhezustand gefördert, d. h., die Antithixotropie, die in der frischen Lösung vorhanden ist (24 Stunden nach der Herstellung) nimmt mit der Zeit zu, auch wenn die Lösung nicht gerührt wird.

Wir liefern für alle Industriezweige

THERMOMETER
ARÄOMETER
LABORGERÄTE

Spezialität:
KONTAKTHERMOMETER
RELAIS

GLAS-TRIEBEL
MANNHEIM-KÄFERTAL

Beitrag zur Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl in Modellfaserverbänden

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E. h. Walther Wegener,
 F. T. I. Dipl. Ing. Volker Heß,
 Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen; Dir.
 Prof. Dr.-Ing. Joachim Lünenschloß F. T. I.

Die Faseranzahlungleichmäßigkeit wird verteilungsfrei berechnet, wobei nachgewiesen wird, daß die Faserlängenverteilung allgemein einen Einfluß auf die Faseranzahlungleichmäßigkeit hat, jedoch nicht, wenn Varianz und Mittelwert der Faserendenanzahl in gleich großen Abschnitten einander gleich sind.

The unevenness of fiber number is calculated without considering the distribution, whereby is proved that the distribution of fiber length usually influences the unevenness of fiber number but does not have any effect if the variance and the average of the number of fiber ends are equal in sections of the same length.

1. Einleitung

Die Faseranzahlungleichmäßigkeit für verschiedene Faserverbandsmodelle ist Gegenstand einiger Arbeiten¹⁻¹⁰. In der vorliegenden Abhandlung werden ein allgemeines Faserverbandsmodell und eine neue Berechnungsmethode vorgestellt.

2. Das Modell und die zur Berechnung notwendigen Annahmen

Ein Faserverband sei ein beliebig langes Gebilde aus Fasern, die gestreckt und parallel zu der Faserverbandsachse liegen. Die Faserlängen sollen eine *reale* Wahrscheinlichkeitsverteilung haben. Die Fasern sollen unabhängig von ihrer Länge im Faserverband auftreten. Zudem wird vereinbart, daß die zufallsvariable Faseranzahl im Faserverbandsquerschnitt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung hat, die sich nicht mit der Länge des Faserverbandes ändert.

Von einem zu untersuchenden Faserverband sind im allgemeinen die mittlere Anzahl der Fasern, die mittlere Faserlänge sowie der (betonte) Variationskoeffizient der Faserlänge bekannt. Aus der Faseranzahl und der Faserlänge kann die mittlere Faserendendichte ermittelt werden. Zur Berechnung der Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl nach dem vorausbestimmten Modell ist darüber hinaus noch eine geeignete Annahme bezüglich der Streuung der Faserendendichte erforderlich.

An einem beliebigen Beobachtungspunkt x_0 der Faserverbandsachse wird ein Schnitt durch die Faserverbandsachse gelegt und die Anzahl der an dieser Stelle geschnittenen Fasern ermittelt. So ergibt sich die Anzahl aller Fasern, deren linke Enden links vom Beobachtungspunkt liegen und deren Länge größer als der Abstand zwischen dem linken Ende der Faser und dem Beobachtungspunkt ist. Alle anderen Fasern liefern keinen Beitrag zur Faseranzahl im Querschnitt am

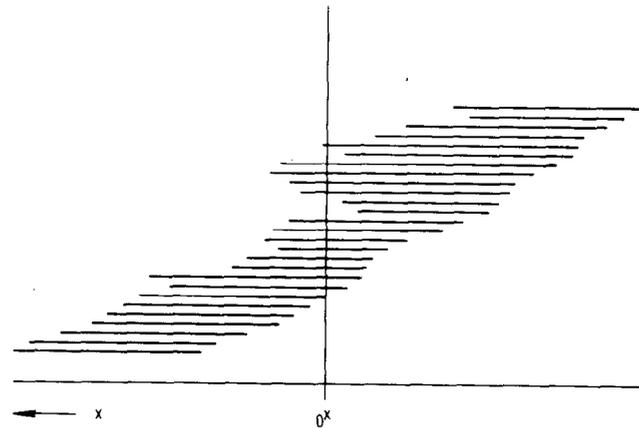


Abb. 1: Schnitt durch einen Faserverband an der Stelle x_0 , dem Beobachtungspunkt

Beobachtungspunkt. In der Abbildung 1 wird dies verdeutlicht. (Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn die Begriffe „links“ und „rechts“ miteinander vertauscht werden. Im folgenden soll unter *Faserende* das linke Faserende verstanden werden.)

Das Maß für die Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl im Querschnitt eines Faserverbandes ist der Variationskoeffizient der Faseranzahl V_n , definiert durch:

$$V_n = \frac{\sigma_n}{\bar{n}} \tag{1}$$

Hierin bedeuten:

- V_n Variationskoeffizient der Faseranzahl im Querschnitt
- \bar{n} Faseranzahl, mittlere Faseranzahl
- σ_n Standardabweichung der Faseranzahl.

3. Berechnung der Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl bei vorgegebener Streuung der Faserendendichte

Zur Berechnung der Faseranzahl im Querschnitt wird der Faserverband links vom Beobachtungspunkt in kleine Längenabschnitte Δx aufgeteilt und alle linken in einem Längenabschnitt beginnenden Faserenden werden so verschoben, daß sie die gleiche Abszisse besitzen. Sind die Abschnitte Δx genügend klein, so ist der aus dieser Verschiebung entstehende Fehler vernachlässigbar klein. Die Längenabschnitte Δx werden mit einem Index versehen. Δx_1 ist der erste, links von dem Beobachtungspunkt liegende Abschnitt, Δx_i der *i*-te, links vom Beobachtungspunkt liegende Abschnitt. Wenn im Abschnitt Δx_i Δn_i Fasern beginnen, so kann der Beitrag dieser Fasern im Beobachtungsquerschnitt bestimmt werden. Aus der Abbildung 2 ist zu ersehen, daß im Querschnitt an der Stelle x_0 (Beobachtungspunkt) der Beitrag einer beliebigen Faser zum Zählergebnis gleich 1 ist, wenn die Faser die Länge $x_0 - x_i$ besitzt oder überschreitet und gleich 0 wird; wenn dies nicht der Fall ist, ist x_i die linke Begrenzung des Längenabschnittes Δx_i . Insgesamt ist der Beitrag der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern Δn_i zum Zählergebnis an der Stelle x_0 :

$$n_1 = \sum_{j=1}^{\Delta n_1} (1_{ij} \geq x_0 - x_j) \cdot \sum_{j=1}^{\Delta n_1} k_{ij} \tag{2}$$

Hierin bedeuten:

- n_i der Beitrag der in Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern Δn_i zum Zählergebnis an der Stelle x_0
- Δn_i die im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern
- l_{ij} Länge der im Abschnitt Δx_i beginnenden Faser j .
- $(l_{ij} \geq x_0 - x_i) = k_{ij}$ ein Ausdruck, der den Wert 1 annimmt, wenn die in den Klammern stehende Ungleichung erfüllt ist, und 0 wenn dies nicht eintrifft.
- $n_i, l_{ij}, \Delta n_i$ und $k_{ij} = (l_{ij} \geq x_0 - x_i)$ sind Zufallsvariable

Hierin bedeuten:

- $n(x_0)$ Anzahl der Fasern im Querschnitt am Punkt x_0
- Δn_i Anzahl der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern
- i_{max} Index von x , so daß $x_0 - x_{i_{max}} > l_{max}$ ist.

Zur Berechnung des im Querschnitt vorhandenen Mittelwertes und der Varianz der Faseranzahl werden zunächst die entsprechenden Ausdrücke für n_i (Gleichung 2) untersucht. k_{ij} ist eine Zufallsvariable, die die Werte 0 oder 1 annehmen kann. Der Erwartungswert $E(k_{ij}) = p_i$ ergibt sich unmittelbar aus der Bedeutung von k_{ij} . Er erhält den Wert 1, wenn die j -te Faser im i -ten Abschnitt größer ist als $x_0 - x_i$. Der Erwartungswert $E(k_{ij})$ ist daher:

$$E(k_{ij}) = 1 - F(1 - x_0 - x_i) = p_i \tag{6}$$

Hierin bedeuten:

- $E(k_{ij})$ Erwartungswert der Zufallsvariablen k_{ij}
- $F(1 - x_0 - x_i)$ Verteilungsfunktion der Faserlänge, anzahlbetont.
- p_i Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Länge der Fasern gleich oder größer ist als $x_0 - x_i$.

Die null-eins-verteilte Zufallsvariable k_{ij} hat also den Erwartungswert (Mittelwert) p_i . Damit ist auch die Varianz $\sigma^2(k_{ij})$ bekannt.

$$\sigma^2(k_{ij}) = p_i(1 - p_i) \tag{7}$$

Hierin bedeuten:

- $\sigma(k_{ij})$ Varianz der Zufallsvariablen k_{ij}
- p_i Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Länge der Fasern gleich oder größer ist als $x_0 - x_i$.

In der Gleichung (2) ist Δn_i die Anzahl der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern. Es wird angenommen, daß diese Anzahl von der Länge der beginnenden Fasern unabhängig ist. Falls die beginnenden Fasern in Gruppen auftreten wird angenommen, daß die Gruppenbildung nicht von der Länge der beteiligten Fasern abhängig ist. Δn_i folge einer diskreten Verteilung mit dem Erwartungswert

$$E(\Delta n_i) = \lambda_i \Delta x, \quad \lambda_i > 0 \tag{8}$$

und der Varianz

$$\sigma^2(\Delta n_i) = \lambda_i \Delta x, \quad \lambda_i \geq 0$$

Hierin bedeuten:

- $E(\Delta n_i)$ Erwartungswert der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern
- λ_i mittlere Anzahl der beginnenden Fasern je Längeneinheit im Abschnitt Δx_i
- $\sigma^2(\Delta n_i)$ Varianz der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern
- Δx Längeneinheit

Die Zufallsgröße der Gleichung (2):

$$n_i = \sum_{j=1}^{\Delta n_i} k_{ij} \tag{9}$$

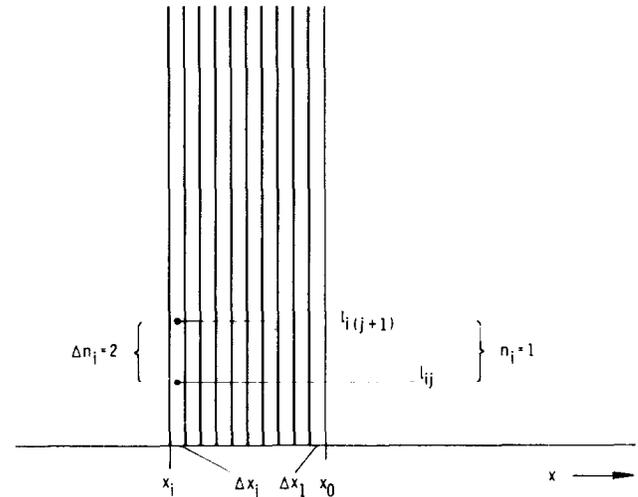


Abb. 2: Beitrag der Δn_i -Fasern zum Zählergebnis im Querschnitt an dem Beobachtungspunkt x_0

Zur Bestimmung der Faseranzahl an der Stelle x_0 , dem Beobachtungspunkt, werden alle Beiträge der links vom Beobachtungspunkt beginnenden Fasern addiert.

Es ist:

$$n(x_0) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \tag{3}$$

Hierin bedeuten:

- $n(x_0)$ Anzahl der Fasern am Beobachtungspunkt x_0 , $n(x_0)$ ist eine Zufallsvariable.
- Δn_i Beitrag der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern zum Zählergebnis am Beobachtungspunkt.

Unter der Berücksichtigung der Gleichung(2) wird

$$n(x_0) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\Delta n_i} k_{ij} \tag{4}$$

Die erste Summe in der Gleichung (4) wird formal bis $i = \infty$ gebildet. Indes wird am Beobachtungspunkt bei einer gegebenen Faserlängenverteilung die längste Faser keinen Beitrag zur Faseranzahl im Faserverbandsquerschnitt liefern, wenn diese Faser im Abschnitt Δx_i beginnt, für den der Wert $x_0 - x_i > l_{max}$ gilt.

Demnach ist:

$$n(x_0) = \sum_{i=1}^{i_{max}} \sum_{j=1}^{\Delta n_i} k_{ij} \tag{5}$$

besitzt unter diesen Bedingungen eine zusammengesetzte Verteilung, deren Erwartungswert und Varianz unter der gegebenen Voraussetzung, daß Δn_i und k_{ii} unabhängig voneinander auftreten, berechnet werden können^{2, 11}:

$$E(n_i) = E(\Delta n_i) \cdot E(k_i) \tag{10}$$

$$\sigma^2(n_i) = E(\Delta n_i) \cdot \sigma^2(k_i) + E^2(k_i) \cdot \sigma^2(\Delta n_i) \tag{11}$$

Hierin bedeuten:

$E(n_i)$ Erwartungswert der im Abschnitt Δx_i beginnenden und in den Faserverbandsquerschnitt am Beobachtungspunkt hineinreichenden Fasern

$E(\Delta n_i)$ Erwartungswert der im Abschnitt Δx_i beginnenden Fasern

$E(k_i)$ Erwartungswert der Zufallsvariablen k_i

$\sigma^2(n_i)$ Varianz der Zufallsvariablen n_i

$\sigma^2(k_i)$ Varianz der Zufallsvariablen k_i

$\sigma^2(\Delta n_i)$ Varianz der Zufallsvariablen Δn_i

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (6-9) ist:

$$E(n_i) = \lambda_i \Delta x \cdot p_i \tag{12}$$

$$\sigma^2(n_i) = \lambda_i \Delta x \cdot p_i (1 - p_i) + \lambda_i^2 \Delta x^2 \cdot p_i^2 \tag{13}$$

Es wird angenommen, daß der Erwartungswert und die Varianz der in einem Abschnitt Δx beginnenden Fasern unabhängig von x ist, so daß gilt:

$$\lambda_i = \lambda \quad \chi_i = \chi$$

Dagegen ändert sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß an der Stelle x_i beginnende Fasern einen Beitrag zur Faseranzahl am Beobachtungspunkt x_0 liefern, entsprechend der Verteilungsfunktion der Faserlänge. Zur Berechnung des Erwartungswertes und der Varianz der Zufallsvariablen $n(x_0)$ am Beobachtungspunkt sind die Gleichungen (3) und (5) zu berücksichtigen, d. h., die Beiträge n_i sind bis $i = i_{\max}$ zu summieren. Da der Erwartungswert einer Summe von Zufallsvariablen gleich der Summe der Erwartungswerte ist, gilt:

$$E(n(x_0)) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} E(n_i) \tag{14}$$

Für die Varianz der Summe von Zufallsvariablen gilt entsprechendes nur unter der Voraussetzung, daß die Zufallsvariablen voneinander unabhängig sind. Im vorliegenden Fall sei dies gegeben. Für den Erwartungswert und die Varianz gilt dann:

$$E(n(x_0)) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \lambda \Delta x \cdot p_i \tag{15}$$

$$\sigma^2(n(x_0)) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \lambda \Delta x \cdot p_i (1 - p_i) + \sum_{i=1}^{i_{\max}} \lambda^2 \Delta x^2 \cdot p_i^2 \tag{16}$$

Für $\Delta x \rightarrow 0$ können die Summen als Integrale dargestellt werden. Es gilt:

$$E(n(x_0)) = \int_{x_0}^{x_0 + l_{\max}} \lambda p(x) dx \tag{17}$$

$$\sigma^2(n(x_0)) = \int_{x_0}^{x_0 + l_{\max}} \lambda p(x) [1 - p(x)] dx + \int_{x_0}^{x_0 + l_{\max}} \lambda^2 p^2(x) dx \tag{18}$$

An den Ergebnissen ändert sich nichts, wenn die Beobachtung an einer beliebigen Stelle x der Faserverbandsachse vorgenommen wird. Zur Vereinfachung wird an diesem Beobachtungspunkt eine neue Variable eingeführt, die äquivalent zu x_i in negativer x -Richtung verläuft.

Für den Erwartungswert und die Varianz der Faseranzahl im Querschnitt folgt daraus:

$$E(n(x)) = \lambda \int_0^{l_{\max}} [1 - F(l)] dl \tag{19}$$

$$\sigma^2(n(x)) = \lambda \int_0^{l_{\max}} [1 - F(l)] [F(l)] dl + \lambda^2 \int_0^{l_{\max}} [1 - F(l)]^2 dl \tag{20}$$

Hierin bedeuten:

$E[n(x)]$ Erwartungswert der Faseranzahl im Faserverbandsquerschnitt, mittlere Anzahl der (linken) Faserenden je Längeneinheit, Faserendendichte

$F(l)$ Verteilungsfunktion der Faserlänge, anzahlbetont

$\sigma^2[n(x)]$ Varianz der Faseranzahl im Faserverbandsquerschnitt der Faserendendichte zugeordnete Varianzdichte

Für den wichtigen Sonderfall $\lambda = \lambda'$ d. h. für den Fall, daß der Erwartungswert der in einem Abschnitt Δx beginnenden Fasern gleich der Varianz ist, vereinfacht sich der Ausdruck für die Varianz der Faseranzahlen im Querschnitt zu.

$$\sigma^2(n(x)) = \lambda \int_0^{l_{\max}} [1 - F(l)] [F(l) + 1 - F(l)] dl = \lambda \int_0^{l_{\max}} [1 - F(l)] dl = E(n(x)) \tag{21}$$

In diesem Fall ist der Erwartungswert der Faseranzahl im Querschnitt gleich der Varianz. Dabei ist zu bemerken, daß keinerlei Vereinbarungen über den Typ der Faserendendichteverteilung getroffen wurden. Unter der Voraussetzung einer rein zufälligen Anordnung der Faserenden im Faserverband ist die Anzahl der in einem Abschnitt Δx beginnenden Fasern eine poissonverteilte Zufallsvariable, deren Erwartungswert gleich der Varianz ist.

Durch partielle Integration lassen sich die in den Gleichungen (19) und (21) für den Mittelwert und die Varianz stehenden Integrale auswerten. Für den Fall $\lambda = \lambda'$ gilt:

$$E(n(x)) = \sigma^2(n(x)) = \lambda \cdot E(l) = \bar{n} \tag{22}$$

*) Unabhängig vom Typ der Faserlängenverteilung ist hierbei Varianz und Mittelwert der Faseranzahl bei gegebener Faserendendichte nur eine Funktion der mittleren Faserlänge (anzahlbetont). Vergleiche Martindale²!

Weicht λ' von λ ab, so ändert sich die Varianz $\sigma^2 [n(x)]$. In Übereinstimmung mit Wegener⁹ und Ehrler¹⁰ wird der Faserendenindex eingeführt:

$$i_{FE}^2 = \frac{\lambda' \Delta x}{\lambda^2 x} \quad (23)$$

Hierin bedeuten:

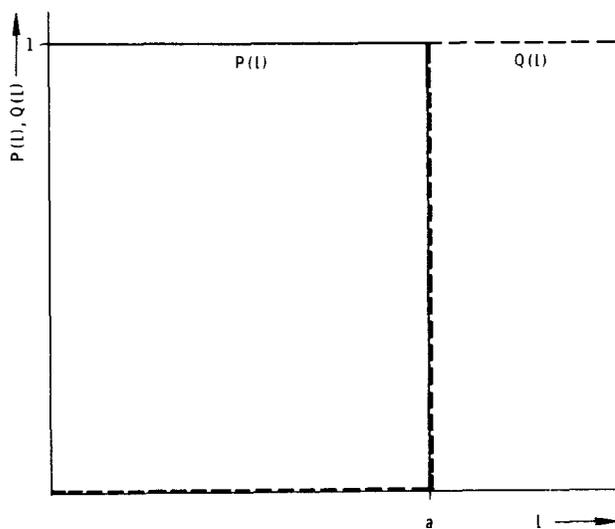
- i_{FE} Faserendenindex
- $\lambda' \Delta x$ Varianz der Faserendenanzahl im Abschnitt Δx
- $\lambda \Delta x$ Mittelwert der Faserendenanzahl im Abschnitt Δx

Unabhängig vom Typ der Faserlängenverteilung ist hierbei Varianz und Mittelwert der Faseranzahl bei gegebener Faserendendichte nur eine Funktion der mittleren Faserlänge (anzahlbetont). (Vergl. Martindale [2])

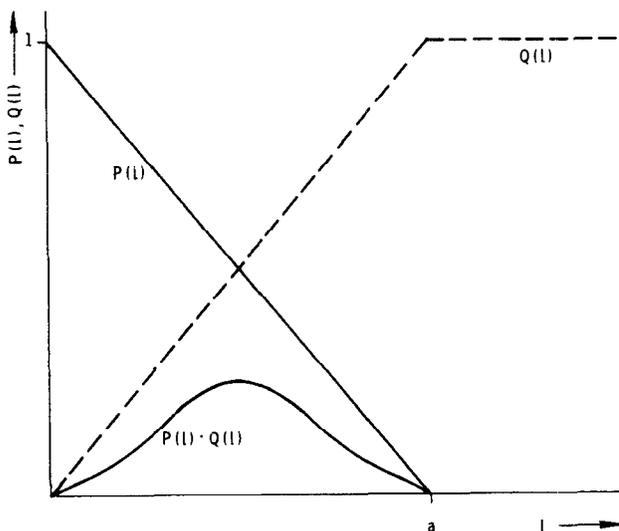
Der Faserendenindex wird in Gleichung (21) eingesetzt:

$$\sigma^2 [n(x)] = \lambda \int_0^{l_{max}} |1 - F(l)| |F(l)| dl + i_{FE}^2 \int_0^{l_{max}} (1 - F(l))^2 dl \quad (24)$$

Abb. 3: Funktionen P(l) und Q(l) für:
1) bei konstanter Faserlänge l = a.



2) bei gleichverteilten Faserlängen im Bereich 0-a



Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks wird zunächst das Integral

$$J = \int_0^{l_{max}} |1 - F(l)| |F(l)| dl \quad (25)$$

untersucht. In der Abbildung 3 sind die Funktionen $P(l) = 1 - F(l)$ und $Q(l) = F(l)$ für zwei willkürliche Fälle:

- konstante Faserlänge $l = a$ und
- im Bereich $0, a =$ gleichverteilte Faserlängen, dargestellt.

Wie aus der Abbildung 3 hervorgeht, ist bei konstanter Faserlänge das Produkt an jeder Stelle $P(l) \cdot Q(l) = 0$. Infolgedessen hat das Integral J für eine konstante Faserlänge den Wert 0. Bei gleichverteilter Faserlänge dagegen ist der Wert des Integrals von 0 verschieden. In erster Näherung ist anzunehmen, daß der Wert des Integrals J mit zunehmender Streuung der zugrundeliegenden Verteilung zunimmt. Die Dimension des Integrals (eine Länge) und das der Streuung äquivalente Verhalten geben Anlaß, den Wert des Integrals mit der Standardabweichung zu vergleichen. Dazu wird das Integral für verschiedene Verteilungsfunktionen berechnet und mit der entsprechenden Standardabweichung der einzelnen Verteilungen verglichen (Tab. 1).

Tabelle 1: Vergleich von J (Gl. 25) und Standardabweichungen für verschiedene Faserlängenverteilungen

Verteilung	Wahrscheinlichkeitsdichte	J	$\frac{\sigma}{2}$
Zweipunkt	$P(l_1) - P(l_2) = 0,5$	$\frac{ l_2 - l_1 }{4}$	$\frac{ l_1 - l_2 }{4}$
Rechteck	$f(l) = \begin{cases} \frac{1}{a}; & 0 \leq l \leq a \\ 0; & l < 0; a < l \end{cases}$	$\frac{a}{6}$	$\frac{a}{4\sqrt{3}} = \frac{a}{6,928}$
Normal	$f(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(l-\bar{l})^2}{2\sigma^2}\right]$	$\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} = \frac{\sigma}{1,772}$	$\frac{\sigma}{2}$
Exponential	$f(l) = k \cdot e^{-kl}$	$\frac{1}{2k}$	$\frac{1}{2k}$

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß J in den genannten Fällen nicht wesentlich von $\sigma/2$ abweicht. Dabei wurden Verteilungen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zum Vergleich herangezogen. Im folgenden soll mit der Näherung $J = \sigma/2$ weitergerechnet werden. Damit wird:

$$\sigma^2 [n(x)] = \lambda \left(\frac{\sigma_1}{2} + i_{FE}^2 \left(\bar{l} - \frac{\sigma_1}{2} \right) \right) = \bar{n} \left(\frac{V_1}{2} + i_{FE}^2 (1 - \frac{V_1}{2}) \right) \quad (26)$$

Hierin bedeuten:

- $E[n(x)] = \bar{n}$ Erwartungswert, Mittelwert der Faseranzahl im Faserquerschnitt
- mittlere Anzahl der Faserenden je Längeneinheit
- σ_1, V_1 Standardabweichung, Variationskoeffizient der Faserlänge, (anzahlbetont)
- i_{FE} Faserendenindex

Schließlich läßt sich für den Variationskoeffizienten der Faseranzahl im Querschnitt schreiben:

$$v_n = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{v_l}{2} + i_{FE}^2 \left(1 - \frac{v_l}{2} \right) \right)} \quad (27)$$

Wegener⁹ und Ehrler⁹ ordneten realen Garnen Faserendenindizes $i_{FE} > 1$ zu. Wird das Verhältnis des Variationskoeffizienten eines in diesem Sinne als real bezeichneten Garns zu dem Variationskoeffizienten eines idealen Garns als Ungleichmäßigkeitsindex K bezeichnet, so ergibt sich:

$$K = \sqrt{\frac{J}{i} + i_{FE}^2 \left(1 - \frac{J}{i} \right)} = \sqrt{\frac{v_l}{2} + i_{FE}^2 \left(1 - \frac{v_l}{2} \right)} \quad (28)$$

Wegener⁹ und Ehrler⁹ fanden an Hand von simulierten Faserverbänden mit Hilfe der stufenweisen Regressionsanalyse folgende Gleichung für den Ungleichmäßigkeitsindex K^* :

$$K^* = 1,00 + 1,01 (i_{FE} - 1) e^{-v_l} + (0,095 v_l - 0,03 v_l^2) (i_{FE}^2 - 1) \quad (29)$$

Hierin bedeuten:

- K^* Ungleichmäßigkeitsindex als Funktion von i_{FE} und v_l nach Wegener [9] und Ehrler [9]
- i_{FE} Faserendenindex
- v_l Variationskoeffizient der Faserlänge

Die gute Übereinstimmung zwischen den Funktionen K und K^* ist aus der Abbildung 4 zu ersehen. Bei Faserendenindizes i_{FE} 0,25 treten jedoch größere Abweichungen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Regressionsanalyse⁹ lediglich i_{FE} -Werte im Bereich $0,25 i_{FE} \leq 3,3$ berücksichtigt wurden. Das Bestimmtheitsmaß bei der Regressionsanalyse ist dennoch für diesen Bereich sehr hoch: $B = 0,998$. Die Gültigkeit der Gleichung (30) für $i_{FE} = 0 \dots 0,25$ wurde durch entsprechende Simulationen überprüft.

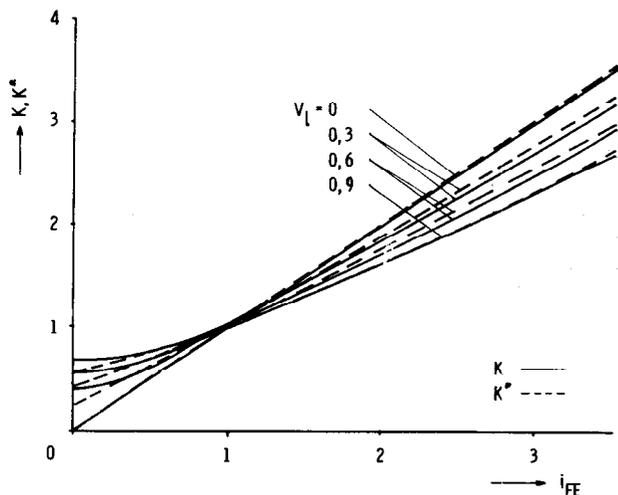


Abb. 4: Ungleichmäßigkeitsfaktor K (Gl. 28) bzw. K^* (Gl. 29) nach Wegener⁹ und Ehrler⁹ in Abhängigkeit von dem Faserendenindex i_{FE} für verschiedene Variationskoeffizienten der Faserlängenverteilung

Im Fall $i_{FE} = 0$, d. h. bei konstanter Faserendendichte, ist:

$$K = \sqrt{\frac{J}{in}} = \sqrt{\frac{v_l}{2}} \quad (30)$$

und der Variationskoeffizient der Faseranzahl im Querschnitt ist:

$$v_n = \sqrt{\frac{J}{in}} = \sqrt{\frac{v_l}{2n}} \quad (31)$$

Sulser¹² vermutet, daß bei konstanter Faserendendichte der Einfluß der Faserlängenstreuung auf den Variationskoeffizienten der Faseranzahl durch den Faktor $\sqrt{1 + v_l^2}$ gegeben ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Entwicklung der Gleichungen ist vorausgesetzt, daß die Fasern unabhängig voneinander und nicht durch ihre Länge beeinflusst im Faserverband auftreten. Der Mittelwert und die Varianz der in Abschnitten der Länge Δx auftretenden Faserendenanzahl werden allgemein vorgegeben. Diesbezügliche Verteilungen werden nicht genannt.

Die Faseranzahlungleichmäßigkeit ist abhängig vom Faserendenindex i_{FE} , der die Faseranordnung in einem Faserverband relativ beschreibt, und von einem Merkmal der Faserlängenverteilung, das näherungsweise durch $v_l/2$ gegeben ist.

Für den Fall $i_{FE} = 1$ werden die bekannten Ergebnisse für das Poissonmodell erzielt, ohne daß die Faserendenanzahl poissonverteilt sein muß. Darauf weisen bereits Wegener⁹ und Ehrler⁹ hin. Formal wird gezeigt, daß der Einfluß der Faserlänge auf die Anzahlgleichmäßigkeit im Falle $i_{FE} = 1$ verschwindet. In den Bereichen $i_{FE} < 1$ und $i_{FE} > 1$ gelten die von Wegener⁹ und Ehrler⁹ beschriebenen Zusammenhänge. Von praktischer Bedeutung ist die die Ungleichmäßigkeit verringernde Wirkung stark streuender Faserlängen im Bereich $i_{FE} > 1$, z. B. bei der Anordnung der Fasern in Gruppen.

Die erhaltenen Gleichungen (24, 28) beschreiben exakt den Einfluß von poissonverteilten Fasergruppen mit konstanter Gruppengröße auf die Ungleichmäßigkeit der Faseranzahl (siehe auch Lit. 7). In diesem Fall ist $i_{FE}^2 = g$, wobei g die konstante Anzahl der Fasern je Gruppe bezeichnet.

Bei der Ableitung des Ausdrucks für die Varianz der Faseranzahl im Faserverbandsquerschnitt wurde angenommen, daß die Faserendenanzahlen in benachbarten Abschnitten unabhängig voneinander sind. Es ist jeweils zu prüfen, ob die Berechtigung zu dieser Annahme gegeben ist. Bei der Durchführung der Faserverbandssimulation⁹ wurde die Anzahl der in den einzelnen Abschnitten Δx beginnenden Fasern zufällig bestimmt; damit ist Unabhängigkeit von Abschnitt zu Abschnitt gewährleistet⁹. Gleiches gilt, wenn die Fasern in Gruppen auftreten und die Gruppenendenanzahl in Abschnitten Δx poissonverteilt ist.

Vroomen¹⁰ untersuchte die Faseranzahlungleichmäßigkeit für das sogenannte *Hyper-Poisson-Modell*. In diesem Modell wird angenommen, daß die Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Faserenden

hyperexponentiell verteilt sind. Der Variationskoeffizient der Faserabstände ist dabei größer als 1. Vroomen¹⁰ berechnet aus dieser Faserabstandsverteilung die Faserendenfunktion. Diese läßt erkennen, daß die Faserendanzahlen in eng benachbarten Abschnitten nicht unabhängig voneinander sind. Der sich daraus ergebende Korrelationseinfluß ist in dem von Vroomen angegebenen Beispiel offenbar vernachlässigbar klein, denn das Ergebnis der Berechnung¹⁰ entspricht den Gleichungen (24, 28), wenn i_{FE}^2 gemäß Gleichung (23) für $\Delta x \gg \infty$ berechnet wird.

Das vorgestellte Modell, gültig in Bereichen für einen einkomponentigen Faserverband, läßt sich auf einfache Weise zur Untersuchung der Faseranzahlungleichmäßigkeit und der Mischungsungleichmäßigkeit zweikomponentiger Garne erweitern. Nach der Einführung der Faserquerschnitte und der unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren können verschiedene Probleme im Zusammenhang mit der kapazitiven Ungleichmäßigkeitsprüfung zweikomponentiger Garne bearbeitet werden.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Abhandlung wird mit Hilfe einer Modellvorstellung über die Faseranordnung gezeigt, daß die Faseranzahlungleichmäßigkeit allgemein von der Faseranordnung und von der Faserlängenverteilung abhängig ist. Der Einfluß der Faserlängenverteilung ist in weiten Bereichen unabhängig vom Typ der Faserlängenverteilung, näherungsweise gegeben durch den halben Variationskoeffizienten der Faserlängenverteilung. Indes hat die Faserlängenverteilung keinen Einfluß auf die Faseranzahlungleichmäßigkeit, wenn die Varianz der Faserendanzahl in Faserverbandsabschnitten gleich dem Mittelwert der Faserendanzahl in gleichgroßen Abschnitten ist.

Literatur:

- 1) J. L. Spencer-Smith, H. A. C. Todd: A Time Series Method with-in Textile Research; J. Royal Stat. Soc. Suppl. B. 131-145 (1941)
- 2) I. G. Martindale: A New Method of Measuring the Irregularity of Yarns with Some Observations on the Origin of Irregularities in Worsted Sliver and Yarns; I. Text. Inst. 36, T 35-T 47 (1945)
- 3) H. Breny: Variance and Autocorrelation of Thickness in Random Slivers; Appl. Sci. Res., Sect. A. 3, 433-456 (1951)
- 4) A. M. Vanden Abeele: Contribution of the Study of Irregularity of Yarns, Rovings and Slivers; J. Text. Inst. 42 P 162 - P 168 (1951)
- 5) M. Hannah, S. Rodden: Variance-length Relations in a Yarn with Restricted Variation in Fibre Position; J. Text. Inst. 47, T 402 - T 412 (1956)
- 6) H.-J. Henning: Statistische Methoden bei der Bewertung der Garnungleichmäßigkeit; Melliand Textilber. 36, 702-705, 785-786, 894-895, 991 (1955)
- 7) F. Vroomen: Construction realute de rubans indéaux; Ann. Sci. Tex. Belg. No. 3, 7-44 (1966)
- 8) H. Giesekus: Die statistische Analyse der Garn- und Fadenungleichmäßigkeit; Faserforsch. Textiltech. 10, 275-282, 338-345, 359-368, 420-429, 598 (1959)
- 9) W. Wegener, P. Ehrler: Die Faseranzahlverteilung realer Faserverbände und der Ungleichmäßigkeitsindex K; Melliand Textilber. 51, 509-514, 629-634, 746-750 (1970)
- 10) F. Vroomen: Le processus stochastique des fils de laine peignée; 5. Internationale Wolltextil-Forschungskonferenz, Aachen Vol. V 473-483 (1975)
- 11) M. Fisz: Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik; VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin; 249 (1976)
- 12) H. Sulser: Theoretische Grundlagen für die Beurteilung der Ungleichmäßigkeit von Garnen; Text. Rdsch. 7, 464-469 (1952); 8, 82-83 (1953)

KORROSIONSSCHUTZ W. HÖHNEL KG.

Sandstrahl-, Flammstrahl-, mechanische Entrostung,
staubfreies Sandstrahlen mit Vacu-Blast,
Naßstrahlen, Schutz- und Industrieanstriche aller Art,
Behälterauskleidungen mit lösungsmittelfreiem
Kunststoff,
Holzschutz, Isolierungen und Streichgummierungen,
Metallspritzten von Zink, Aluminium und Aluminium-
legierungen, kathodischer Korrosionsschutz,
Klimatisierung zur Trockenlegung von schwitzwasser-
feuchten Anlageteilen.

A-4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5
TEL. (0 72 22) 2 21 01, 2 21 02, 2 81 74, FS 02 1469
POSTFACH 202, TELEGRAMMADR.: Höhnel KG Linz
KORROSIONSSCHUTZWERK LINZ, Zamenhofstraße 41

Maschinensysteme zur Herstellung von Synthesebändchenfäden und monoaxial gestreckter Synthesefolien und deren textile Verarbeitung

Ing. Alfred Plammer, Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing

Die Herstellung und Verarbeitung von verstreckten Polyolefinfolien und -bändchen hat in den vergangenen zehn Jahren eine weltweite Entwicklung erfahren. Auf den verschiedensten Gebieten, wie z.B. Schwergutsäcke, Netzsäcke, Teppichgrundgewebe, Verpackung, Abdeckungen und Planen, haben Polyolefinbändchengewebe traditionelle Faserrohstoffe wie Jute oder Baumwolle verdrängt.

Für die Spulen-, Teil- oder Vollkettbaumherstellung werden die modernsten Maschinensysteme gezeigt und erklärt. Es wird für die speziellen textilen Verarbeitungsweisen das dafür zweckentsprechende und wirtschaftlichste System vorgestellt. Neben dem Arbeiten vom Kettbaum hat sich auch das System des Folienschneidens an der Web- oder Raschelmaschine entwickelt. Der wirtschaftliche Vorteil für einzelne Anwendungsgebiete wird gezeigt.

Die Verarbeitung von Fäden und Folien auf Flachweb-, Rundweb- und Raschelmaschinen, ausgerichtet auf vorteilhafteste Herstellungsmethode und geringsten Materialaufwand sowie bezogen auf das Produkt, wird für die Haupterzeugnisse auf diesem Textilienggebiet kurz demonstriert.

Derartige Gewebe werden extrusionsbeschichtet, um Wasserdichtheit zu erreichen. Eine solche Einrichtung, auch mit einem Kaschiersystem, wird gezeigt.

Eine kurzgefaßte Zusammenstellung einer Konfektion von Säcken, Großsäcken und Planen schließt die Betrachtungen über die Verarbeitung.

The production and processing of stretched polyolefin films and tapes has undergone a world-wide development in the last ten years. In various fields of application, e. g. for heavy-duty sacks, net bags, carpet backing, packaging materials, covers and tarpaulins, fabrics of polyolefin tapes have replaced jute or cotton, the traditional fibre raw materials.

The most up-to-date machine systems for the production of bobbins, partial warp beams and full warp beams are shown and explained. The most suitable and economic system for special textile processing is introduced.

Apart from operation off the warp-beam, the system of film cutting on the weaving machine or on the Raschel machine has been developed. The economic advantage for particular applications is demonstrated.

The processing of film tapes and films on flat weaving machines, circular weaving machines und Raschel machines aimed at the most favourable production method and the lowest material consumption related to the product is briefly shown for the main products in this field of textiles.

Such fabrics are extrusion-coated to become water-proof. A machine for this purpose, also with a laminating system, is shown.

With a short survey of the production of bags, heavy-duty sacks and tarpaulins the comments on processing are concluded.

Einleitung

Produkte aus längsgestreckten Folien und Folienfäden sind uns im täglichen Gebrauch zur Selbstverständlich-

keit geworden. Seit vielen Jahren werden für die Verpackung von landwirtschaftlichen Produkten, z. B. Kartoffeln, Zwiebeln usw., aber auch von Getreide, Mehl, Zucker und vielen Produkten der chemischen Industrie, diese Erzeugnisse in Form von Säcken verwendet.

Der Großteil der am Markt angebotenen Tuftingteppiche hat als Trägermaterial Polypropylenbändchengewebe.

Für viele Verpackungszwecke, z. B. von Chemie- und Naturfasern, von Teppichen usw. werden beschichtete Folienbändchengewebe verwendet. Auch für Abdeckungen und Planen eignen sich diese beschichteten Gewebe wegen ihres geringen Gewichtes und der hohen Gebrauchstüchtigkeit.

Herstellung und Vorbereitung der Folienfäden

Für die meisten Anwendungsgebiete hat sich die Verwendung von Polypropylen und hochdichtem Polyäthylen als zweckmäßigster Rohstoff gezeigt. Deshalb wurden die sich heute auf dem Markt befindlichen Anlagen, Maschinen und Einrichtungen für die Verarbeitung dieser beiden Rohstoffe ausgerichtet.

Generell wird aus dem Granulat eine Folie erzeugt, die unter dem Einfluß von Temperatur verstreckt wird und dadurch eine entsprechende Festigkeit erreicht.

Bei der Herstellung von Folienfäden wird die Folie bereits vor dem Verstreckprozeß in Streifen geschnitten.

Dies kann auf verschiedene Art erfolgen:

- Die Abbildung 1 zeigt eine Folienfadenanlage, ausgerüstet mit Extruder, Flachdüse und Kühlwalze. Die Folie wird vor dem Streckvorgang in Streifen geschnitten, auf einer beheizten Platte verstreckt, stabilisiert, gekühlt und auf Spulen aufgewickelt.

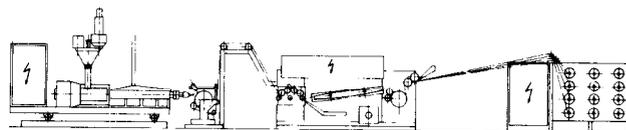


Abb. 1: Folienfadenanlage — Spulen

- Durch Verwendung eines Folienspeichers kann die Fadenschar auch auf einen Teil- oder Vollbaum aufgewickelt werden, wobei alle sonstigen Aggregate ähnlich ausgeführt werden (Abb. 2).

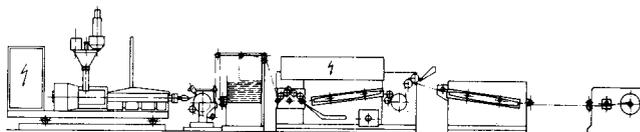


Abb. 2: Folienfadenanlage — Bäumen

- Stellt man auf einer Folienfadenanlage Teilbäume her, so muß man selbstverständlich durch Assemblieren in einem zweiten Prozeß die Vollbäume herstellen (Abb. 3)

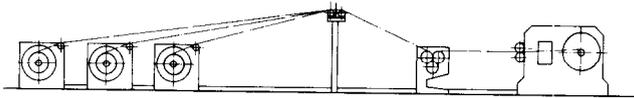


Abb. 3: Teilbäume — Vollbaum

- Die Abbildung 4 zeigt das bekannte Folienherstellungssystem mit Folienstreckwerk, nach dem monoaxial gestreckte Folien erzeugt werden. Diese werden stabilisiert, gekühlt und auf dem angeschlossenen Wendewickler zu Folienbobinen aufgewickelt. Diese monoaxial gestreckten Folien werden nach dem bekannten *Split-Weaving*- oder *Split-Knitting*-Verfahren zu gewebten oder gewirkten Flächengebilden verarbeitet.

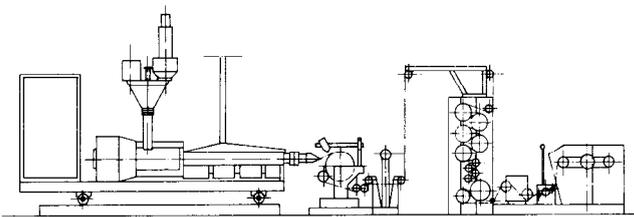


Abb. 4: Folienstreckanlage

Folienbändchen können beim Webprozeß sowohl als Kette als auch als Schuß direkt von der Kreuzspule verarbeitet werden. Für die industrielle Verarbeitung ist es wirtschaftlicher, von Teil- oder Vollkettbäumen auszugehen. Den Wirkmaschinen werden Folienbändchen vom Baum oder Gatter zugeführt; in sehr großem Ausmaß werden jedoch monoaxial gestreckte Folien direkt von der Folienrolle aufgearbeitet.

Die Entscheidung, welches der angeführten Systeme für ein bestimmtes Produkt und für einen bestimmten Markt wirtschaftlich am zweckmäßigsten ist, hängt von den lokalen Gegebenheiten ab.

Vorteile einzelner Verarbeitungssysteme

Die Vorteile des jeweiligen Systems zeigt Tabelle 1 am Beispiel von *Rundgeweben für die Sackherstellung*.

Tabelle 1: Schußkreuzspule, direkt von der Fadenanlage

1. Kette von der Spule	2. Kette von der Folie	3. Kette vom Baum oder Teilbaum
Sack mit hoher Nahtfestigkeit; vielfältige Variationsmöglichkeiten des Gewebes von der Kette; Fäden auf Spulen sind leichter zu produzieren als Folien oder Fäden auf Baum; kein Schneidwerk	stabiler Sack mit guter Planlage; geringer Platzbedarf der Folienablaßeinrichtung an der Webmaschine; gute Übersicht in der Produktion; rascher Produktwechsel	lange Laufzeit des Baumes; geringere Produktionskosten für Fadenherstellung, da keine Spulstellen; sehr guter übersichtlicher störungsfreier Betrieb

Nach diesem Beispiel wird man sich vom Markt her entscheiden müssen, ob man von der Folie oder vom Kettbaum arbeitet. Für Länder mit geringerer Industrialisierung emp-

fehlt sich das System mit der einfachsten Handhabung, nämlich das Arbeiten von der Spule. Geht man von der *Netzackherstellung* auf Raschelmaschinen als einem weiteren Beispiel aus, so gelten auch hier die drei gezeigten Möglichkeiten, die sowohl vom Markt als auch von den Produktionsbedingungen abhängen.

Für die *Teppichgrundgewebeerstellung* hat sich eindeutig die traditionelle Vorgangsweise als die zweckmäßigste erwiesen:

- Schußfadenherstellung auf Kreuzspule,
- Kettherstellung auf Kreuzspule und
- Herstellung von Vollbäumen auf einer Bäumenanlage.

Für *Verpackungsprodukte*, Abdeckungen und Planen muß man unter Berücksichtigung des Verwendungszweckes und der Warenbreite das entsprechende System wählen. Hier sind dem *Split-Weaving*-System bestimmte Einschränkungen, von der Breite der Ware her gesehen, gegeben.

Herstellung von Flächengebilden aus Folienfäden

Das *Flachweben* hat sich vor allem für die Herstellung von Teppichgrundgeweben als das zweckmäßigste Verfahren erwiesen. Das gilt auch für Drehergewebe, vor allem nach dem *Split-Weaving*-System, für allgemeine Verpackungen, Abdeckungen und Planen.

Das Rundweben hat die größere Wirtschaftlichkeit für die Herstellung von Schwergut- und Großsäcken, und zwar deshalb, weil die Festigkeit des geschlossenen Rundgewebes sowohl in der Prüfung als auch im praktischen Gebrauch den höchsten Anforderungen entspricht.

Man kann daher Schwergutsäcke und Großsäcke mit deutlich geringerem Materialaufwand herstellen, als dies auf Flachwebmaschinen mit Näh- oder Klebnaht möglich ist.

Neben den Drehersäcken, hergestellt auf Flachwebmaschinen, wird der größere Teil der Netzsäcke auf Raschelmaschinen produziert, weil diese Wirkmaschinen eine dreifach höhere Leistung erbringen.

Als Nachteil hat sich bisher gezeigt, daß auf Wirkmaschinen nur hochdichtes Polyäthylen in Folien- oder Fädenform wirtschaftlich verarbeitet werden kann, während beim Webprozeß auf Flach- oder Rundwebmaschinen vor allem Polypropylen industriell eingesetzt wird (Tab. 2).

Tabelle 2: Schwergutsack

Qualifikation	flach gewebt	rund gewebt
Gewebeeinsatz bei gleicher Festigkeit im Falltest	100 %	80 %
Sicherheit beim Handhaben	—	sicherere Verpackung, da keine Längsnaht
Herstellungskosten	—	20 bis 30 % Kosteneinsparung
Geweberherstellung	Umrüsten vorhandener Webmaschinen möglich; Flachwebmaschinen sind universeller einsetzbar	—
Gewebe-konstruktion	gut variierbar	wenig variierbar

Weiterverarbeitung der Flächengebilde

Für verschiedene Einsatzbereiche ist es zweckmäßig, gewebte oder gewirkte Bahnen aus Polyolefinen zu beschichten oder zu kaschieren. Damit wird in vielen Fällen beispielsweise Wasserundurchlässigkeit und Streifigkeit des Materials für eine nachfolgende Verarbeitungsstufe erreicht.

Es werden verschiedene Produkte beschichtet oder kaschiert:

- beschichtete Flach- oder Schlauchgewebe für Schwergutsack- oder Großsackherstellung,
- beidseitig beschichtete Drehergewebe für die Herstellung von Dachunterspannbahnen,
- Flachgewebe mit Papier im Extrusionsverfahren, laminiert für Papertex-Säcke,
- Verbundgewebe mit Aluminiumfolien für Isolations- und Reflexionszwecke, z. B. *Alucotex*.

Herstellung der Fertigprodukte

Die Konfektion von Säcken und Planen war viele Jahre lang reine Handarbeit. Erst in den letzten Jahren

wurden Einrichtungen entwickelt, um diese zeitraubenden und teuren Konfektionsarbeiten zu rationalisieren. Die Chemiefaser Lenzing AG hat zum Beispiel eine Sacknähsstraße für die Verarbeitung von Flachgeweben und Rundgeweben entwickelt und auf den Markt gebracht. Andere Spezialfirmen haben derartige Einrichtungen auch für Großsäcke entwickelt.

Das Herstellen von Planen kann heute sowohl vollkontinuierlich als auch auf halbautomatischen Planenschweißtischen erfolgen.

Jedes Produkt ist am Markt bestimmten Einflußgrößen ausgesetzt. Dies gilt besonders für Produkte, die aus Kohlenwasserstoffen, Erdgas oder Erdöl als Ausgangsrohstoff hergestellt werden.

Die optimale Ausnützung des Rohstoffes in seinen Eigenschaften und die optimale wirtschaftliche Verarbeitung werden auch in Zukunft maßgeblich für den Erfolg eines Produktes sein.

In diesem Sinne glauben wir, auch in Zukunft für die angeführten Produkte gute und sichere Marktchancen sehen zu können, auch bei steigenden Kosten für Rohstoff und Energie.



WASSERSTOFFPEROXID

IN ALLEN
HANDELSÜBLICHEN
KONZENTRATIONEN

UND FÜR ALLE ANWENDUNGSGEBIETE

ANWENDUNGSTECHNISCHE BERATUNG

ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE

GESELLSCHAFT M. B. H.

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

H₂ O₂

INSERENTENVERZEICHNIS

Chemiefaser Lenzing AG, 4860 Lenzing	13
1. Inserat	14
2. Inserat	45
3. Inserat	37
Glas-Triebel, D—6800 Mannheim 31	37
Wilhelm HÖHNEL KG, 4021 Linz/Donau	44
KSB—Pumpen, Ges. m.b.H., 1140 Wien	49
Österreichische Chemische Werke Ges.m.b.H., 1151 Wien	48
Stockhausen & Cie., Chemische Fabrik, D-4150 Krefeld	44
VÖEST-ALPINE MONTAGE Ges. m.b.H., vorm. G. Rumpel, 4020 Linz	24

*.. und **KSB** liefert Pumpen,
Kompressoren, Armaturen ..*

Senden Sie mir bitte kostenlos und unverbindlich ausführliches Informationsmaterial über:

- | | |
|---------------------------------------|------------------|
| <input type="checkbox"/> Pumpen | Name: |
| <input type="checkbox"/> Kompressoren | Anschrift: |
| <input type="checkbox"/> Armaturen | |

Bitte ausschneiden
und einsenden an:

KSB Österreich
Gesellschaft mbH.
1140 Wien, Rottstr. 24