

INHALTSVERZEICHNIS

Vergleich verschiedener Wege der CS ₂ -freien Herstellung von cellulosischen Chemiefasern	5
Prof. Dr. H. Schleicher und Dr. habil. H.-P. Fink Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow-Seehof (D)	
Möglichkeiten und Grenzen alternativer Verfahren zur Celluloseauflösung und Verformung	11
Prof. Dr. Werner Berger, Dresden (D)	
Properties and Structure of Lyocell and Viscose-Type Fibres in the Swollen State	19
Dr. Jürgen Lenz, Lenzing AG, Lenzing (A) Dr. Josef Schurz, Inst. f. Phys. Chemie der Universität Graz (A) Dr. Dieter Eichinger, Lenzing AG, Lenzing (A)	
Investigations for Preparation of Cellulose Solutions in NMMO and the Following Forming	27
Dr. Reinhard Maron, Dr. Christoph Michels, Dr. Eberhard Taeger Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff Forschung, Rudolstadt-Schwarza (D)	
Strukturbildung von Cellulosefasern aus Aminoxidlösungen	31
P. Weigel, J. Gensrich, H.-P. Fink Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow-Seehof (D)	
Was ist neu an den neuen Fasern der Gattung Lyocell?	37
Prof. Dr. Josef Schurz, Institut für Physikalische Chemie, Graz (A)	
Chemometrie und Spektroskopie – Ein Versuch zur Deutung der Komplexität der Naßfibrillierung bei nach dem Aminoxidverfahren versponnenen Cellulosefäden	41
R. W. Kessler, B. Quint und H. P. Böhler Institut für Angewandte Forschung, FH Reutlingen (D)	
Courtaulds Tencel Fibre in Apparel Fabrics	45
Dr. D. J. Cole, Courtaulds Fibres Tencel, Grimsby (GB)	
Cellulosic Filament Yarn From the NMMO Process	49
Dr. Ing. R. Krüger, Akzo Faser AG, Wuppertal (D)	

Lenzing Lyocell Dr. Marini, Dr. Firgo and Dr. Eibl, Lenzing AG, Lenzing (A)	53
Besonderheiten des im TITK entwickelten Aminoxidprozesses Dr. Christoph Michels, Dr. Reinhard Maron, Dr. Eberhard Taeger Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (D)	57
Untersuchung zur Fibrillierneigung cellulosischer Chemiespinnfasern unterschiedlicher Faserbildungsmechanismen Dr.-Ing. Klaus-Peter Mieck, Dipl.-Ing. Horst Langner, Dipl.-Chem. Axel Nechwatal Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (D)	61
Fibrillation of Cellulosic Materials - Can Previous Literature Offer a Solution? Harald Nemeč, Lenzing AG (A)	69
Der Einfluß der Ausrüstung mit Vernetzern und Additiven bei Artikeln aus Lyocellfasern Bernd Dannhorn, Diplomarbeit im Auftrag der Lenzing AG, Lenzing (A)	73
Kritische Fragen zur Zukunft der NMMO-Technologie H. Firgo, M. Eibl, W. Kalt, G. Meister, Lenzing AG, Lenzing (A)	81
Erfahrungen bei der Verspinnung von Lyocellfasern Johann Leitner, Lenzing AG (A)	91
„Bio-Polishing™ – Ein neuer alternativer Veredelungsprozeß für Cellulosefasern“ Dipl. Ing. (FH) Michael Schmitt, Novo Nordisk A/S (DK)	95
Die Veredlung von Lyocellfasern – Ein Erfahrungsbericht Rudi Breier, Textilchemie Dr. Petry GmbH (D)	99
Jet-Färben von Geweben aus Lenzing-Lyocellfaser mittels Airflow-Jet Friedrich Brauneis, Lenzing AG, Lenzing (A) Dipl.-Ing. (FH) Christine Feuchtnner, Hoechst AG (D)	103
Bisherige Erfahrungen mit Lenzing-Lyocell in der Hochveredlung M. Geubtner, Pfersee Chemie GmbH (D)	105

VERGLEICH VERSCHIEDENER WEGE DER CS₂-FREIEN HERSTELLUNG VON CELLULOISISCHEN CHEMIEFASERN

Prof. Dr. H. Schleicher und Dr. habil. H.-P. Fink
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung
Teltow-Seehof, Bundesrepublik Deutschland
Vortrag, September 1994 Rudolstadt

Während in einer Produktionsanlage und mehreren Pilotanlagen Prozesse mit N-Methylmorpholin-N-Oxid als Celluloselösemittel bereits realisiert wurden, wird aus verschiedenen Gründen auch weiterhin an der Entwicklung anderer Verfahren unter Verwendung von in Natronlauge löslichem Cellulosecarbamat, wäßrigen Zinkchloridlösungen als Celluloselösemittel und Lösungen von Cellulose in Natronlauge nach geeigneter Vorbehandlung der Cellulose gearbeitet. Die Strukturen und die textilphysikalischen Eigenschaften der Cellulose regeneratfasern hängen dabei von den Bedingungen der Fadenbildung ab und unterscheiden sich in Abhängigkeit vom angewandten Verfahren teilweise beträchtlich. Es wird der Einfluß von Parametern der Faserstruktur auf die Eigenschaften von Cellulosefasern behandelt. Beim Vergleich von Aminoxid- mit Viskosefasern werden die bestehenden Unterschiede im morphologischen Bereich sowie im Kristallinitäts- und Orientierungsgrad demonstriert.

While a production plant and some pilot plants are working already with N-methylmorpholine-N-oxide as solvent for cellulose, for different reasons investigations on other processes are going on, using cellulose carbamate soluble in sodium hydroxide lye, aqueous solutions of zinc chloride as solvent for cellulose, and solutions of cellulose in sodium hydroxide lye after pre-treatment of cellulose. The structures and the textile physical properties of cellulosic man-made fibres depend on the conditions of fibre formation, and they may differ essentially depending on the applied process. The influence of structural parameters on the properties of the fibres is discussed. Comparing amine oxide and viscose fibres, differences of the morphological structure and the degrees of crystallinity and orientation are demonstrated.

1. Einleitung

Die weitaus überwiegende Menge an Cellulose regeneratfasern und -filamentgarnen wird derzeit nach dem Viskoseverfahren hergestellt. Neben verschiedenen Vorteilen, wie z.B. große Variationsbreite des Verfahrens und der einstellbaren Fasereigenschaften, hat das Viskoseverfahren umwelttechnische Nachteile. Deshalb werden sowohl Forschungsarbeiten zur weiteren Verbesserung des Viskoseverfahrens, insbesondere zur Verringerung der Umweltbelastung, als auch an zahlreichen Stellen Entwicklungen zur CS₂-freien Verformung von Cellulose durchgeführt, die unterschiedlich weit fortgeschritten sind.

Nachfolgend sollen zunächst einige aufstrebende Entwicklungsrichtungen der CS₂-freien Verformung von Cellulose behandelt werden, ehe dann auf einige Zusammenhänge zwischen der übermolekularen Struktur und den Eigenschaften der Cellulosefasern in Verbindung mit den Herstellungsbedingungen eingegangen wird.

2. Entwicklungsrichtungen der CS₂-freien Celluloseverformung

Obwohl bereits früher einige Patente zur CS₂-freien Verformung von Cellulose angemeldet wurden, wird erst seit den 70er Jahren intensiv nach neuen Lösungsmittelsystemen für Cellulose und neuen Wegen der Celluloseverformung ohne Verwendung von Schwefelkohlenstoff geforscht.

Neben dem neuerdings eingeführten Aminoxidverfahren wird seit vielen Jahren das Cuoxamverfahren als ein CS₂-freies Verfahren der Herstellung von Cellulosefasern technisch genutzt und ein geringer Anteil der Cellulosefilamentgarne wird nach diesem Verfahren produziert. Obwohl besonders in Rußland verstärkt Forschungsarbeiten durchgeführt wurden, um das Cuoxamverfahren weiter zu entwickeln und auch für die Herstellung von Stapelfasern zu nutzen, und in Japan die Filamentgarnherstellung nach dem Cuoxamverfahren verbessert wurde, ist derzeit aus ökonomischen Gründen eine Substitution des Viskoseprozesses durch das Cuoxamverfahren nicht zu erwarten.

Bei der Untersuchung neuer Wege der Celluloseverformung wurden eine ganze Reihe neuer Lösungsmittelsysteme gefunden, von denen auch einige auf ihre Eignung zur Herstellung

von Cellulose regeneratfasern getestet wurden. Um für einen technischen Prozeß der Celluloseverformung in Betracht gezogen zu werden, müssen für Lösungsmittelsysteme der Cellulose eine Reihe von Mindestanforderungen erfüllt sein:

- hohe Lösekraft für Cellulose, um Lösungen mit ausreichend hoher Cellulosekonzentration und guter Filtrierbarkeit herstellen zu können,
- einfache Rückgewinnung der Lösungsmittelbestandteile,
- Erreichen brauchbarer Fasereigenschaften,
- geringe Umweltbelastung.

Bei den Entwicklungsarbeiten stellte sich heraus, daß eine technische Cellulosefaserherstellung mit Hilfe der meisten Lösungsmittel an mindestens einer dieser Forderungen scheitert.

Von den verbliebenen bereits technisch realisierten oder sich in der Entwicklung befindenden Verfahrensmöglichkeiten der CS₂-freien Herstellung von Cellulose regeneratfasern soll hier auf folgende eingegangen werden:

- Verwendung von N-Methylmorpholin N-oxid als Celluloselösemittel,
- Verwendung von wäßriger Zinkchloridlösung als Celluloselösemittel,
- Verwendung von Natronlauge als Celluloselösemittel,
- Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff zu Cellulosecarbamat, das in Natronlauge gelöst wird.

Unter dem Gesichtspunkt des Vergleichs der verschiedenen Verfahren sei an die Grundprinzipien des Viskoseverfahrens erinnert:

- mehrstufiger Prozeß der Lösungsherstellung,
- Herstellung eines Hauptvalenzderivats begrenzter Stabilität und dessen Auflösung in Natronlauge,
- beim Spinnen Koagulation des Cellulosexanthogenats und dessen Zersetzung zu Cellulose im sauren Spinnbad.

In der Entwicklung am weitesten fortgeschritten und bereits in einer Produktionsanlage sowie einigen Pilotanlagen realisiert ist das Aminoxidverfahren. Die nach diesem Verfahren hergestellten Fasern haben zwar den Nachteil einer mehr oder minder großen Splittigkeit aber den großen Vorteil erhöhter Festigkeit vor allem auch im nassen Zustand. Dieses Verfahren arbeitet nach folgendem Prinzip: Zellstoff wird mit wäßriger Lösung von N-Methylmorpholin N-oxid getränkt. Unter Erhitzen werden der

größte Teil des Wassers entfernt und die Cellulose gelöst. Die Schmelzlösung von Cellulose in Aminoxidhydrat wird bei Temperaturen um etwa 100°C versponnen. Nach Austritt aus der Düse wird vor dem Eintritt ins Spinnbad in der Luft verstreckt. Als Spinnbad wird Aminoxidlösung benutzt, in dem die Cellulose aus der fadenförmigen Spinnlösung ausfällt. Die Aminoxidlösung des Spinnbads wird nach Aufarbeitung wieder zur Lösungsherstellung eingesetzt.

Anders als beim Viskoseverfahren liegt in der Cellulose-Aminoxid-Spinnlösung die Cellulose in underivatisierter Form vor. Bei der Einwirkung von Nichtlöserflüssigkeit im Spinnbad werden die Nebervalenzbindungen zwischen Cellulose und Aminoxid zerstört und die Cellulose fällt aus. Die Fadenbildung erfolgt daher anders als beim Viskoseverfahren, und es gibt im Vergleich zum Viskoseverfahren bisher weniger technisch realisierbare Wege, durch Variation der Lösung und von Spinnbedingungen die sich im Faden ausbildende übermolekulare Struktur der Cellulose und damit die Fasereigenschaften zu verändern. Wir sind jedoch der Auffassung, daß wahrscheinlich noch nicht alle Möglichkeiten einer Struktur- und Eigenschaftsbeeinflussung der Aminoxidfasern erschöpft sind, so daß neben der Erschließung geeigneter Einsatzgebiete für die neuen Fasern und Filamentgarne und der verfahrenstechnischen Optimierung des Prozesses auch weitere Forschungsarbeiten zur Beeinflussung der Fadenbildung notwendig erscheinen.

Nachdem mit dem Aminoxidprozeß ein CS₂-freies Verfahren zur Regeneratcellulosefaserherstellung zur technischen Reife entwickelt wurde, erhebt sich die Frage, warum überhaupt noch an anderen Verfahren gearbeitet wird. Nach unserer Auffassung gibt es dafür folgende Gründe:

1. Das Eigenschaftsspektrum der nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern erfüllt nicht alle Ansprüche.
2. Die Kosten liegen noch höher als beim Viskoseprozeß.
3. Die Patentsituation erschwert Konkurrenzfirmen den Einstieg in diesen Prozeß.

Seit langem ist bekannt, daß wäßrige Zinkchloridlösung im Konzentrationsbereich von etwa 60-75 %, bevorzugt um etwa 65 %, Cellulose stark zu quellen bzw. zu lösen vermag. Dies wird auch technisch zur Herstellung von Vulkanfaser genutzt. In den letzten Jahren wurden in Japan, den USA und in der ehemaligen Sowjetunion Untersuchungen zur Herstellung von Regeneratcellulosefasern durch Verspinnen von wäßriger Zinkchloridlösung gelöster Cellulose durchgeführt^{1,2,3}. Uns ist bekannt, daß in Weißrußland im Pilotmaßstab an der Weiterentwicklung eines solchen Verfahrens gearbeitet wird. Das Verfahrensprinzip ist folgendes:

Zellstoff wird mit wäßriger Zinkchloridlösung vermischt. Beim Erhitzen erfolgt die Auflösung der Cellulose. Die einstellbare Cellulosekonzentration der Spinnlösung soll zwischen etwa 4 und 10 % liegen. Beim Stehenlassen der Lösung wird die Cellulose durch hydrolytischen Abbau im DP erniedrigt. Unter vergleichbaren Bedingungen (Cellulosekonzentration, DP, Temperatur) haben die Cellulose-Zinkchlorid-Lösungen deutlich höhere Viskositäten als Viskosen. Durch Modifizierung des Auflösungsprozesses und Zusätze lassen sich jedoch Celluloseabbau, Qualität und Viskosität der Spinnlösung beeinflussen. Gesponnen wird in alkohol- oder ketonhaltigen Spinnbädern. Durch Variation der Spinnbadzusammensetzung sowie der Reck- und Nachbehandlungsbedingungen sollen sich die Fasereigenschaften relativ breit variieren lassen. Einige von Grinshpan und Mitarbeitern angegebene Faserkennwerte enthält Tabelle 1. Die Fasern sollen sich in ihrem Kraft-Dehnungs-Verhalten ähnlich wie Viskosefasern verhalten. Über Details der Lösungsmittelrückgewinnung und zur Prozeßökonomie ist bisher nichts bekannt.

Tabelle 1: Textil-physikalische Kennwerte von Cellulose-regeneratfasern, die aus wäßrigen Zinkchloridlösungen ersponnen wurden (nach Angaben von Grinshpan et al.)

Festigkeit [cN/tex]	15 - 25
Dehnung [%]	15 - 25
Festigkeit naß [cN/tex]	7 - 10
Dehnung naß [%]	18 - 27
Modul [cN/tex]	450 - 1100
Schlingenfestigkeit [cN/tex]	12 - 16

Tabelle 1

In dem Patent von Chen² zur Herstellung hochfester Cellulosefasern wird in einem mehrstufigen Spinnprozeß die aus der Düse austretende Cellulose-Zinkchlorid-Spinnlösung in einem alkohol- oder ketonhaltigen Spinnbad koaguliert, danach verstreckt und in Wasser rekristallisiert, wodurch Fäden mit Festigkeiten bis zu ca. 6 g/den erhalten werden sollen.

Entwicklungen zur Herstellung von Cellulosefasern über Lösungen von Cellulose in Natronlauge werden vor allem von der Firma Asahi in Japan betrieben.

Die Löslichkeit von Cellulose in Natronlauge wird celluloseseitig vom DP und der übermolekularen Struktur des Cellulosematerials und laugenseitig von der Konzentration, der Temperatur und eventuellen Zusätzen, wie z.B. Zinkoxid, beeinflusst. Normaler Viskosezellstoff kann selbst unter optimalen Lösebedingungen nur partiell gelöst werden. Durch bestimmte strukturverändernde Behandlungen der Cellulosematerialien, die meist auch den DP erniedrigen, können Cellulosen hergestellt werden, die bei niedriger Temperatur in Natronlauge löslich sind. Problematisch ist jedoch, daß mit zunehmender Cellulosekonzentration in der Lösung und abhängig von weiteren Parametern die alkalischen Celluloselösungen mehr oder minder schnell gelieren.

In Patenten und Veröffentlichungen von Mitarbeitern der Firma Asahi wird beschrieben, wie durch steam explosion Behandlung oder andere Prozesse die Zugänglichkeit des Zellstoffs erhöht wird, so daß die Cellulose in ca. 9%iger Natronlauge bei ca. 4°C gelöst werden kann. Angegeben werden Lösungen mit bis zu 8% Cellulosegehalt. Es wurden Spinnversuche sowohl mit Lösungen als auch mit Gelen in saure Spinnbäder oder in strömende Lauge beschrieben^{4,5,6}. Die angegebenen Faserkennwerte (Tabelle 2) liegen allerdings auf relativ niedrigem Niveau. Nach unserer Auffassung sind für die niedrigen Faserkennwerte neben strukturellen Ursachen auch der niedrige Polymerisationsgrad und der faserschädigende hydrolytische Abbau der Cellulose bei der steam explosion Behandlung des Zellstoffs in Betracht zu ziehen.

Tabelle 2: Textil-physikalische Kennwerte von Cellulose-regeneratfasern, die aus Lösungen von Cellulose in Natronlauge ersponnen wurden (nach Angaben von Asahi Chemical Industry)

	Spinnbad	
	Säure	Natronlauge
Festigkeit [g/den]	1,8	1,5
Dehnung [%]	7	12

Tabelle 2

Eine gewisse Mittelstellung zwischen dem Viskoseprozeß und der Verformung von Cellulose über ihre Lösung in Natronlauge nimmt das Carbatverfahren ein. An diesem Verfahren wurde in den 70er und 80er Jahren vor allem von Mitarbeitern der Neste Oy in Finnland gearbeitet⁷, wobei folgendes Verfahrensprinzip vorgeschlagen wurde:

Durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen wird der Polymerisationsgrad des Zellstoffs herabgesetzt. Anschließend wird der Zellstoff mit flüssigem Ammoniak mit darin gelöstem Harnstoff getränkt, Ammoniak entfernt und die mit Harnstoff beladene Cellulose auf Temperaturen größer 133°C erhitzt, wobei sich Cellulosecarbat bildet. Das Cellulosecarbat wird in Natronlauge gelöst und die Lösung in saure, salzhaltige oder alkoholische Spinnbäder versponnen.

Das Cellulosecarbat zersetzt sich im alkalischen Milieu unter Abspaltung von Ammoniak, während es in Säuren relativ stabil ist. Zur Erreichung günstiger Fasereigenschaften müssen die nach dem Spinnprozeß an der Cellulose noch verbliebenen Carbatgruppen abgespalten werden. Einige publizierte Kennwerte von nach dem Carbatverfahren hergestellten Fasern enthält Tabelle 3.

Tabelle 3: Textil-physikalische Kennwerte von Cellulose regeneratfasern, die aus Carbattlösungen ersponnen wurden (aus Veröffentlichungen von Mitarbeitern der Neste Oy)

Festigkeit	20 - 30
Dehnung [%]	8 - 18
relative Naßfestigkeit [%]	40 - 60

Tabelle 3

Das Verfahren wurde zwar in den 80er Jahren im Pilotmaßstab getestet aber bisher nicht in die Produktion eingeführt. Nach Auffassung der Autoren besitzt es noch einige Schwachstellen, wie z. B. die zur Gewährleistung einer guten Spinnlösungsqualität vorgeschlagene Behandlung des Zellstoffs mit flüssigem Ammoniak. An Veränderungen bzw. Verbesserungen des Verfahrens wurde bzw. wird von verschiedenen Seiten weiter gearbeitet.

3. Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Cellulosefasern

Beim Vergleich der verschiedenen Wege zur Herstellung von Cellulose regeneratfasern erhebt sich zwangsläufig die Frage nach den Ursachen für die teilweise unterschiedlichen Eigenschaften der nach diesen Verfahren erzeugter Fasern. Daher wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Strukturparametern und den textil-physikalischen Eigenschaften von Cellulosefasern in Rückkoppelung zu den unterschiedlichen Herstellungsbedingungen durchgeführt.

Bei Cellulose regeneratfasern hängen die mechanischen Eigenschaften, aber auch das Färbverhalten, von der Faserstruktur auf den unterschiedlichen Struktur-niveaus ab, worauf im folgenden auch im Hinblick auf die mit neuen Verfahren erreichten oder erreichbaren Verhältnisse näher eingegangen werden soll. Im einzelnen dürften folgende eigenschaftsrelevanten Strukturen bzw. Strukturparameter zu berücksichtigen sein:

- Moleküllänge (DP und Verteilung),
- Kettenkonformation (H-Brücken, konformationelle Ordnung),
- Kristallstruktur (Gittertyp, Gitterfehler),
- übermolekulare Struktur (Kristallitabmessungen, Kristallinitätsgrad, laterale und longitudinale Ordnung),
- Kettenorientierung (Kristallitorientierung, Gesamt-Molekülorientierung, Kettensegmentorientierung in nichtkristallinen Bereichen),
- morphologische Struktur (Fibrillen und Netzwerkstruktur, Struktur-dichte),
- Hohlraumstruktur (Hohlraumvolumen, innere Oberflächen, Größe und Größenverteilung von Hohlräumen),
- Fadenquerschnitt (Kern-Hülle-Struktur oder homogener Querschnitt, Querschnittsform, Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, Fadendurchmesser).

Die umfangreichsten Untersuchungen zum Einfluß der Strukturcharakteristika liegen für Viskosefasern vor, wobei vor allem auch auf die Arbeiten von Krässig⁸ sowie Schurz und Mitarbeitern⁹ Bezug genommen werden kann. Neuere Arbeiten zum Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften von Lenz et al.^{10, 11} beziehen nach alternativen Verfahren hergestellte Fasern mit ein. Theoretische Betrachtungen und interessante Schlußfolgerungen bezüglich des Festigkeits-Dehnungs-Verhaltens von Cellulosefasern erfolgten in jüngerer Zeit von japanischen Gruppen^{12, 13}, Pienaar et al.¹⁴, Northolt et al.¹⁵ sowie Kroon-Batenburg et al.¹⁶.

Bei der Diskussion der Einflußgrößen ist allerdings zu berücksichtigen, daß ihre Variation oft nicht unabhängig voneinander erfolgt und daß empirische Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Faserstruktur auch von methodischen Fragen der Strukturcharakterisierung abhängen (z.B. Röntgen-Methoden zur Bestimmung von Kristallinität, Kristallitgrößen und Langperioden, Präparationsmethoden für die Elektronenmikroskopie, Bestimmung der Kettenorientierung). Gleiches gilt für die zugrundeliegenden Modellvorstellungen, wobei wir auf Grund vorliegender experimenteller Befunde ähnlich wie Krässig, Schurz und Lenz ein Zweiphasenmodell der übermolekularen Struktur mit kristallin geordneten Bereichen und nichtkristallinen Kettensegmenten favorisieren¹⁷, während bei den theoretischen Arbeiten der Gruppe um Northolt eine einphasig kristalline Struktur mit Gitterstörungen zugrunde gelegt wird.

Zurückkommend auf die eigenschaftsrelevanten Struktur-niveaus ergibt sich zusammengefaßt folgendes Bild:

Die durchschnittliche Länge der Kettenmoleküle bestimmt in Zusammenhang mit der Länge von Kristalliten bzw. Netzwerkbausteinen wesentlich die mechanischen Eigenschaften einer Faser, wobei besonders bei Unterschreiten eines gewissen Niveaus mit abnehmender Kettenlänge z.B. die Reißfestigkeit der Faser sinkt.

Die elastischen Eigenschaften der Faser werden wesentlich durch die intra- und intermolekularen H-Brücken und die wiederum hiermit zusammenhängende Kettenkonformation und Kristallstruktur bestimmt. Einige der Arbeiten hierzu ergeben für kristalline Cellulose I und II vergleichbare Zugmoduli^{12, 13}, andere auch erhöhte Werte für Cellulose I^{15, 16}, während die wahrscheinlich unregelmäßige Helix nichtkristalliner Kettensegmente wesentlich verringerte Werte aufweist¹⁴.

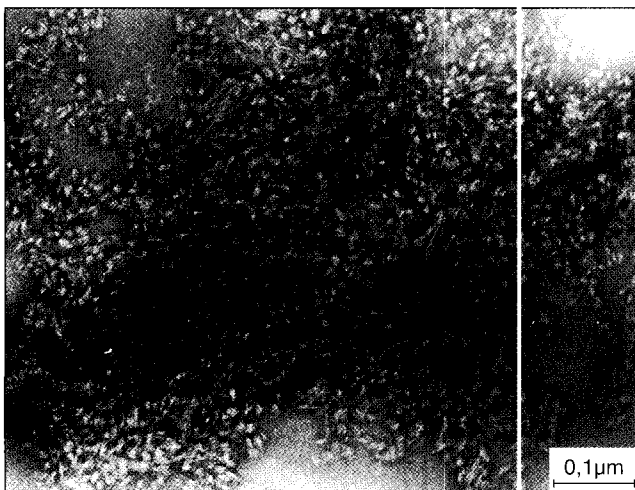
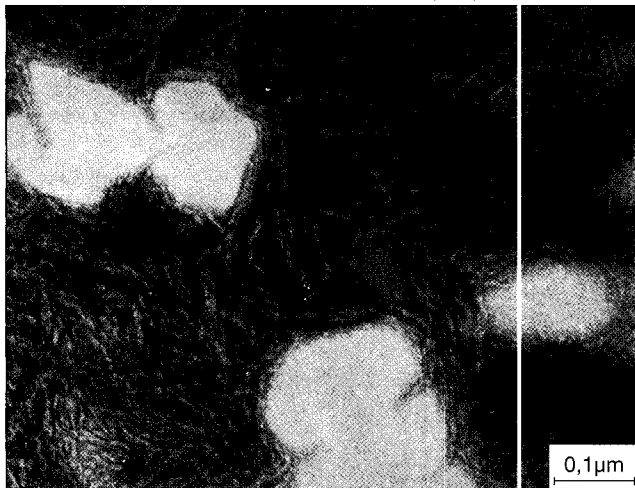


Abbildung 1: TEM-Aufnahmen einer Viskosefaser (oben) und einer Aminoxidfaser (unten), jeweils nach Säurehydrolyse



Unter der Voraussetzung einer näherungsweise zweiphasigen übermolekularen Struktur beeinflussen Anteil, Anordnung und Orientierung der unterschiedlich geordneten Bereiche wesentlich die mechanischen Eigenschaften der Fasern¹⁸. Im Vergleich zu Viskosefasern weisen aus organischen Lösungsmitteln ersponnene Fasern längere Kristallite und insbesondere Aminoxidfasern auch eine deutlich höhere Kristallinität auf. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von geeignet präparierten Viskose- und Aminoxidfasern zeigen die unterschiedliche Länge der Netzwerkabschnitte in Bild 1.

Eigene Untersuchungen¹⁸ sowie eine Publikation von Lenz et al.¹¹ belegen die große Bedeutung der Orientierung nichtkristalliner Kettensegmente für die Einstellung der Fasereigenschaften. Die Ermittlung der „Amorphorientierung“ f_a erfolgt dabei aus der Messung der Gesamtorientierung f_t (z.B. mittels Doppelbrechung oder Schalllaufzeit) und der kristallinen Orientierung f_c (aus der Röntgenstreuung) über die Beziehung $f_a = (f_t - f_c \cdot x_c) / (1 - x_c) \cdot r$, wobei x_c der Kristallinitätsgrad der Faser und r das theoretische Verhältnis der entsprechenden Eigenschaft (z.B. Doppelbrechung) für die amorphe und kristalline Phase sind. Aus der schematischen Darstellung in Bild 2 wird deutlich, daß beim Viskoseverfahren eine Variation der Orientierung nichtkristalliner Kettensegmente in weiten Bereichen möglich ist, während beim Aminoxidverfahren die unabhängige Einstellung der Orientierung einer zweiten Phase offensichtlich erschwert ist.

Die durch höhere Kristallinität, längere Kristallite und einen einheitlicheren Orientierungsgrad gekennzeichneten Aminoxidfasern weisen dabei das bekannte negative Splittingverhalten auf, wie in der REM-Aufnahme des Bildes 3 deutlich wird. Dieses Splittingverhalten ist erklärlich durch die insgesamt weniger ausgeprägte Zweiphasigkeit der Struktur und die da-

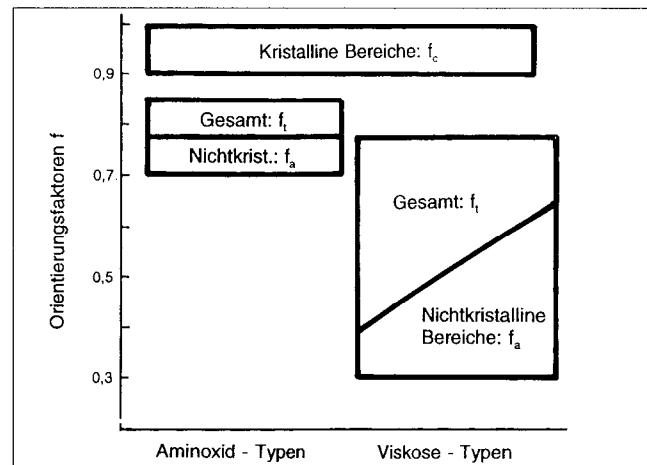


Abbildung 2: Orientierungsfaktoren von Aminoxid- und Viskosefasern

mit verringerten Quervernetzungen der morphologischen Netzwerkstruktur. Die TEM-Aufnahme eines Querschnitts der gleichen Faser in Bild 3 zeigt eine dichte homogene Netzwerkstruktur mit im Gegensatz zur Viskose höchstens ange deuteten Kern-Hülle-Gradienten. Es soll an dieser Stelle nicht vertieft werden, daß die Netzwerkdicke und die damit zusammenhängende Porenstruktur Auswirkungen auf das Färbverhalten der Faser ergibt. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß insbesondere die Faserfestigkeit und das Bruchverhalten auch von Störstellen beeinflusst werden, deren Dichte u.a. von der Reinheit der Spinnlösung und bei sonst konstanten Bedingungen vom Titer der Faser abhängt.

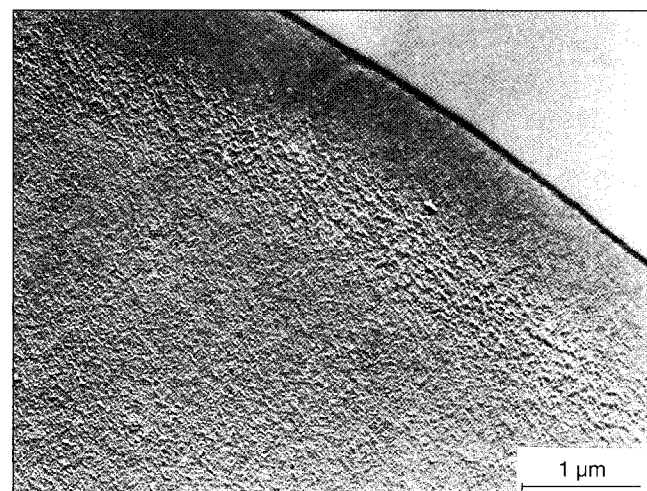
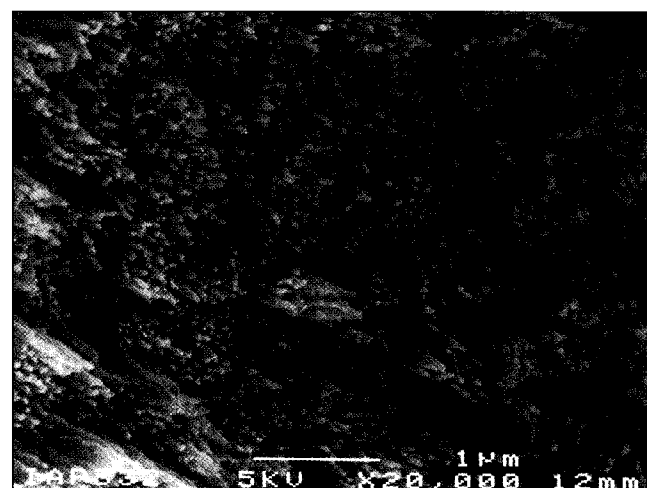


Abbildung 3: Morphologische Strukturen von Aminoxid-Fasern (Laborprodukte) oben: TEM-Aufnahme eines ultradünnen Faserquerschnitts unten: REM-Aufnahme einer Reißfläche



4. Schlußfolgerungen

Beim Vergleich der Eigenschaften von Viskosefasern mit nach alternativen Verfahren hergestellten Cellulosefasern wird oft die Frage gestellt, ob für das Erreichen bestimmter Fasereigenschaften die Verformung über ein Hauptvalenzderivat der Cellulose erfolgen muß. Beim jetzigen Erkenntnisstand kann hierzu festgestellt werden, daß zweifellos durch das Vorliegen eines leicht spaltbaren Cellulosederivats in der Spinnlösung die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Cellulosestruktur bei der Fadenbildung erweitert und die Erzeugung weniger geordneter Strukturen erleichtert werden.

Auch unter Berücksichtigung der Erkenntnisse zur Variation der Fasereigenschaften bei den anderen alternativen Spinnverfahren sind wir jedoch der Auffassung, daß es nicht primär entscheidend ist, ob ein Hauptvalenzderivat versponnen wird, sondern welche Möglichkeiten zur Variation des Fadenbildungsprozesses das konkrete System bietet, wobei zweifellos durch die Stufe der Zersetzung eines Hauptvalenzderivats beim Spinnprozeß die Fadenbildung zusätzlich beeinflusst werden kann.

Beim Aminoxidprozeß wird die Ausbildung einer hochgeordneten, gut orientierten Struktur begünstigt, wobei der Vorteil einer hohen Festigkeit nach Lenz et al.¹¹ mit dem Nachteil einer erhöhten Splittigkeit gekoppelt sein soll. Es gibt zwar neben der Variation der Lösungs- und Spinnbedingungen auch beim Aminoxidprozeß einige zusätzliche Möglichkeiten, durch geeignete Zusätze die Ausbildung einer hohen Ordnung zu verhindern und damit die Fadeneigenschaften zu beeinflussen, was jedoch aus Kostengründen technisch nicht realisiert wurde. Allerdings erscheinen nach unserer Auffassung auch beim Aminoxidprozeß noch nicht alle Möglichkeiten zur Strukturbeeinflussung ausgeschöpft zu sein, weshalb weitere Forschungen auf diesem Gebiet notwendig sind.

Herrn Dr. Purz danken wir für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Literatur

- 1) Asahi Chemical Industry: JP 58,151,217
Ref.: CA 100 (1984) 53082
- 2) Purdue Research Foundation and Chen, L. F.: USP 4999149, WO 92/09726
- 3) Grinshpan, D. D., Lushchik, L. G., Tsygankova, N. G., Voronkov, V. G., Chegolya, A. S.: Chim. Volokna (1988) H. 6, 6. Grinshpan, D. D., Lushchik, L. G., Tsygankova, N. G., Voronkov, V. G., Romanov, B. V., Irklei, V. M.: 5 International Symposium on Man-Made Fibres, Kalinin 1990, Preprints
- 4) Asahi Chemical Industry: JP 02,293,404
Ref.: CA 114 (1991) 166268
- 5) Asahi Chemical Industry: JP 03,40,806
Ref.: CA 114 (1991) 209164
- 6) Yamashiki, T., Matsui, T., Kowsaka, K., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K.: J. Appl. Polymer Sci. 44 (1992) 691
- 7) Turunen, O. T., Fors, J., Hattunen, J. I.: Lenzinger Berichte 59 (1985) 111
- 8) Krässig, H.: Papier 38 (1984) 571
- 9) Schurz, J., Janosi, A., Krässig, H.: Cellulose Chem. Technol. 13 (1979) 403
- 10) Lenz, J., Schurz, J., Wrentschur, E.: Papier 42 (1988) 683
- 11) Lenz, J., Schurz, J., Wrentschur, E.: Colloid Polym. Sci. 271 (1993) 460
- 12) Matsuo, M., Sawatari, C., Iwai, Y., Ozaki, F.: Macromolecules 23 (1990) 3266
- 13) Tashiro, K., Kabayashi, M.: Polymer 32 (1991) 1516
- 14) Pienaar, F. R. R., Eaton, N. J., Pizzi, A.: J. Macromol. Sci.- Phys. B 28 (1989) 115
- 15) Northolt, M. G., de Vries, H.: Angew. Makromol. Chem. 133 (1985) 183
- 16) Kroon-Batenburg, L. M. J., Kroon, J., Northolt, M. G.: Polymer Communications 27 (1986) 290
- 17) Fink, H.-P., Hofmann, D., Purz, H. J.: in „Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects“, Herausg. Kennedy, Phillips and Williams, Ellis Horwood Ser. in Polymer Science and Technology (1993) S. 165
- 18) Fink, H.-P., Ganster, J., Fraatz, J., Nywlt, M.: Proceedings of the Akzo-Nobel Viscose Chemistry Seminar „Challenges in Cellulosic Man-made Fibres“ Stockholm 1994

PROPERTIES AND STRUCTURE OF LYOCELL AND VISCOSE-TYPE FIBRES IN THE SWOLLEN STATE

Dr. Jürgen Lenz, Lenzing AG
Dr. Josef Schurz, Inst. f. Phys. Chemie der Universität Graz
Dr. Dieter Eichinger, Lenzing AG

Compared with cotton regenerated cellulosic fibres have the disadvantage of a drop of the tensile properties in the water swollen state. The research efforts on man-made cellulose, however, brought some good results in the past. The first considerable step forward was the development of the high wet modulus or modal type based on the viscose process. A further progress was the invention of Lyocell which means a cellulose fibre produced by an organic solvent spinning process (1). In our case the solvent consists of a mixture of N-methyl-morpholine-N-oxide and water (2). The aim of this study was to compare the mechanical properties and fine structure of both fibre types in the swollen state in order to find ways for the further improvement of the fibre properties.

Im Vergleich zu Baumwolle zeigen cellulosische Regeneratfasern einen Festigkeitsverlust im gequollenen Zustand in Wasser. Die Forschung hat aber hier gute Ergebnisse gezeigt. Der erste Schritt war die Entwicklung von Hochnaßmodul- oder Modaltypen, basierend am Viskoseprozeß. Ein weiterer Fortschritt war die Erfindung der Lyocellfaser, eine cellulosische Faser hergestellt nach einem organischen Lösungsmittelverfahren (1). In unserem Fall ist das Lösungsmittel eine Mischung aus N-methylmorpholin-N-oxid und Wasser (2). Das Ziel dieser Untersuchung war ein Vergleich von mechanischen Eigenschaften und Feinstruktur der beiden Fasertypen im gequollenen Zustand um Wege zur Verbesserung der Fasereigenschaften zu finden.

- Effect of swelling and NaOH-treatment on the properties
- Dependence of the properties on the crystallite resp. amorphous orientation factor
- Correlation between the properties and the SAXS-interference in the swollen state
- Structure and fibrillability

This study will start with the effect of swelling in water respectively treatment with diluted sodiumhydroxide on the tensile strength of some fibre types.

In the second part the conditioned respectively wet tensile strength and also modulus are correlated with the crystallite orientation factor and with the amorphous orientation.

In the third section the wet tensile strength and wet modulus are correlated with the shoulder in the equatorial small-angle X-ray scattering curve measured in the swollen state. As usually this shoulder is interpreted as an interference indicating the fibrillar structure of cellulose fibres (3).

The last part deals with the fibrillability of different types of cellulose when suspended in water.

In contrast to cotton all regenerated cellulosic fibres lose a certain portion of their tensile strength in water, i.e. in swollen state. With Lyocell fibres, however, this loss is significantly lower than in the case of modal, polynosic, viscose, and fibres spun from a cellulose carbamate solution, respectively from a solution of cellulose in dimethylacetamide and lithiumchloride (Fig. 1).

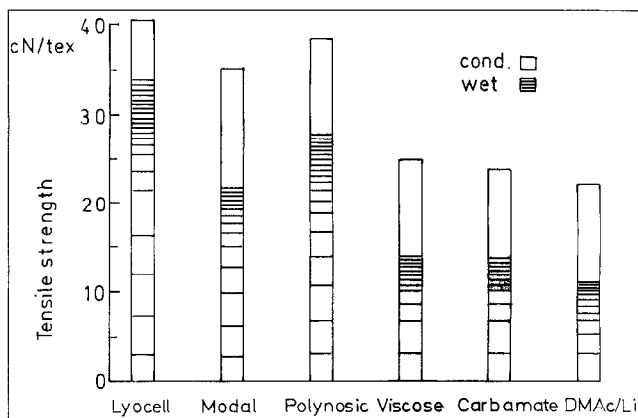


Fig. 1

Swelling decreases the degree of crystallinity and the crystallite orientation factor, both determined by wide-angle X-ray diffraction. Although both parameters among others influence the tensile strength no difference between Lyocell and Modal could be found regarding the decrease of orientation and crystallinity by swelling (Fig. 2).

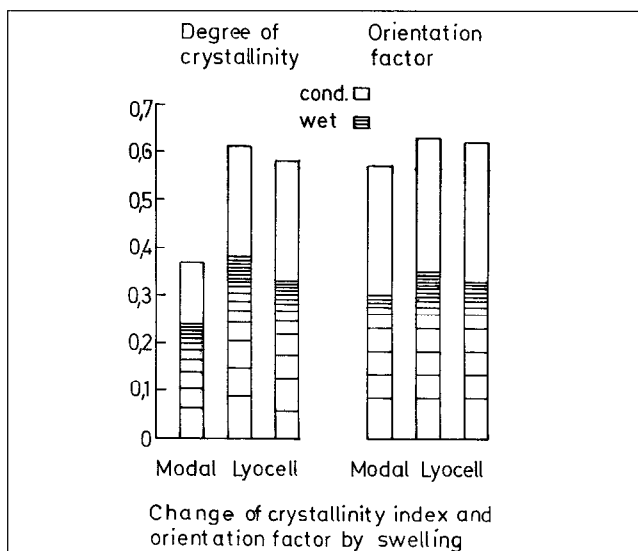


Fig. 2

Tensionless treatment of cellulose with diluted sodiumhydroxide decreases the tenacity in a similar way. Under these conditions Lyocell also shows a higher stability than Modal (Fig. 3). Surprisingly this treatment increases the crystalline orientation rather than decreases it. Only a concentration of 70 g/l sodiumhydroxide causes a certain reduction of the orientation of Modal fibres (Fig. 4).

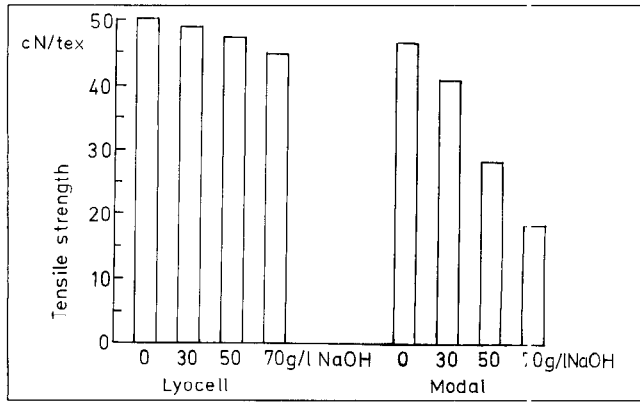


Fig. 3

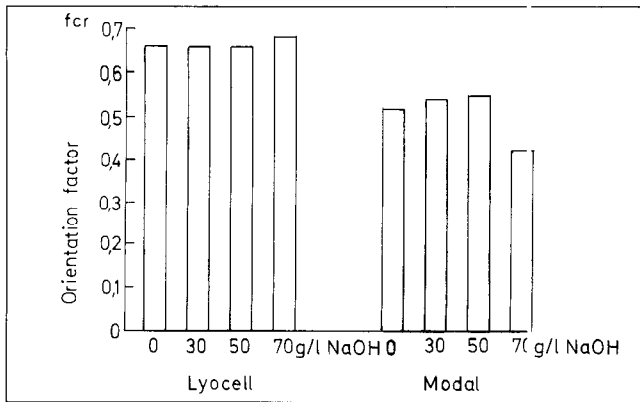


Fig. 4

All these findings do not conform to the well established relation between the crystallite orientation factor and the tensile strength (4). In this study the dependence of the tenacity on orientation could be confirmed, and it was found that the viscose-type fibres fit the same function as Lyocell. Strangely enough fibres spun from cellulose carbamate, respectively from a solution in dimethylacetamide obey another linear function showing a lower slope (Fig. 5).

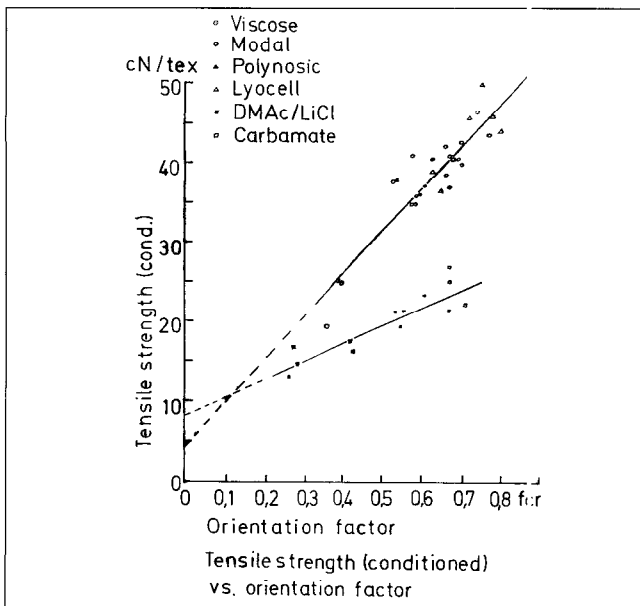


Fig. 5

Analogous relations were found with respect to the dependence of the wet tensile strength on the crystallite orientation factor (Fig. 6).

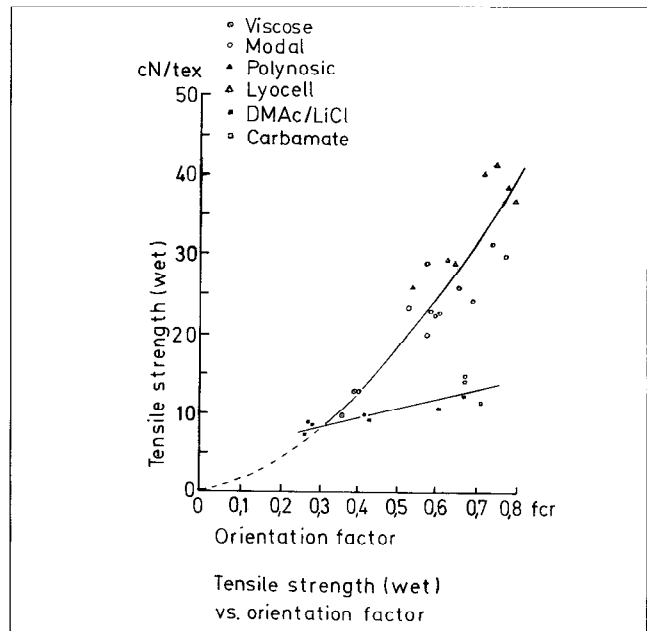


Fig. 6

Corresponding relations could be found regarding the tensile modulus. The conditioned modulus was measured at an elongation of 1 %, the wet modulus at an elongation of 5 %. In contrast to the tensile strength the tensile modulus of all investigated cellulose fibre types fit one generally valid function in both the conditioned and the swollen state (Fig. 7 and 8).

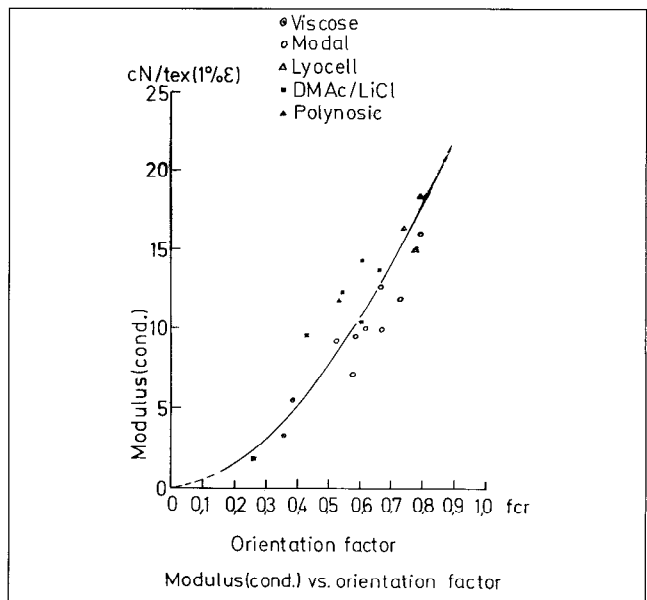


Fig. 7

In order to draw any conclusions from these relations it is necessary to quantify them by curve fit calculations. By means of 5 mathematical models the respective equation showing the highest correlation coefficient between tenacity and crystallite orientation factor was computed. These equations were used to extrapolate strength and modulus to an orientation factor equal to one. The extrapolations result in identical values for the conditioned and wet tensile strength respectively modulus (Fig. 9). Proportional to the decreasing crystallite orientation factor the difference between the conditioned and wet tenacity increases. Thus Lyocell showing a high orientation loses less tensile strength and modulus by swelling than Modal having a lower orientation.

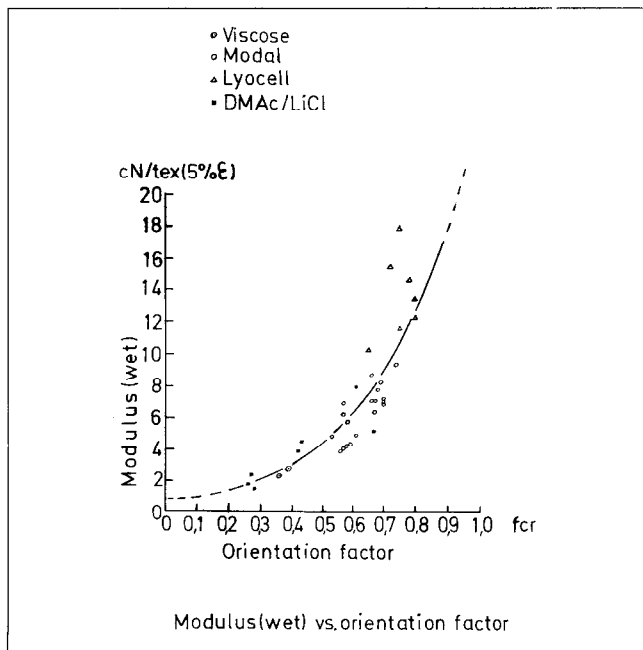


Fig. 8

Equation	Corr.Coeff.	Extrapolation to fcr=1
T.S.(cond.)=54,6·fcr+4,2	0,92	58,8cN/tex
T.S.(wet)=54,6·fcr ^{1,8} +4,2·fcr ^{0,8}	0,95	58,8cN/tex
T.N.(cond.)=26,3·fcr ^{1,8}	0,90	26,3cN/tex(ε=1%)
T.N.(wet)=0,72·e ^{3,6fcr}	0,92	26,4cN/tex(ε=5%)

Fig. 9

$$f = \frac{\Delta n}{\Delta n(\max)}$$

$$\Delta n = \alpha \cdot f_{cr} \cdot \Delta n_{cr}(\max) + (1 - \alpha) \cdot f_{am} \cdot \Delta n_{am}(\max)$$

$$f_{cr} = f_{am} = 1 \quad \Delta n_{cr}(\max) = \Delta n_{am}(\max)$$

$$\Delta n(\max) = 0,062 \quad (\text{Okajima, 1953})$$

$$\text{Cell.I.} \Delta n = 0,071$$

Fig. 10

As shown in the beginning a treatment with diluted sodiumhydroxide decreases strength and modulus of Lyocell and Modal in a similar way as water swelling does, but without changing the crystalline orientation significantly (5). It seems to be a reasonable assumption that in this case the orientation of the less ordered, the so-called amorphous domains of the fibre are responsible for the breakdown of the mechanical properties.

The important influence of the amorphous orientation on the physical properties of polymers is well recognized as are the problems involved in measuring this parameter. Our method does not claim to give absolute values, but it shows relative changes. We used the following approach: The average fibre orientation is defined as the ratio of the measured birefringence to the maximum birefringence of cellulose II-fibres (Fig. 10). The splitting of the average orientation into a crystalline and an amorphous orientation demands the knowledge of the degree of crystallinity and of the maximum birefringence of both phases (6). For the highest measured total birefringence of regenerated cellulose fibres Hermans reported a value of 0,045 (7), Novikova and Ivanova of 0,058 (8) and Okajima of 0,062 (9). We chose the latter value, because it is the highest and therefore the most probable one. The degree of crystallinity was determined again by means of wide-angle X-ray diffraction just as the crystalline orientation.

In the case of flexible synthetic polymers the maximum birefringence of the amorphous phase may differ from that of the crystalline phase due to chain folding, chain entanglements and other disorders occurring in the amorphous phase. Regarding the more rigid cellulose molecule it does not seem probable that there is a considerable distinction between the two cellulose phases at the maximum orientation. Assuming only small differences of the physical properties at an orientation factor close to 1 it seems to be an admissible approximation to use the value of 0,062 for the maximum birefringence of both the crystalline and the so-called amorphous phase, if there are separate phases existing at all.

On the basis of this assumption the amorphous orientation of the untreated and with sodiumhydroxide treated Lyocell and Modal fibres were determined and correlated with the conditioned and wet tensile strength respectively modulus.

At first the results indicate a decrease of the amorphous orientation along with an increasing concentration of the sodiumhydroxide solution, whereas the crystalline orientation remains nearly constant (Fig. 11). Conditioned and wet tensile strength and modulus of these fibres show a positive correlation with the amorphous orientation (Fig. 12 and 13).

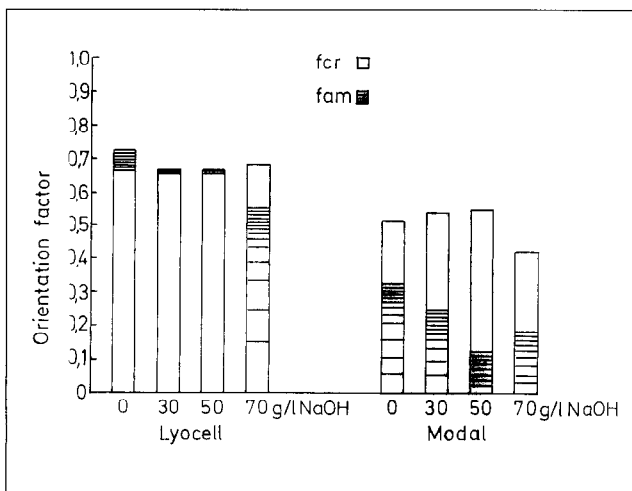


Fig. 11

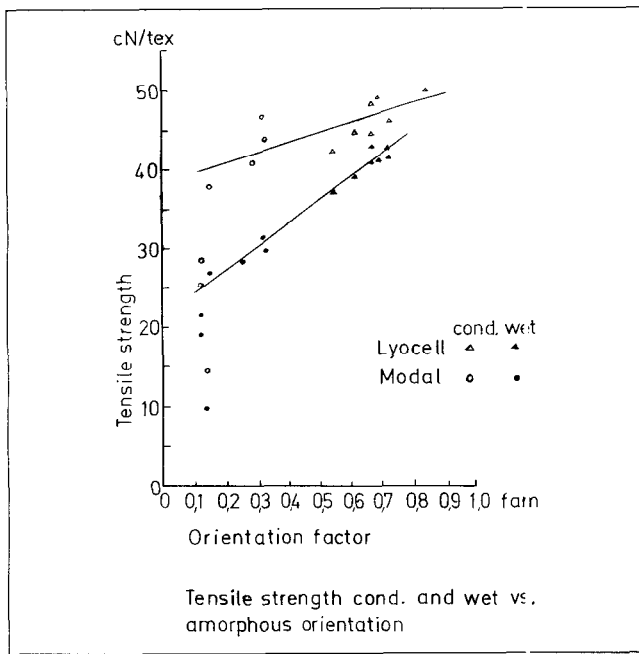


Fig. 12

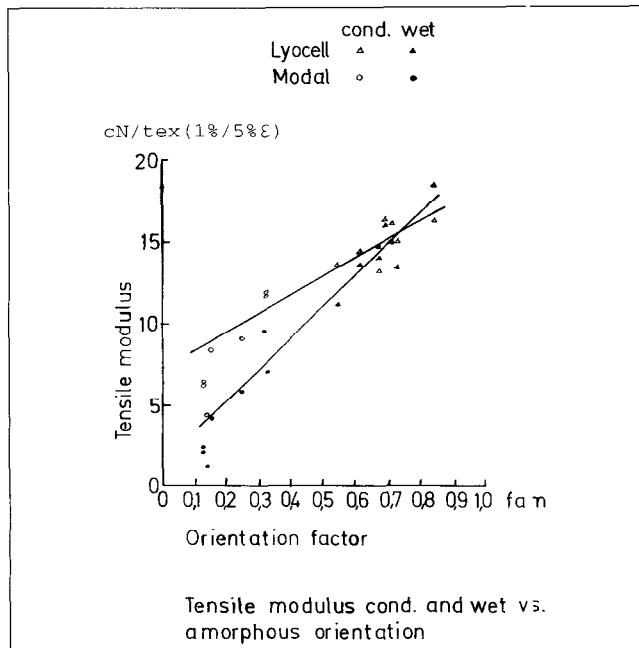


Fig. 13

Each of the 4 curves shows a straight lined section whose regression curve was calculated. The extrapolation of these curves to an amorphous orientation factor equal to one results again in nearly identical values for the conditioned and wet tensile strength respectively modulus (Fig. 14).

Equation	Corr.-Coeff.	Extrapolation to famel
T.S. (cond.) = 12,7 • fam + 38,3	0,79	51,0 cN/tex
T.S. (wet) = 29,6 • fam + 21,4	0,99	51,0 cN/tex
T.M. (cond.) = 11,3 • fam + 7,3	0,95	18,6 cN/tex (1%E)
T.M. (wet) = 19,1 • fam + 1,6	0,97	20,7 cN/tex (5%E)

Fig. 14

Unfortunately these extrapolated values are 13 % lower than those extrapolated by use of the crystallite orientation factor. In the latter cases, however, there were 3 times as many data available which make the extrapolation more reliable. Nevertheless the results show that an increasing crystalline and amorphous orientation reduces the loss of tenacity of these cellulose fibres by swelling in water - probably because the higher orientation provides a more resistant and stable fibre structure.

Attempting to characterize this more stable swollen fibre structure we made use of the fact that the equatorial small-angle X-ray scattering curve of swollen cellulose fibres shows a shoulder interpreted as an interference not detectable in the dry state (10, Fig. 15). Porod proved theoretically that this interference is caused by a lattice of ribbonlike fibrils (11). For the purpose of a quantitative evaluation of the intensity of this interference the Lorentz factor of the diffraction must be eliminated by multiplying the scattering intensity with the scattering angle. This transformation produces a scattering curve showing a clear intensity maximum of the interference.

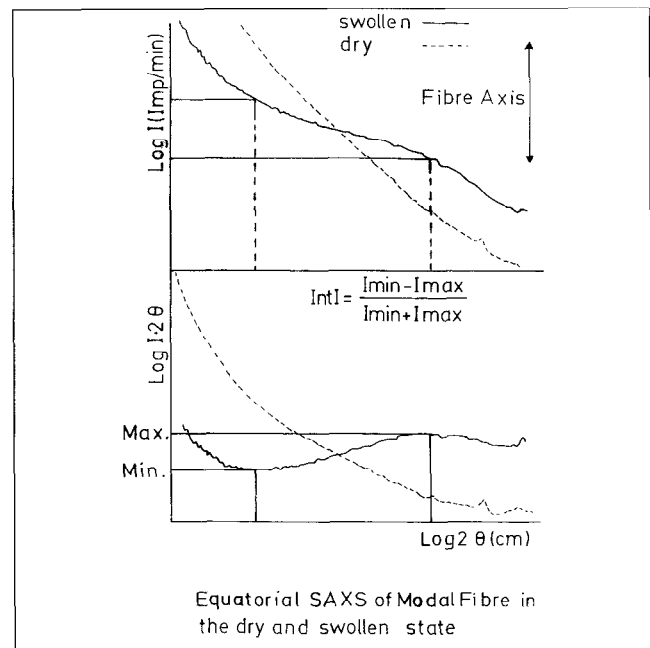


Fig. 15

In order to compare the intensities of the interference of different fibre types an interference index was defined. It is the difference of the scattering intensity between the minimum and the maximum of the transformed curve divided by the sum of the minimum and maximum intensity. By this definition a small interference index means a great interference intensity. At an interference index of zero the scattering intensity at the minimum of the transformed curve is equal to that at the maximum. A still higher intensity of the interference corresponds to a negative interference index.

Now the wet tensile strength and modulus were correlated with this interference index. The results show that the wet tensile strength as well as the wet modulus increase with a decreasing interference index, respectively with an increasing intensity of the X-ray scattering of the wet fibres (Fig. 16 and 17).

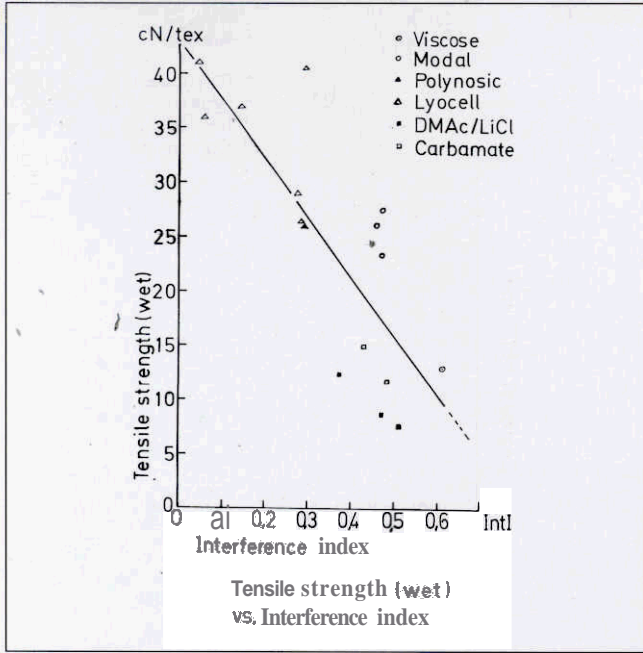


Fig. 16

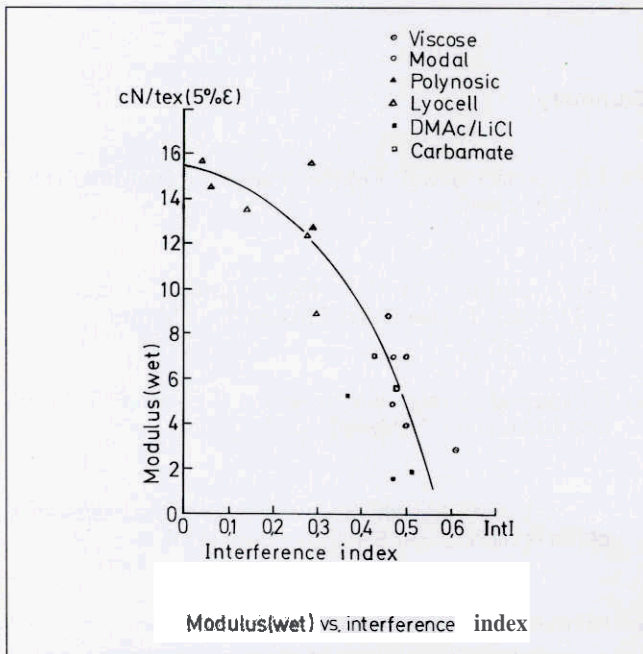


Fig. 17

The extrapolation of the wet tensile strength and modulus to an interference index equal to zero by means of the respective regression curves results in values more or less close to that found by the extrapolation of the mechanical properties to an orientation factor equal to one (Fig. 18).

Equation	Corr.-Coeff.	Extrapolation to IntI=0
$T.S(wet) = -54,4 \cdot IntI + 431$	-0,80	43,1 cN/tex
$TM(wet) = 16,6 - 12 \cdot e^{-IntI \cdot 4,6}$	0,85	15,4 cN/tex(5%ε)

Fig. 18

So the wet tenacity is not only proportional to the crystalline and amorphous orientation but also to the intensity of the interference of the equatorial small-angle X-ray scattering of the swollen fibres. In the light of Porods theory this means that fibres having a high wet tenacity and a high orientation as well show a more distinct fibrillar structure in the swollen state.

From the position of the interference in the scattering curve it can be concluded that the fibrils causing the interference are elementary fibrils consisting of cellulose crystallites connected by less ordered regions in form of a string of beads (12). The transmission electron micrograph of acid hydrolyzed Modal, respectively Lyocell fibres show the elementary fibrils very clearly and also the distinctions between both fibre types (Fig. 19 and 20).

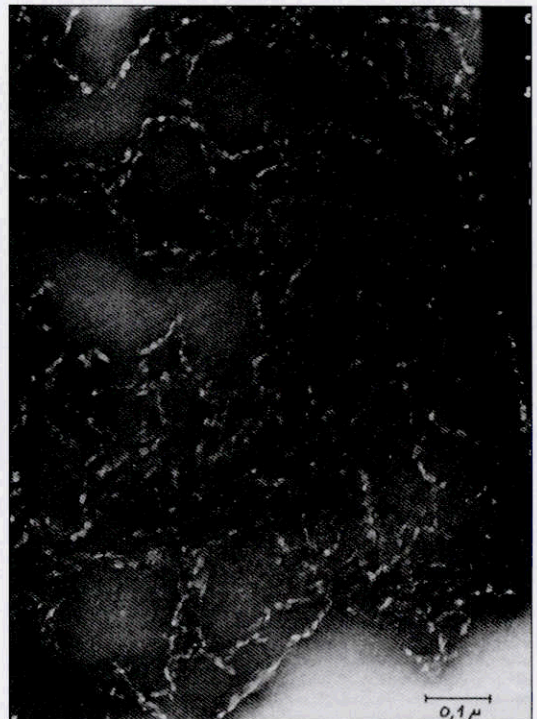


Fig. 19

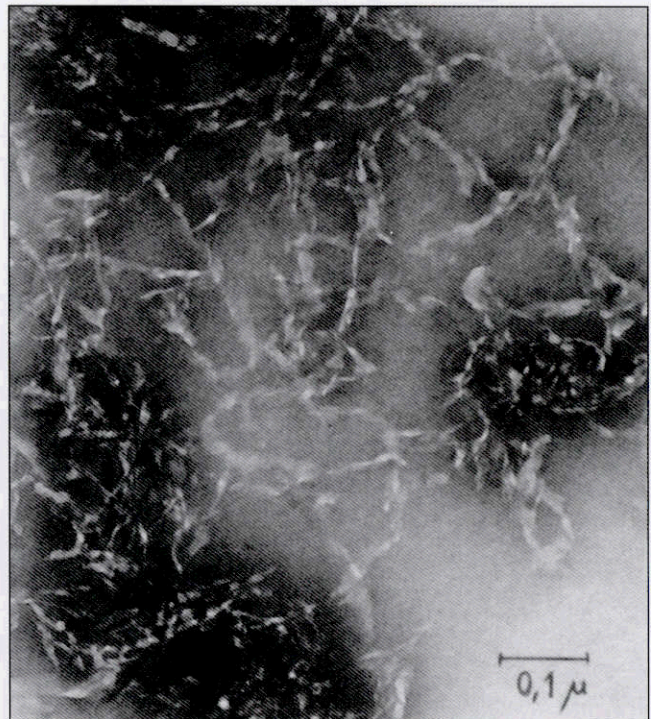


Fig. 20

The crystallite orientation factor must be assigned to the orientation of the crystallites whereas the amorphous orientation is to be assigned to the less ordered links between the crystallites. In the case of Modal fibres the amorphous orientation is lower than the crystalline orientation and it is decreased strongly by the treatment with sodiumhydroxide. On the contrary with Lyocell fibres both orientations are almost identical and the amorphous orientation is only little decreased by the action of sodium hydroxide. Obviously the well oriented links between the crystallites in Lyocell fibres withstand the penetration by swelling agents better than the less oriented ties in the elementary fibrils of Modal fibres. Besides that swelling of course takes place mainly between the elementary fibrils causing the well known growth of the fibre cross-section. This model explains both the strong interference shown by highly oriented fibres in the swollen state and the smaller loss of strength and modulus of these fibres in the wet state.

Regarding the fibrillar structure of cellulose fibres one should also take a look at the fibrillability of some fibre types. The exact study of this property is difficult due to the problem of quantifying the fibrillation effect. We vibrated the fibres suspended in water under defined conditions and estimated the degree of fibrillation according to certain typical morphological characters of the damaged fibres. These results were correlated with the crystallite orientation factor. There appears to exist a certain positive correlation between both parameters (Fig. 21). Correspondingly a negative correlation is found between the fibrillability and the interference index (Fig. 22). Both results confirm the interdependence of orientation and fibrillar structure in the swollen state.

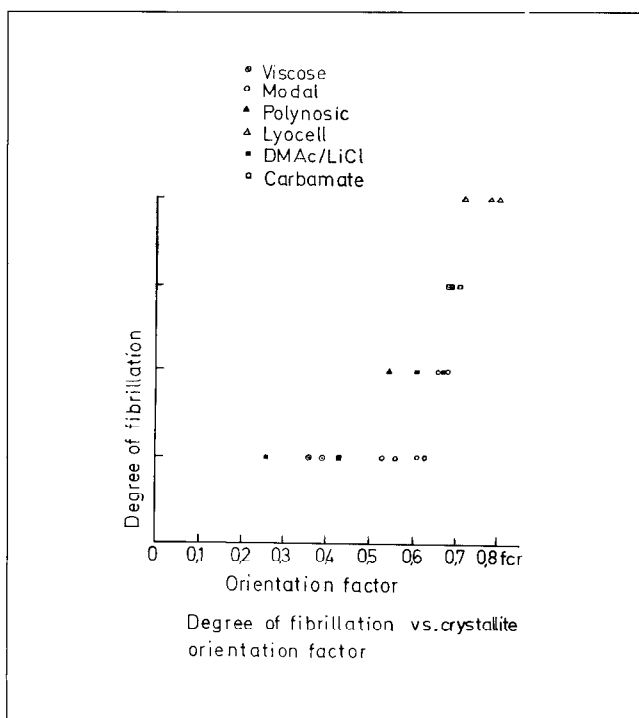


Fig. 21

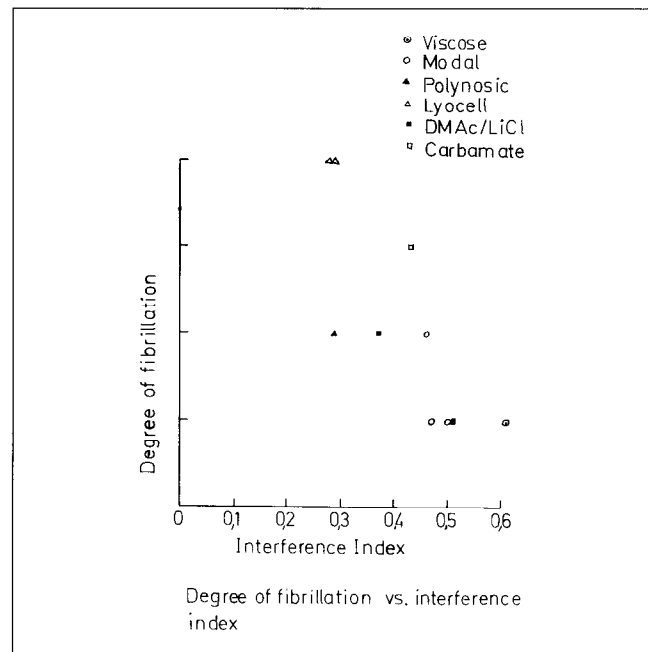


Fig. 22

Summary

- T.S.(cond.), T.S.(wet), T.M.(cond.) and T.M.(wet) are related to fcr and fam.
- Extrapolation to fcr resp. fam=1 results in T.S.(cond.)=T.S.(wet) and T.M.(cond.)=T.M.(wet).
- Decreasing fcr resp. fam increases (T.S.(cond.)-T.S.(wet) and T.M.(cond.)-T.M.(wet)).
- T.S.(wet) and T.M.(wet) are proportional to the Interference of the equatorial SAXS in the swollen state.
- Fibrillability is proportional to fcr.

Tensile strength and modulus in the conditioned and wet state are related to both the crystalline and amorphous orientation. The extrapolation of the mechanical properties to the maximum degree of the crystalline and amorphous orientation results in identical values of the tensile strength and modulus in the conditioned and wet state. The lower the degree of both orientations is the greater is the loss of tensile strength and modulus by swelling in water. There is a positive correlation between wet strength and wet modulus on the one hand and the intensity of the interference of the equatorial small-angle X-ray scattering measured in the water swollen state on the other hand. Finally there seems to be a positive correlation between the fibrillability of the fibres and the orientation of the fibrils respectively the interference index which characterizes the fibrillar structure of regenerated cellulose.

Doesn't it seem to be easy to avoid fibrillation? We must only spin our fibres with a helical structure of the fibrils. Cotton is able to do it, our never fully achieved ideal.

Literature

1. 92nd meeting of the BISFA subcommittee „Terminology“, Paris, May 23, 1989, Appendix 2, Annexe 2
2. McCorsley C.C., Varga J.K.: US-Patent 4 142 913 (1979); McCorsley C.C.: US-Patent 4 144 080 (1979)
3. Porod G.: Fortschr. Hochpolym. Forsch., Bd. 2 (1961) 363-400
4. Krässig H., Kitchen W.: J. Polym. Sci., Bd. 51 (1961) 123-172
5. Sreenivasan S., Krishna-lyer K.R., Chidambareswaran P.K., Patil N.B.: Text. Res. J., May 1988, p. 299
6. Stuart H.A.: Die Physik der Hochpolymeren; Vol. 3, p. 334, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955
7. Hermans P.H.: Contribution to the Physics of Cellulose Fibres“, p. 151, Elsevier, Amsterdam, New York, 1946
8. Novikova S., Ivanova R.: Khim. Volokna 1970, 32-34
9. Okajima S., Kobayashi S.: Bull. Chem. Soc. Japan, Bd. 26 (1953) p. 235
10. Heikens D., Hermans P.H., van Velden P.F., Weidinger A.: J. Polym. Sci., Bd. 11 (1953) p. 433
11. Porod G.: Acta Physica Austriaca III/I, (1968) 65-81
12. Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.: J. Appl. Polym. Sci., Bd. 35 (1988) 1987-2000

INVESTIGATIONS FOR PREPARATION OF CELLULOSE SOLUTIONS IN NMMO AND THE FOLLOWING FORMING

Dr. Reinhard Maron, Dr. Christoph Michels, Dr. Eberhard Taeger
 Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff Forschung e.V., Rudolstadt-Schwarzta, Germany
 Vortrag, Juni 1994, Stockholm

With the help of a torque rheometer and a measuring kneader the dissolving behaviour of various wood pulps in N-methylmorpholine-N-oxide/monohydrate was investigated and the influence of a hydrothermal pretreatment on the dissolving time was tested. The DP degradation during the dissolving was measured and the possibilities of a continuous dissolving were discussed. Furthermore, the influence of various spinning parameters, like shearing force in the die channel, spinning stretch and spinning temperature, on the product properties is shown.

Mit einem Drehmomentrheometer und einem Meßkneater wurde das Löseverhalten verschiedener Zellstoffe in N-Methylmorpholin-N-Oxid/Monohydrat untersucht und der Einfluß einer hydrothermischen Vorbehandlung des Zellstoffs auf die Lösezeit überprüft. Der beim Lösen auftretende DP-Abbau der Cellulose wurde verfolgt und Möglichkeiten zur kontinuierlichen Lösungsherstellung diskutiert. Weiterhin wird über den Einfluß verschiedener Spinnparameter, wie Schergefälle im Düsenkanal, Spinnverzug und Spinnntemperatur auf die Produkteigenschaften informiert.

The at present nearly exclusively used viscose process for producing cellulosic staple fibres, filament yarns or films possesses the advantages of an explored technology, namely cheap base chemicals and high flexibility. That means the possibility to manufacture by only small changes of processing parameters a wide range of products with properties for various end-uses. But there are also important disadvantages. So the spinning solution must be prepared in more than one expended processing stage and several reaction products formed during spinning must be supplied to reutilization respectively waste disposal systems. Caused by the thereby resulting load of the ecosystem and the processing expenditure, the viscose process is more and more criticized at present.

Under this aspect numerous papers are to be seen, which deal with the principle of forming cellulose based or a pure physically dissolved cellulose.

The already in 1936 discovered dissolving power of tertiary amine oxides for cellulose (1) achieved greater interest only during the late sixties, when the dissolution of cellulose in tertiary amine oxides, N-methylmorpholine-N-oxide being among them, was detected (2, 3).

N-methylmorpholine-N-oxide is a strong hygroscopic substance, quickly absorbing water in air up to an equilibrium concentration of about 60 %. With NMMO contents of more than 65 % aqueous NMMO solutions can easily change into supersaturated solutions, being able to crystallize spontaneously. Surely these two properties are the reason for the commonly available concentration of 60 % of aqueous NMMO solutions. Dehydrated NMMO melts at 172°C and NMMO pentahydrate with about 40 % water at -20°C.

To prepare spinning solutions we act as follows:

The slurry is prepared with crushed wood pulp and a 60 % aqueous NMMO solution, then the surplus water is evaporated under vacuum in a double-jacket stirrer and at a temperature of 85 - 90°C the cellulose is dissolved. Corresponding to the in fig. 1 shown phase diagram (4) the water content, where the cellulose dissolves, is between 13 % and 19 %.

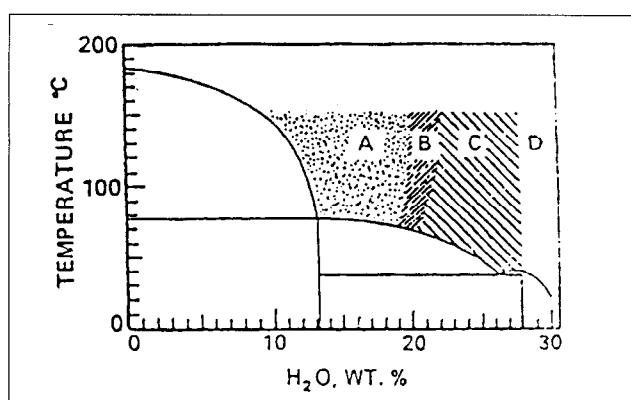


Fig. 1: NMMO phase diagram

The area D with a water content of more than 30 % corresponds to the region, where no visible changes of cellulosic fibres are discernible. The area C characterizes the region with a reversible swelling, whereas the swelling in area B is irreversible. At last area A marks the region, where the cellulosic fibres are dissolved. Own experiments show, that beginning with a water content of 20,5 % the dissolving of the cellulosic fibres is starting. Furthermore in fig. 1 we can see, that dissolving temperatures below 100°C are possible. Considering sufficient rates of dissolving and low thermal damages we have found an optimal dissolving temperature between 85 and 95°C in our trials. Caused by the narrowness of the region, where the cellulose is dissolved, the determination of the water content is an important fact. By measuring of the refractive index the changes in concentration can be determined and the final point of the evaporation of water from the ternary mixture can be determined.

Dissolving trials with various pulps were carried out with the torque rheometer RHEOCORD 90 (Haake Mess-Technik GmbH, Karlsruhe) and with a modified measuring kneader RHEOMIX 600. Rotational speed, mass temperature and the torque were continuously measured. During 10 min the mixture of cellulose and aqueous NMMO solution is heated up to a mass temperature of 85°C and under vacuum the water is distilled off to a solution containing 10 % cellulose and 90 % NMMO monohydrate. The experiment is finished, when a reflection index of 1.4860 is reached and no fibre residues are visible with an optical microscope. A typical measuring line is shown in fig. 2.

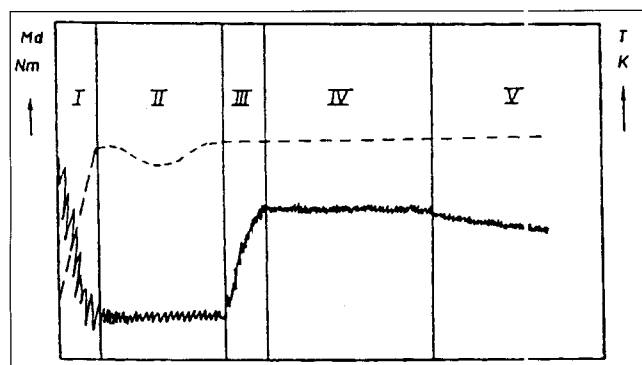


Fig. 2: Torque - temperature curves during the dissolving process

The changes of the torque during the experimental time can be divided into 5 sections:

- I. Heating and homogenizing of the mixture of cellulose, amine oxide and water: Strong decrease of the torque.
- II. Extraction of the surplus water by distillation to a molar ratio NMMO : water of 1 : 1,5: The torque is almost constant.
- III. Continuing the water evaporation (molar ratio : 1,1 - 1,0) the predominant part of cellulose is dissolved: The torque changes significantly. The refraction index achieves a value of 1,4850 to 1.4860.
- IV. This region is characterized by the difficultly soluble part of cellulose and allows a differentiation of the used pulps considering the dissolving ability and behaviour: The rise of the torque is low.
- V. The dissolving process is finished. Caused by the beginning of polymeric degradation: The torque is significantly decreasing.

In a serie of experiments with 4 various pulps the influence of the kind of pulp on the dissolving time was investigated. The results are shown in table. 1.

Table 1: The influence of the kind of pulp on the dissolving time.

Kind of pulp	α - cellulose %	Cuprammonium DP	Dissolving time (min)
Coniferous sulfate	95,5	535	70 \pm 3
Pine sulfite	91,4	750	74 \pm 6
Organocell	92,0	868	73 \pm 4
Linters	99,3	1634	75 \pm 3
(Timing 500)			

It was found, that the influence of the kind of pulp on the dissolving time is unexpectedly small. The length of the polymer chain is practically without any influence, respectively is only of minor importance.

The dissolving time can be shortened by a hydrothermal pretreatment (activation) of the pulp, as shown in table 2.

Table 2: The influence of a pretreatment of the pulp on the dissolving time

Experim. serie	pH-value	Activat. temp. (°C)	Activat. time (min)	Dissolv. time (min)	Cupramm. DP	Cell. struct.
0	-	-	-	74 \pm 6	750	I
I	8	130	180	29 \pm 2	703	I
II	5	130	180	17 \pm 3	563	I
III	> 14	60	180	> 1	493	II

A significant influence of the activation conditions on the dissolving time is perceptible. At temperatures above 100°C the supermolecular structure is disintegrated and the accessibility for solvents is rising. The activation under strong alkaline conditions and the subsequent regeneration is accompanied by structure changes (structure II) influencing the dissolving time significantly.

Already with the first use of NMMO as a cellulose solvent the low thermal resistance was recognized. The heating of the monohydrate to temperatures of about 120°C results in a considerable discoloration. Temperatures of 175°C result in a considerable discoloration. Temperatures of 175°C result in an exothermal reaction and a gassing of explosive nature. The ignition temperature in air is at 210°C. The presence of iron, copper and other heavy metals or their salts accelerates the decomposition of NMMO and reduces the decomposition temperature (5, 6). Laboratory tests of the thermal decomposition of NMMO result in decomposition products, such as N-methylmorpholine, morpholine and carbon dioxide. In addition formaldehyde, formic acid, N-formyl-morpholine were detected. Due to the thermal instability of NMMO and the DP degradation of cellulose during dissolving in NMMO, there were early trials made in order to find classes of compounds essentially inhibiting these processes. Among compounds described in the patent literature (7), especially propyl gallate was proved effective. The action mechanism of such stabilizers, especially of propyl gallate, is described by Buijtenhuijs (8). Fig. 3 shows the DP degradation of a pine sulfite pulp dissolved in NMMO to a 10 % solution with and without a stabilizer at a temperature of 87 - 94°C.

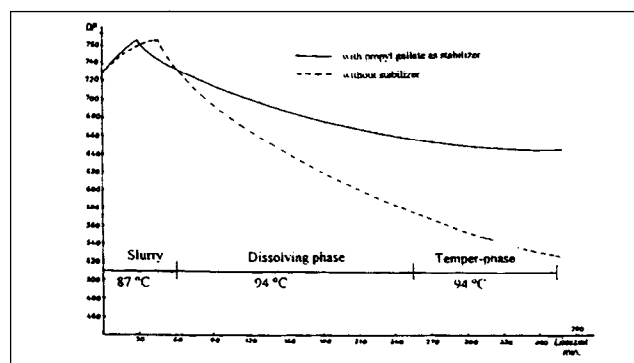


Fig. 3: DP degradation during dissolving of pine sulfite pulp

During dissolving without stabilizer starting with a slurry, even at 87°C, the degradation of cellulose was not increased. By removing hemicellulose through dissolution even an increase of the DP was ascertainable. A significant degradation occurs in the dissolving phase at 94°C, and continues after dissolving in the following phase, where the temperature is kept at 94°C (temper-phase). It seems to be possible to prepare even solutions without stabilizer with a low DP degradation, if the dissolving phase is shortened to 30 - 60 min and the solution is immediately spun after dissolving. Concerning this we carried out tests with the apparatus Discotherm B6 Conti from LIST, Arisdorf, Switzerland (see fig. 4). This apparatus provides continuous solution preparation (slurry feeding M through conical adapter, solution outlet L through a double-screw). Caused by higher shearing stresses the cellulose can be dissolved in 60 - 90 min, that means obvious shorter dissolving times as with discontinuous operation mode.

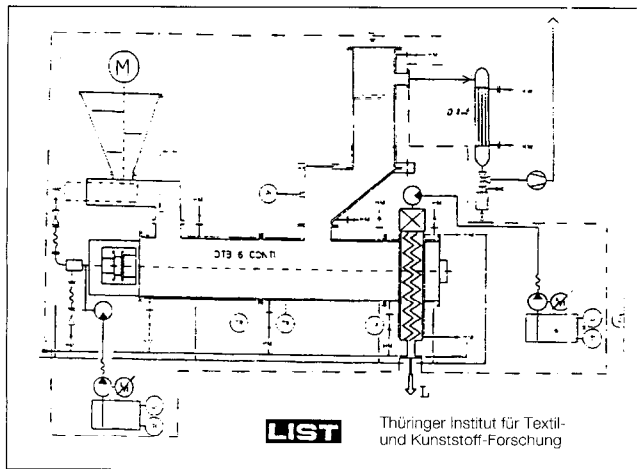


Fig. 4: Discotherm B6 Conti

Typically for the forming of cellulose solutions in NMVO-mono-hydrate to fibres, filaments or films is the air gap or dry/wet spinning (see fig. 5).

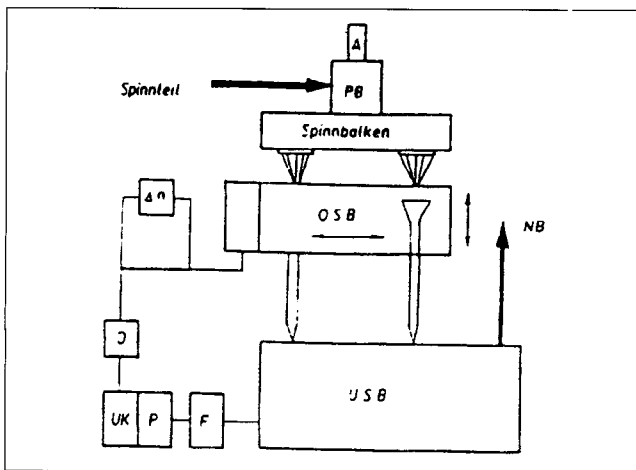


Fig. 5: Spinning plan for the NMVO method

After running a distance in air of 5 - 15 mm the shape of the body enters the spinning bath, where the cellulose precipitates and the orientation of cellulosic chains, created in the nozzle and in the air gap by shearing action and spin-stretching, is fixed. Stretching is only possible in the air gap but not afterwards.

In the following some possibilities to influence the textile-physical parameters of the fibres should be discussed. According to Mc Corsley (9) the spin-stretching should be greater than 3

Table 3: Influence of spin-stretching on textile-physical fibre parameters

Cellulose concentration (%)	7,8					10,5			
	50	60	70	80	90	50	60	70	90
spinneret aperture diameter (µm)	50	60	70	80	90	50	60	70	90
Shearing stress (10 ¹ /s)	9,52	5,29	3,40	2,25	1,58	7,02	3,97	2,5	1,19
Spin-stretching	1,4	2,1	2,8	3,7	4,7	1,9	2,8	3,8	6,2
Titre (dtex)	1,43	1,45	1,46	1,47	1,49	1,41	1,43	1,43	1,40
Tenacity cond (cN/tex)	36,0	37,2	38,7	40,0	40,5	43,4	44,0	44,3	44,8
Tenacity wet (cN/tex)	29,8	30,5	31,0	31,9	32,6	36,0	37,0	37,3	39,5
Loop strength (cN/tex)	14,2	13,9	13,5	12,6	12,1	17,5	17,0	16,3	15,3
Elongation cond (%)	14	13	12	12	11	15	14	14	13
Elongation wet (%)	17	16	16	15	14	18	17	16	15

to get good textile-physical parameters of the fibres. We have found, that it is possible to achieve such good fibre parameters also with spin-stretching smaller than 3 (see table 3).

These values are valid for a final draw-off rate of 50 m/min. With a lower spin-stretching, that means with a higher ejection rate, the preorientation of the cellulosic chains, which occurs by shearing stress in the die channel does not relaxe after leaving the channel but is added to the orientation caused by spin-stretching. It is to be emphasized, that the loop strength and elongation parameters, being relevant for textile end-uses, increase with lower spin-stretching and higher preorientation. The improved level of the textile-physical parameters with increasing cellulosic concentration in the solution is based on a higher orientation of cellulosic chains by comparable linear speeds of the spinning solution in the die channel, caused by a higher viscosity of the spinning solution.

Table 4: Influence of the spinning temperature on the fibre parameters

Spin-stretching	70	75	80	85	90	95	115
Titre (dtex)	1,56	1,5	1,53	1,55	1,54	1,53	1,56
Tenacity cond (cN/tex)	48,3	48	47,8	47,2	46,2	44,8	31,6
Tenacity wet (cN/tex)	40,7	40,3	39,5	38,5	36,7	34,3	22,2
Loop strength (cN/tex)	14,9	14,6	13,9	12,9	12,0	11,2	8,0
Elongation cond (%)	12	11	11	10	10	10	9
Elongation wet (%)	13	13	12	12	12	12	11

It was found, that at lower temperatures better textile-physical values were obtained caused by an increase of viscosity leading to higher orientation of the cellulosic chains in the die channel.

Literature:

- DRP 713 486: Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen; Gränacher Ch., Sallmann R.; 07.10.1936
- USP 3 447 939: Compounds Dissolved in Cyclic Amine Oxides; Johnson D.L.; 03.06.1969
- USP 3 508 941: Method of Preparing Polymers from a Mixture of Cyclic Amine Oxides and Polymers; Johnson D.L.; 28.04.1970
- Chanzy H., Noc P., Paillet M., Smith P.: Swelling and Dissolution of Cellulose in Amine Oxide/Water Systems; Ninth Cellulose Conference, State Univ. of N.Y., Syracuse, N.Y.; May 24-27, 1982
- Cope A.C., Cebel N.A.: J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) p. 4656
- Ferries J.P., Gerwe R.D., Gapski G.K.: J. Org. Chem. 33 (1968) p. 3493
- EP 47 929: Celluloseform- und Spinnmasse mit geringen Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten sowie Verfahren zur Herstellung und Verwendung zur Formkörpern; Brandner A., Zengel H.-G.; 04.09.1981
- Buijtenhuijs F.A., et al.: The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-Methyl-Morpholine-N-Oxide; Das Papier 40 (1986) p. 615-619
- DE-OS 29 13 589: Geformter Zellulosegegenstand; Mc Corsley III, C.C.; 04.04.1979

STRUKTURBILDUNG VON CELLULOSEFASERN AUS AMINOXIDLÖSUNGEN

P. Weigel, J. Gensrich, H.-P. Fink
 Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung,
 Kantstr. 55, D-14513 Teltow-Seehof
 Vortrag, Juni 1994 Stockholm

Die Untersuchungen zum Phasenverhalten von Celluloselösungen in NMMO/Wassermischungen führten zu Aussagen über die Wechselwirkung zwischen NMMO und der Cellulose. Über die rheologische Ermittlung der elastischen und viskosen Anteile des Schermoduls ist eine Charakterisierung der Lösungsqualität möglich. Man erhält unter optimierten Spinnbedingungen Fasern, deren Festigkeitswerte denen von hochwertigen Viskosefasern (Modalfasern) entsprechen und die deutlich bessere Naßmodul-, aber schlechtere Reißdehnungswerte aufweisen. Eine Erhöhung der Cellulosekonzentration in der Spinnlösung, Variation der Abzugsbedingungen und Einsatz von Zusätzen, wie Tenside oder DMSO, beeinflussen die textilphysikalischen Werte der Fasern. Eine Modifizierung des Spinnverfahrens durch Veränderung der Fällbedingungen ermöglicht die Herstellung von Fäden mit stark veränderten textilphysikalischen Eigenschaften.

Phase behaviour of cellulose solutions in NMMO/water mixtures was investigated by DSC measurements. The quality of the solution as characterized by rheological measurements was related to the spinning behaviour and to the properties of fibres. First attempts to optimize the spinning conditions result in fibres with tensile strength of the order of modal fibres, but with better wet modulus and lower values of elongation at break. Additional improvements of the textile physical properties are possible by increasing the cellulose concentration in the spinning solution and using tensides or DMSO as additives. Decisive changes of the textile physical properties were achieved by changing the conditions of precipitation.

1. Einleitung

In Zusammenhang mit der Erarbeitung von neuen Lösungswegen zur Verformung der Cellulose aus einem nicht-derivatisierenden Lösungsmittel hat das System Aminoxid-Wasser in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und industrielle Anwendung gefunden¹⁻⁴. Zur Klärung der Fragestellung, inwieweit mit diesem System ein breites Eigenschaftsfeld der Cellulosefäden abgedeckt werden kann, sollten durch diese Untersuchungen detaillierte Kenntnisse zum Phasenverhalten der Celluloselösungen, über den Lösungszustand und dessen Beeinflussung durch Modifizierung des Lösemittelsystems sowie der Struktur- und Eigenschaftsbildung erarbeitet werden. Dabei bestand das Ziel, über die Aufklärung dieser Phänomene einen Zugang zur Beeinflussung der textilen Eigenschaften der aus diesem System hergestellten Fäden zu finden.

Auf folgende Fragestellungen wird näher eingegangen:

- Untersuchungen zu Wechselwirkungen in Lösungen von Cellulose in tertiären Aminoxid/Wasser-Systemen,
- Untersuchungen zur Beeinflussung des Phasenverhaltens von Celluloselösungen durch Modifizierung des Lösemittelsystems,
- Klärung der Übertragbarkeit von Orientierungszuständen in konzentrierten Celluloselösungen auf den Fadenbildungsprozeß und Ermittlung der mechanischen Eigenschaften,
- Ansatzpunkte zur Beeinflussung der Fadenstruktur durch Variation der Spinnparameter

Mit diesen Ergebnissen soll ein Beitrag zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Lösungsstruktur und Struktur/Eigenschaftsbeziehungen des koagulierten Fadens geleistet werden.

2. Untersuchungen zum Phasenverhalten von Lösungen der Cellulose in NMMO/Wassersystemen

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften der Spinnlösung einen großen Einfluß auf den Spinnprozeß und die Eigenschaften der so hergestellten Fäden ausüben⁵. Lösungen von Cellulose in N-methyl-N-oxide besitzen ein stark ausgeprägtes elastisches Verhalten, das sich u.a. in einem starken Anstieg des Schermoduls widerspiegelt. Durch Bestimmung des Anteils an kristallisierbarem Lösungsmittel ist es möglich, den Anteil an gebundenem Lösungsmittel zu bestimmen. Dieser Anteil steht in Wechsel-

wirkung mit dem Cellulosemolekül⁶. Zunächst war es notwendig, die Schmelzwärme von NMMO mit unterschiedlichen Wassergehalt zu ermitteln. Abbildung 1 zeigt die experimentell ermittelte Kurve. Verbunden mit dem Anstieg der Schmelzwärme bis zum Monohydrat des NMMO ist ein Anstieg der Schmelztemperatur⁷⁻⁹. Bei weiterem Wasserentzug nimmt die Schmelzwärme wieder ab.

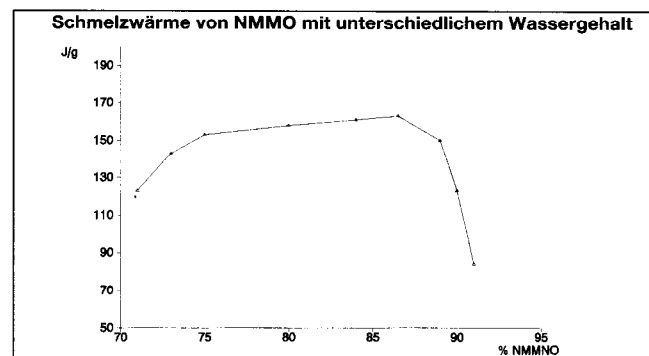


Abb. 1

In Abhängigkeit vom konkreten Wassergehalt wurde zunächst die Veränderung des Anteils an gebundenem NMMO als Funktion des Auflösungsprozesses bestimmt. Abbildung 2 zeigt als Beispiel die Abnahme des Anteils an gebundenem NMMO mit zunehmender Auflösung der Cellulose. Der Anteil gelöster Cellulosepartikel wurde aus polarisationsmikroskopischen Messungen bestimmt.

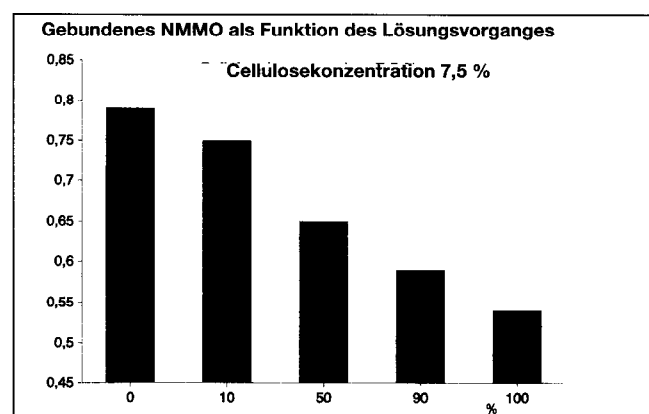


Abb. 2

Unterschiedliche Zellstoffe führen zu unterschiedlichen Wechselwirkungszuständen in der Lösung. Abbildung 3 zeigt für drei ausgewählte Zellstoffe den experimentell ermittelten Anteil an freiem NMMO. Es scheint, als ob mit steigendem DP der Anteil an gebundenem NMMO abnimmt. In Abbildung 4 ist das Molverhältnis NMMO zu Glukoseeinheit des Cellulosemoleküls in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration in der Lösung dargestellt. Auch hier fällt zunächst auf, daß mit steigender Konzentration der Anteil an gebundenem NMMO leicht abnimmt. Durchschnittlich stehen ca. 9 NMMO-Moleküle mit einer Anhydroglucoseeinheit in Wechselwirkung.

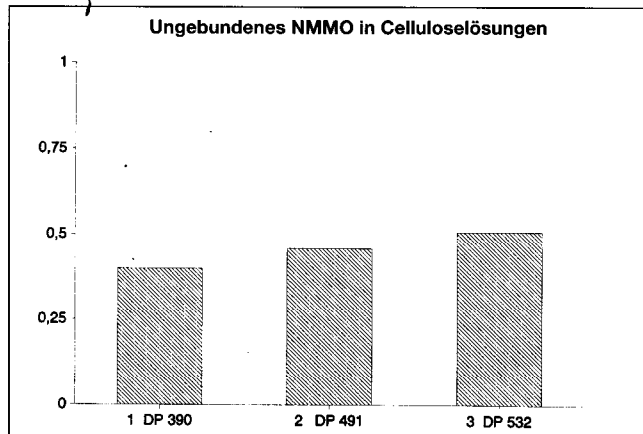


Abb. 3

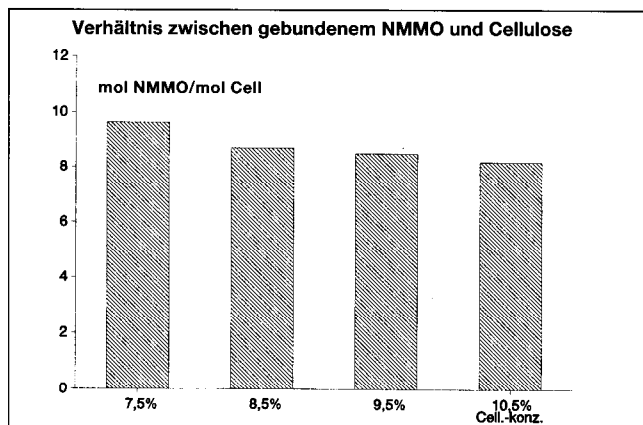


Abb. 4

Die hergestellten Lösungen wurden rheologisch vermessen. Als günstig erwies sich die Charakterisierung durch Ermittlung der Schermoduli G' und G'' in Abhängigkeit von der Frequenz im Oszillationsmodus. Abbildung 5 zeigt den typischen Verlauf der Moduli G' und G'' für Cellulose-NMMO-Lösungen. Aus dem Schnittpunkt von G' und G'' lassen sich Relaxationszeiten des Systems bestimmen. Als Beispiel ist in Abbildung 6 die Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom DP dargestellt. Ähnliche Abhängigkeiten werden für Lösungen mit unterschiedlichen Cellulosekonzentrationen gefunden.

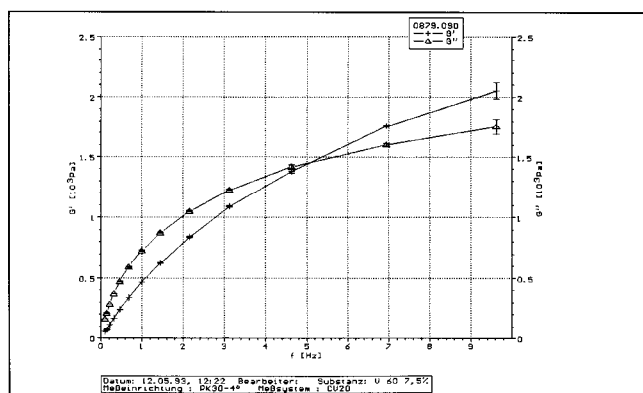


Abb. 5

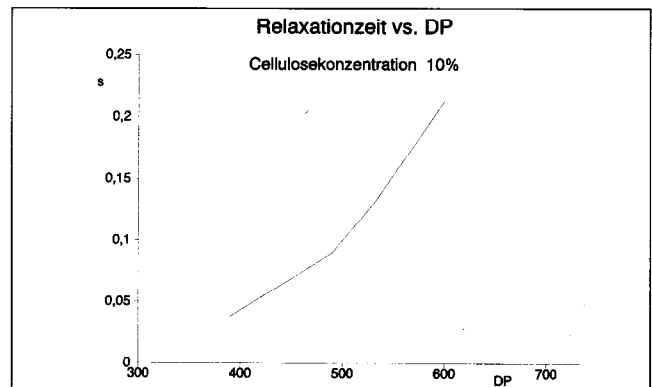


Abb. 6

Allgemein läßt sich feststellen, daß mit zunehmender Viskosität der Lösung durch Variation von DP oder Cellulosekonzentration die Elastizität zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Wechselwirkung zwischen der Cellulose und dem Lösungsmittel mit Zunahme dieser Parameter ab. Dieser experimentelle Befund legt die Annahme nahe, daß mit der Zunahme der Cellulosekonzentration oder des DP eine zunehmende Aggregation von Cellulosemolekülen in der Lösung erfolgt.

3. Modifizierung des Lösungszustandes durch Zusätze

Der Zusatz von niedermolekularen, mit dem Lösungssystem verträglichen Stoffen zur NMMO-Spinnlösung ging von der Überlegung aus, das Bindungsverhältnis des NMMO zur Cellulose zu beeinflussen.

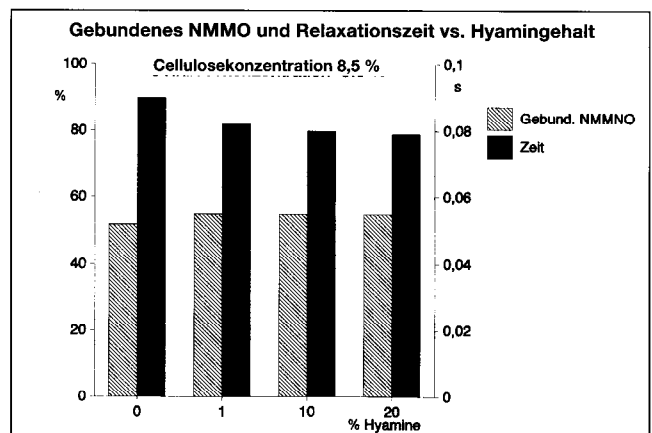


Abb. 7

An dieser Stelle wird auf das langkettige Tensid Hyamin mit quartanärem Stickstoff (MM 448) und das Cellulosequellungsmittel DMSO etwas näher eingegangen. In Abbildung 7 sind die Anteile an gebundenem NMMO in Abhängigkeit vom auf den Celluloseanteil bezogenen Hyaminzusatz dargestellt. Es zeigte sich, daß durch den Zusatz die Wechselwirkung etwas verstärkt wurde, entsprechend steigt die Relaxationszeit leicht an. DMSO-Zusatz wirkt in gleicher Richtung.

Parameter	Größe
Lösung	7.5 % Cellulose
Zusätze	17.1 % bez. auf Cellulose
Temperatur	91°C
Düse (n/D)	40/0.08 mm
Spinnbad	Wasser
Verzug	1.9

Tab. 1

Lösungen mit Zusätzen von Hyamin bzw. DMSO wurden mit einem standardisierten Spinnverfahren zu Seiden versponnen. Einige typische Parameter sind in Tabelle 1 angegeben.

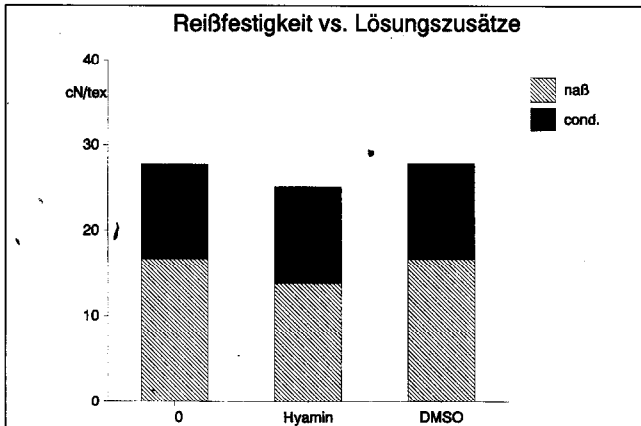


Abb. 8

Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen ausgewählte textilphysikalische Parameter. Während die Festigkeitswerte nur unwesentlich durch die Lösungszusätze beeinflusst werden, reagieren die Modulwerte signifikant in Richtung Erniedrigung. Das bedeutet, daß durch diese Zusätze flexiblere Fäden hergestellt werden können.

Hyamin zeigt insgesamt die stärksten Auswirkungen in Richtung auf eine Verbesserung der Eigenschaften bei weitgehendem Erhalt der Festigkeit

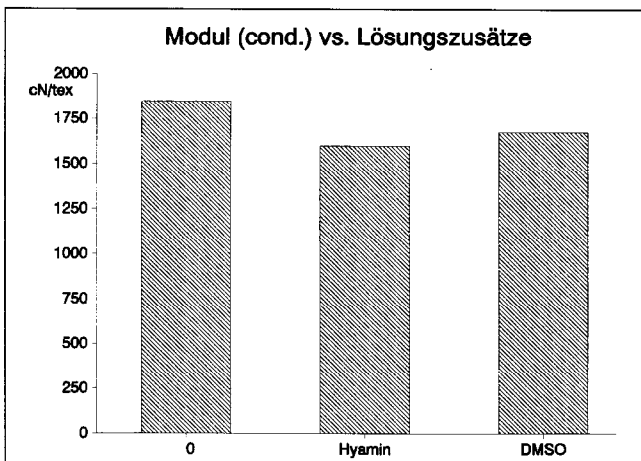


Abb. 9

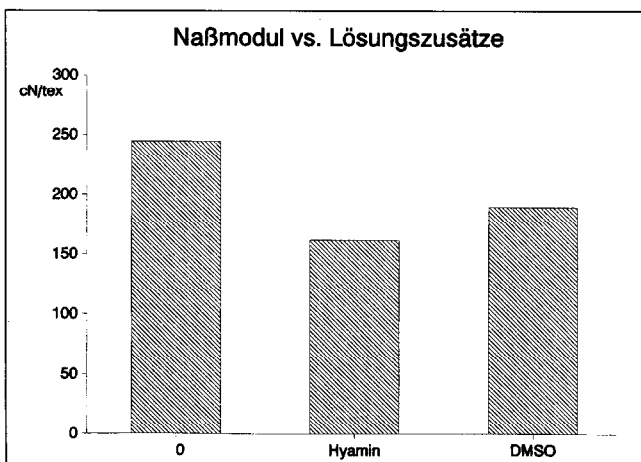


Abb. 10

4. Variation von Spinnbedingungen

Durch Variation der Cellulosekonzentration in der Spinnlösung, der Düsengeometrie und des Trocknungsschrumpfes wurde versucht, die textilphysikalischen Parameter von unter Standardbedingungen hergestellten Fäden zu beeinflussen.

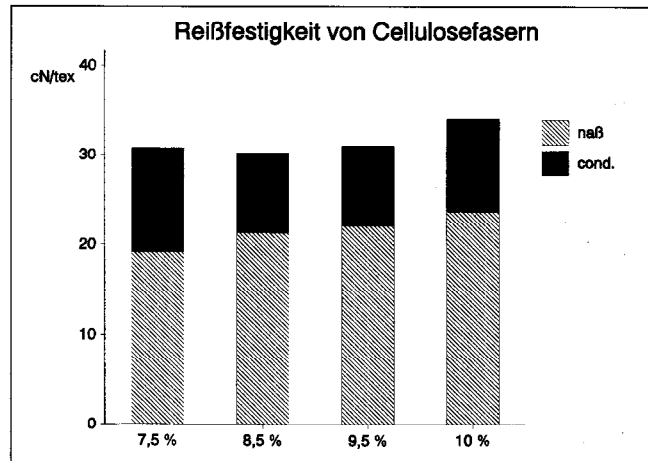


Abb. 11

In der Abbildung 11 sind die Festigkeitswerte in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration in der Lösung dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß das allgemeine Eigenschaftsniveau, wie zu erwarten, mit steigender Cellulosekonzentration zunimmt.

Aus den rheologischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Lösungen eine hohe Elastizität aufweisen. Es ist deshalb zu erwarten, daß durch eine Veränderung der Scherung im Düsenkanal die Vororientierung der Cellulosemoleküle beeinflusst werden kann. Die dabei rheologisch wirksame Größe beim Lösungsaustritt aus der Düse ist das Längen-/Durchmesser (L/D)-verhältnis der Düse. In Abbildung 12 ist die relative Veränderung von Festigkeit und Modulwerten (kond.) von unter Modellbedingungen hergestellten Fäden in Abhängigkeit vom L/D-Verhältnis dargestellt. Es zeigt sich, daß durch Zunahme der Scherung im Düsenkanal eine Erhöhung von Festigkeit und Steifigkeit der Fäden auftritt. Dieses Verhalten ist auf die Erhöhung der Orientierung der Cellulosemoleküle zurückzuführen.

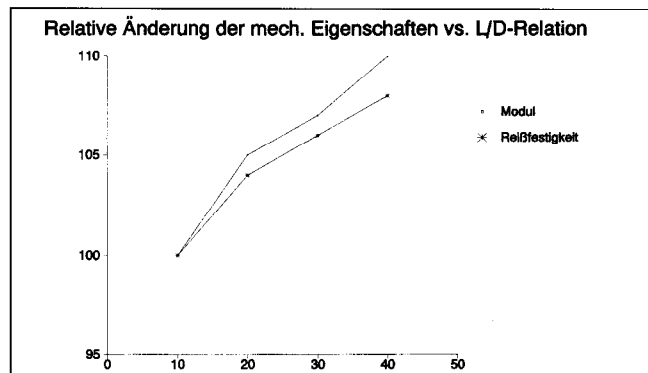


Abb. 12

Hinsichtlich der Einstellung des gesamten Eigenschaftsniveaus in Richtung Viskoseseide ruft eine Schrumpfung während der Trocknung eine Erhöhung der Dehnungen und eine Verminderung der Moduli, wie in Abbildung 13 gezeigt, d.h. eine Veränderung in der gewünschten Richtung hervor, ohne die Festigkeiten wesentlich zu reduzieren.

Beim reinen NMMO-Spinnprozeß sind Relaxation und/oder Ausschumpfen die wesentlichen Mittel, die negativen Eigenschaften dieses Fasertyps zu mildern.

Abb. 14

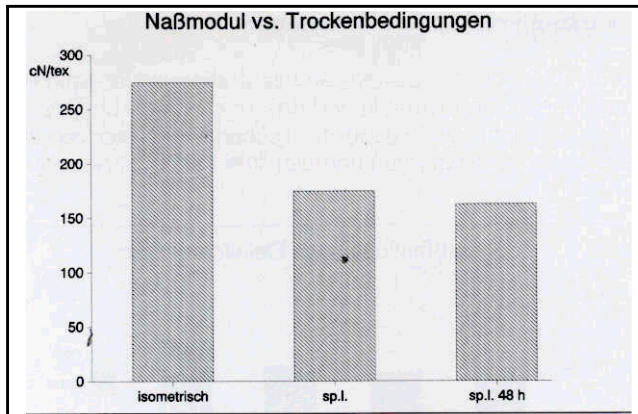


Abb.

5. Veränderungen der Fällbedingungen

Die bisher vorgestellten Ergebnisse bezogen sich ausschließlich auf Fäden, die durch Spinnen in ein Wasserbad hergestellt wurden. In der Literatur wird die Fällung in Isopropanol¹⁰ zur Verbesserung der Dehnungen der nach dem NMMO-Prozeß hergestellten Fäden beschrieben. Wir wollten prüfen, ob durch Veränderung der Fällbedingungen die Flexibilität der Fäden verbessert werden kann. Ausgangspunkt für diese Untersuchungen waren Strukturuntersuchungen an durch Fällung in Wasser und unterschiedlichen Alkoholen hergestellten Gießfilmen.

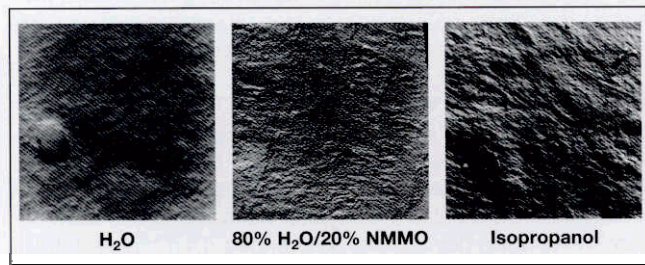


Abb. 14

In Abbildung 14 sind EM-Aufnahmen von Oberflächen solcher Filme dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Fällung in Wasser zu dichten, kompakten Strukturen führt. Zusatz von NMMO im Fällbad vergleichmäßig diese Struktur noch mehr. Dagegen wird bei Fällung in Isopropanol eine deutlich aufgelockerte Struktur erhalten. Röntgenographische Untersuchungen zeigen bei diesen Filmen die Ausbildung der Cellulose-II-Struktur. Der Ordnungsgrad ist bei Wasserfällung hoch, bei Fällung in Isopropanol niedrig.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Filmen, die in einer Reihe von weiteren Alkoholen gefällt wurden, zeigen die Ausbildung von unterschiedlichen, aber doch aufgelockerten Morphologien. Die deutlichste Strukturdivergenz ist jedoch zwischen Filmen, die in Wasser bzw. Isopropanol gefällt wurden, zu beobachten.

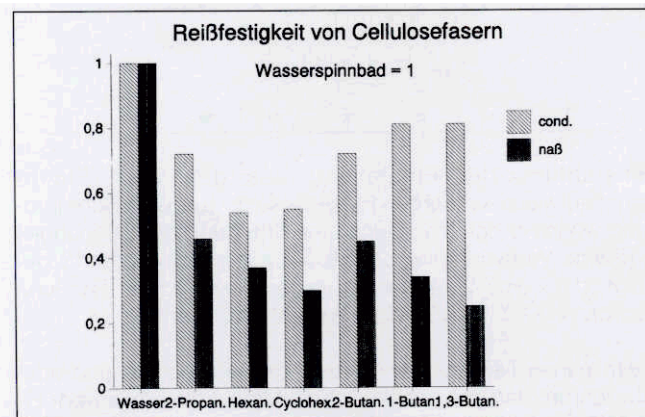


Abb. 15

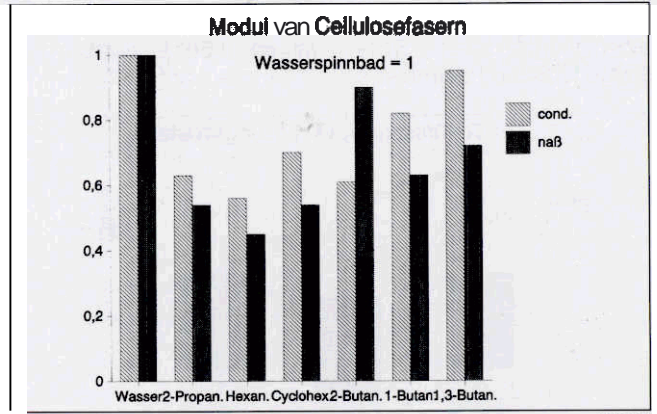
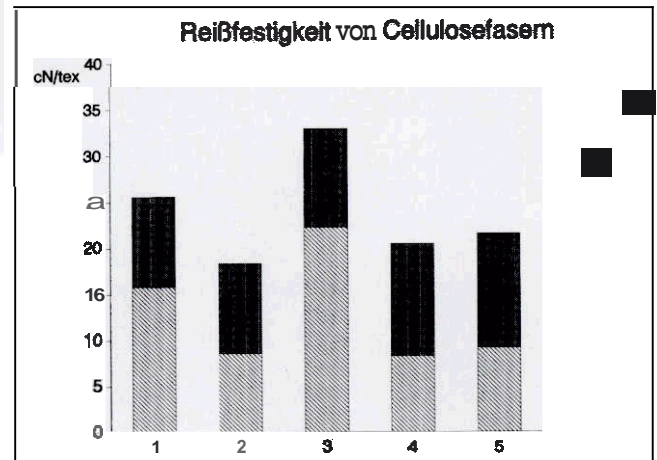


Abb. 16

An Modellfäden, die mit einer Einlochdüse hergestellt wurden, wurde der Einfluß dieser Fällbäder auf die Beeinflussung der textilphysikalischen Parameter näher untersucht. In den Abbildungen 15 und 16 sind die relativen Veränderungen von Festigkeiten und Moduliwerten gegenüber der Wasserfällung beim Spinnen in unterschiedliche Alkohole dargestellt. Bei den unter Modellbedingungen hergestellten Einzelfäden zeigt sich, daß Fällung in Isopropanol und Hexanol zu relativ flexiblen Fäden führt. Deshalb wurde versucht, unter den von uns gewählten Standardbedingungen unter Verwendung der genannten Fällmedien zu spinnen. Das Verspinnen in Hexanol war wegen Verkleben der Einzelfäden nicht erfolgreich. Dagegen war Spinnen in Isopropanol problemlos möglich.



Abb

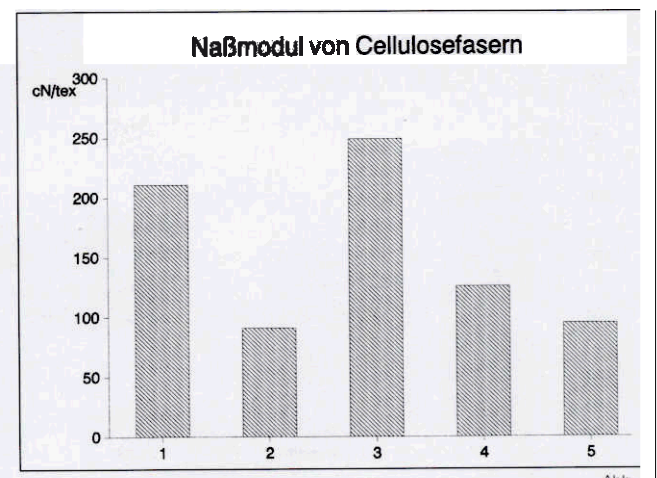


Abb.

Dazu wurden bei zwei Cellulosekonzentrationen NMMO-Spinnlösungen in ein reines Isopropanolbad bei 25°C versponnen.

Die Ergebnisse sind zusammen mit Vergleichsversuchen unter Verwendung von Wasser als Fällbad in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt. Dabei bedeuten die Balken 1 und 2: Cellulosekonzentration 7.5 %, Fällung Wasser und Isopropanol; die Balken 3, 4 und 5: 10 %, Fällung Wasser und Isopropanol, 5 zusätzliche Wasserlagerung vor einer Trocknung. Es ist festzustellen, daß sowohl bei niedriger als auch bei hoher Cellulosekonzentration eine deutliche Verminderung der Moduli festgestellt werden. Dies dürfte zur Verminderung der Sprödigkeit führen. Die aber deutlich erniedrigten Festigkeiten weisen ein Niveau vergleichbar dem von Viskoseseide auf. Man kann feststellen, daß beim Isopropanolfällbad die spannungslose Trocknung deutliche Eigenschaftseffekte in die gewünschte Richtung der Modulabsenkung bewirkt. Verstärkt werden die Effekte durch ein verlängertes Relaxieren des nassen Fadens, bevor er spannungslos im Strang bei Zimmertemperatur getrocknet wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind als Balken 5 in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß eine zusätzliche längere Aufbewahrung in Wasser die Festigkeit leicht erhöht und den Modulwert nochmals deutlich absenkt.

Die Isopropanolfällung unter Einbeziehung einer Ausschrumpfung in Wasser führt somit von allen angewandten Maßnahmen am weitesten in Richtung Viskoseseideneigenschaften. Ein Ausschrumpfen in Isopropanol mit nachfolgender Wasserwäsche und spannungsloser Trocknung bei Zimmertemperatur (in den Bildern nicht angegeben) führt dann aber nicht mehr weiter.

6. Strukturuntersuchungen an ausgewählten Fäden

Die Eigenschaften von Cellulose-Regeneratfasern sind generell von unterschiedlichen Parametern der übermolekularen und morphologischen Struktur abhängig, wobei Fasern nach dem Aminoxidverfahren einige Besonderheiten aufweisen^{11, 12}.

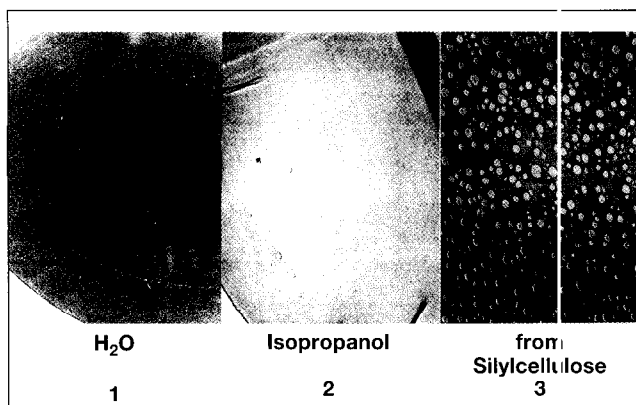


Abb. 19

An Fäden, die durch Spinnen in unterschiedlichen Fällbädern hergestellt wurden, wurden einige Strukturparameter ermittelt. In Abbildung 19 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Faserquerschnitten (Präparation über Ultradünnschnitttechnik) zusammengestellt. Als Vergleichsmaterial ist eine aus Silylcellulose hergestellte Regeneratfaser mit dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die in Wasser gefällte Faser 1 über den gesamten Querschnitt eine sehr dichte Netzwerkstruktur aufweist.

Probe	$x_c / \%$	$k \times 10^2$
1	42	1.75
2	29	1.63
3	11	2.74

Tab. 2

Ein Gradient in dieser Netzwerkstruktur ist nicht vorhanden. Die vorhandenen Mikroporen liegen im Größenbereich <10 bis 20 nm. Die in Isopropanol gefällte Faser 2 zeigt ebenfalls eine hohe Netzwerkdichte. Die durchschnittliche Porengröße liegt im gleichen Größenbereich. Allerdings sind einzelne größere Poren zu beobachten. Die als Vergleich angegebene Regeneratfaser 3 zeigt eine Kern-Mantel-Struktur bei relativ dichter Netzwerkstruktur. Über den Querschnitt sind Poren im Größenbereich von 30 bis 330 nm zu beobachten.

In Tabelle 2 sind einige aus Röntgenweitwinkelaufnahmen ermittelte Strukturparameter für die gleichen Proben zusammengestellt.

Faser 1 besitzt den höchsten Ordnungsgrad und weist, wie der Unordnungsparameter k ausdrückt, in Richtung einer Zweiphasenstruktur. Fällung in Isopropanol reduziert den Ordnungsgrad deutlich. Die Gesamtstruktur bleibt dagegen erhalten. Die über das Derivat Silylcellulose hergestellte Regeneratfaser besitzt bei nochmals reduzierten Ordnungsgrad eine mehr einphasige Struktur.

Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der sich ausbildenden Struktur und den mechanischen Eigenschaften der Fasern. Besonders empfindlich spricht der Modul auf Unterschiede im Herstellungsprozeß an.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß sowohl über die Modifizierung der Lösung - z.B. durch Zugabe von Zusätzen - als auch über eine Veränderung der Fällbedingungen Einfluß auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der resultierenden Fasern genommen werden kann. Offen scheint gegenwärtig allerdings die Frage zu sein, ob man bei Verzicht auf den Strukturbildungsfaktor „Regenerierung“ das Eigenschaftsspektrum von Viskose in seiner gesamten Breite erreichen kann.

Danksagung

Den Herren Dr. Bauer, Dr. Purz und Dr. Walenta vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung Teltow danken wir für mechanische, elektronenmikroskopische und Röntgenuntersuchungen.

Die Arbeiten wurden durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Förderkennzeichen 0310376A).

7. Literatur

- 1) McCorsley, C.C.; Varga, J.K., U.S.-Patent 4 142 913
- 2) McCorsley, C.C., U.S.-Patent 4 144 080
- 3) Chanzy, H.; Chaunis, S.; Peguy, A.; Monzie, P., Int. Dissolving Pulps Conf.; 5th. TAPPI, S. 105-8
- 4) Loubinoux, D.; Chaunis, S., Text. Res. J. 1987, 57, 61-65
- 5) Navard, P.; Haudin, J., Br. Polym. J. 1980, 12, 174-8
- 6) Maia, E.; Peguy, A.; Perez, S., Acta Crystallogr., Sect. B; 1981, B37, 1858-62
- 7) Chanzy, H.; Nawrot, S.; Peguy, A.; Smith, P.; Chevalier, J., J. Polymer Sci., Polym. Phys., 1982, 20, 1909-24

- ⁸⁾ Belousova, T.A.; Shablygin, M.V.; Belousov, Y.Y.; Golova, L.K.; Papkov, S.P.
- ⁹⁾ Iovleva, M.M., *Vysokomol. Soed., Ser. A*, 1989, 31, 808-12
- ¹⁰⁾ Romanov, V.V.; Lunina, O.B.; Milkova, N.W.; Brusentova, V.G.; Kulidriklim, Y.G., *Khimic. Volokna* 1989, 31, 33-35
- ¹¹⁾ Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E., *Colloid Polymer Sci.* 1993, 271, 460
- ¹²⁾ Fink, H.-P.; Ganster, J.; Fraatz, J.; Nywit, M., *Proceedings Conf. „Challenges in Cellulosic Man-made Fibres“* Stockholm, 1994

WAS IST NEU AN DEN NEUEN FASERN DER GATTUNG LYOCELL?

Prof. Dr. Dr. Josef Schurz, Institut für Physikalische Chemie, Karl-Franzens-Universität, Graz
Vortrag: September 1994, Rudolstadt

Vergleichende Untersuchungen an regenerierten Cellulosefasern vom normalen Viskose-Typ und vom Lyocell-Typ (NMMO-Faser) wurden unternommen, um die charakteristischen Eigenschaften der neuen Fasern zu ermitteln. Es zeigte sich, daß diese längere Kristallite aufweisen, wenig Verclustering der kristallinen Bereiche und kürzere und besser orientierte amorphe Bereiche. Weiter zeigte sich, daß auch das Hohlräumssystem und die innere Oberfläche von Bedeutung sind. Untersuchungen an einer großen Anzahl verschiedenartiger Fasern zeigten, daß es weniger auf den Prozentsatz der Hohlräume ankommt, vielmehr ist die Gestalt der Hohlräume von Bedeutung. Isotrope Hohlräume ergeben mittelmäßige Fasern, während gute Fasern, insbesondere vom Lyocell-Typ, sich durch stark anisotrope, langgestreckte Hohlräume auszeichnen, die wahrscheinlich auch eine gute Orientierung aufweisen. Somit ergibt sich, daß nicht nur die Cellulose-Kristallite selbst, sondern auch die Hohlräume als Strukturmerkmale aufgefaßt werden müssen, die für die mechanischen Eigenschaften der Fasern verantwortlich sind.

Diese Struktur-Eigentümlichkeiten der neuen Fasern werden wahrscheinlich durch den neuen Spinnmechanismus bewirkt, und durch eine Vorordnung der steifen, komplexierten Cellulosemoleküle in der Spinnlösung. Dadurch wird die Orientierung im Feld des Gradienten der Elongation in der Verzugzone während der Faserbildung bedeutend erleichtert.

Comparative investigations with regenerated cellulose fibers of both the regular viscose type and of the Lyocell-type (NMMO-fibers) were undertaken to elucidate the characteristic properties of the new fibers. It turned out, that these have longer crystallites, less clustering of the crystalline regions, and shorter and better oriented amorphous regions. Furthermore, it was found that the void system and the inner surface are also of importance. Investigations with a great number of different fibers showed, that it is not the percentage of the voids, but rather their shape which is of importance. Isotropic voids indicate average fibers, while good fibers, in particular those of the Lyocell-type, are characterized by anisotropic, elongated voids, which are probably well oriented too. Thus it turns out, that it is not only the cellulose crystallites, but also the voids, which have to be regarded as important structural parameters responsible for the mechanical properties of fibers. These structural features of the new fibers are probably produced by the new spinning mechanism, and by a preordering of the stiff, complexed cellulose molecules in the spinning solution. This will greatly facilitate the orientation in the field of the elongation gradient in the draw zone during fiber formation.

Eine Antwort auf die im Titel gestellte Frage könnte sehr einfach sein: Mit der Ausnahme, daß es sich hier um eine cellulosische Faser handelt, ist bei dieser Faser alles neu.

Umfangreiche Erkenntnisse über diese Faser wurden an vielen Stellen bereits gewonnen. Unsere Strukturuntersuchungen wurden primär an einer NMMO-Faser durchgeführt die uns von der Lenzing AG zur Verfügung gestellt wurde. Diese Faser weist eine ganze Reihe von interessanten und guten Eigenschaften auf, weniger günstig ist die Fibrillierbarkeit.

Die Faserbildung unterscheidet sich sehr wesentlich von herkömmlichen cellulosischen Fasern und auch die Faserstruktur.

Faserbildung

Anders als bei den meisten bekannten cellulosischen Fasern verläuft die Faserbildung nicht über eine Derivatbildung, sondern Cellulose wird direkt in NMMO gelöst. Der als Rohstoff eingesetzte Zellstoff, wird charakterisiert durch den mittleren Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgewichtsverteilung. Wahrscheinlich liegt hier eine engere Verteilung vor als bei konventionellen Viskoseprozessen. Systematische Untersuchungen sind dazu aber nicht bekannt. Unsere Vermutungen werden gestützt durch die Tatsache, daß auch Sulfatzellstoff verwendet wird, und außerdem fällt die Vorreife weg, die zu einer Verbreiterung der Polymerisationsgradverteilung führt.

Auch bei der Spinnlösung liegt ein ganz anderes Bild vor.

Die Viskosespinnlösung besteht aus verknäuelten Makromolekülen. Die Verknäuelung dieser Makromoleküle in der Viskose wurde ausführlich untersucht. Anders sind die Verhältnisse in der Spinnlösung von Cellulose in NMMO. Leider liegen noch keine systematischen Untersuchungen über die Lö-

sungsstrukturierung vor. Man weiß aber, daß Lösungen solcher Art zur Bildung von Flüssigkristallen neigen; auch NMMO-Lösungen zeigen solche Eigenschaften, allerdings erst dann, wenn Konzentrationen größer als 20 % vorliegen. Diese werden aber bei den Spinnlösungen nicht erreicht. Daraus könnte man schließen, daß in der Spinnlösung bereits eine gewisse Vorordnung besteht, und daß hier keine statistisch verknäuelten Moleküle vorliegen.

Für die Faserbildung ist das ein sehr großer Vorteil, weil dabei keine Entknäuelung der Moleküle stattfinden muß. Es wird damit der Spinnvorgang erleichtert, er ist sicher wesentlich anders als bei der Viskose. Dies zeigt sich auch schon darin, daß bei den Viskosefasern unmittelbar nach dem Verlassen der Spinnöse ein negativer Gradient vorliegt. Es muß Zeit bleiben für die Zersetzung. Erst in einem zweiten Schritt, in der Verstreckungsphase, wird die Faser gebildet. Eine Trennung in zwei Schritte findet bei der neuen Faser nicht mehr statt. Es wird die Faserbildung wahrscheinlich schon in der Spinnöse und dann während des starken Düsenabzugs vor sich gehen. Das sind die großen Unterschiede im Spinnprozeß. Es wäre sicher sehr interessant, diese Phänomene rheologisch und systematisch zu untersuchen.

Bei den alten Lösungsmitteln sind immer gewisse Anteile von übermolekularen Gelen vorhanden. Es hat sich gezeigt, daß der Gelanteil nicht zu hoch sein darf, sonst gibt es Spinn-schwierigkeiten in der Düse, aber auch in der Faser. Die Gele werden nämlich in die Struktur eingebaut, die dann einen Fremdkörper darstellen und Schwachstellen bilden.

Wir haben also hier eine Spinnlösung vorliegen, die eine ganz andere Struktur als die altbekannte Viskose hat, und damit ist auch der Spinnvorgang ganz anders. Er besteht nicht aus zwei Schritten sondern er besteht aus einem Schritt. Das bedingt eine Erleichterung der Faserbildung, aber eine gewisse Veränderung der Faserstruktur.

Faserstruktur

Sehr ausführliche und systematische Untersuchungen wurden an den "neuen" Fasern mit den Methoden der Röntgenstreuung im Kleinwinkel- und im Weitwinkelgebiet durchgeführt. Darüber hinaus wurden durchstrahlende Elektronenmikroskopaufnahmen (TEM) gemacht und als Ergänzung die optische Doppelbrechung studiert. Gemessen wurde röntgenographisch die Langperiode, die die Summe aus kristallinen und amorphen Anteilen darstellt, die Kristalllänge aus der Halbwertsbreite, die Kristallinität und die Orientierung; wobei die Kristallorientierung röntgenographisch und die amorphe Orientierung aus der optischen Doppelbrechung bestimmt wurden. Mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung wurde das Hohlraumsystem untersucht, das eine ganz wichtige Rolle spielt.

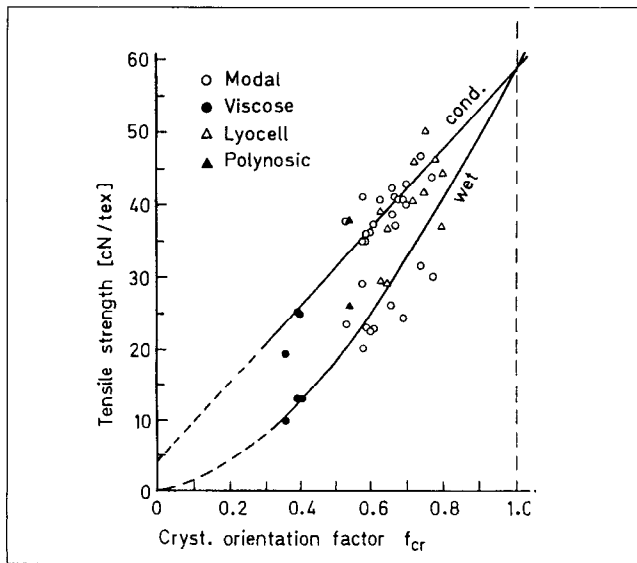


Bild 1

Bild 1 zeigt die Festigkeit als Funktion der Kristallorientierung. Der Unterschied zwischen Trocken- und Naßfestigkeit wird umso kleiner, je höher die Orientierung ist. Die Lyocellfaser zeigt eine sehr hohe Orientierung, was hohe Naßwerte der Fasern bedingt. Untersuchungen haben gezeigt, daß die allgemeine hohe Orientierung bei den Lyocellfasern mit einer gewissen Orientierung der amorphen Bereiche zusammenhängt.

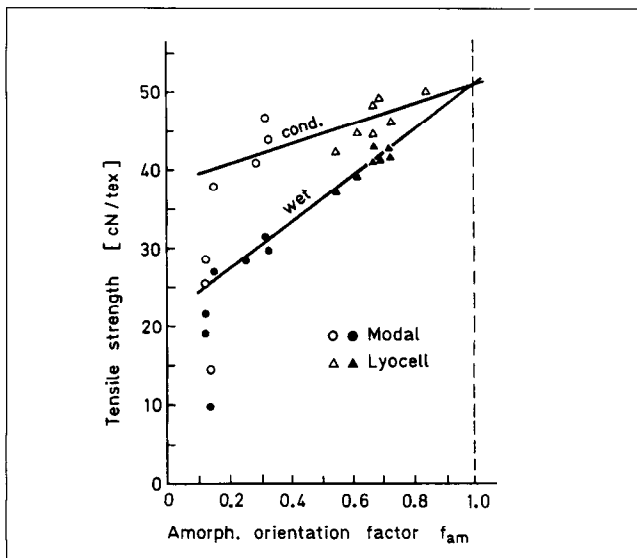


Bild 2

Das Bild 2 zeigt, daß wenn die gleiche Orientierung bei den Kristalliten beibehalten wird, sich auch die Orientierung der amorphen Bereiche auswirkt.

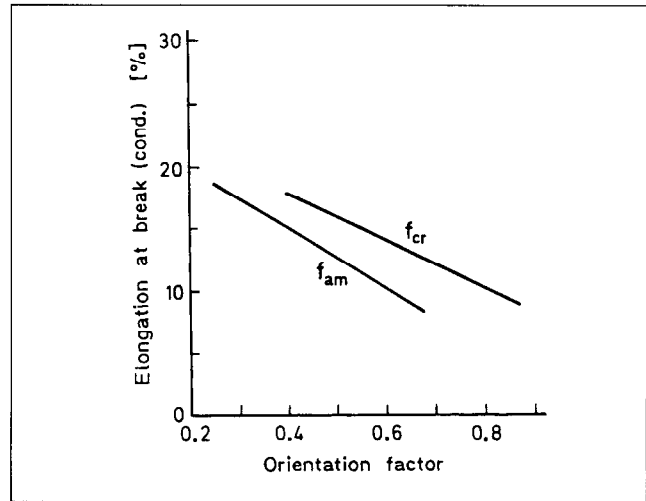


Bild 3

Im Bild 3 ist gezeigt, daß die Bruchdehnung deutlich mit beiden Orientierungsfaktoren korreliert. Es wurde somit festgestellt, daß eine Orientierung sowohl für den kristallinen als auch zu einem gewissen Grad für den amorphen Bereich vorliegt.

Damit erhebt sich die Frage, ob die Faserstruktur anders zu sehen ist als bisher. Diese Frage kann man so beantworten: es ist nichts wesentlich Neues zu der Faserstruktur hinzuzufügen, nur die Bewertung ist anders. Es stellt sich heraus, daß gewisse Züge der Faserstruktur wichtig sind, die man bisher nicht für wichtig gehalten hat.

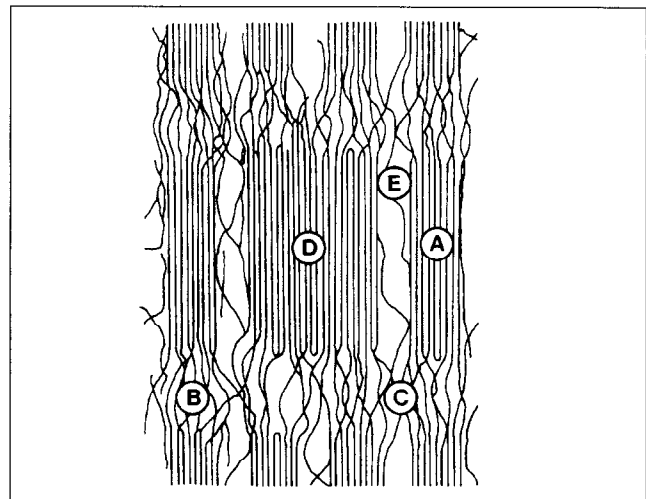


Bild 4

Das Bild 4 zeigt schematisch so eine Faserstruktur. Man findet in diesem Bild die altbekannten Bestimmungsstücke der Faserstruktur, nämlich die Kristallite (A) und die amorphen Bereiche (B). Bei den amorphen Bereichen gibt es auch Querverbindungen, die parallel liegende Stränge verbinden, hier mit C bezeichnet. Man könnte vermuten, daß diese bereits mit der Fibrillierbarkeit zusammenhängen. Mit D werden direkt zusammengeschmolzene Kristallite bezeichnet, sogenannte Cluster. Diesen Begriff hat schon Kratky eingeführt. Er hat an normalen Viskosefasern diese Erscheinungen untersucht. Solche Cluster bestehen aus zwei, manchmal aus drei Kristalliten. Sie sind so zusammengeschmolzen, daß sie sozusagen einen Überkristallit bilden. Diese Cluster sind ein sehr wichtiger Punkt für die Ausbildung der lateralen Festigkeit und spielen

für die Fibrillierbarkeit eine Rolle. Mit E sind die Hohlräume bezeichnet. Das Hohlräumensystem, das aus Einzelhohlräumen besteht, ist auch schon seit langem bekannt. Man kann es mit der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmen; das ist allerdings etwas aufwendig. Diese Hohlräume sind von der Größenordnung 50 - 100 nm. Die großen Hohlräume, die zwischen den Makrofibrillen sitzen, kann man röntgenographisch nicht mehr erfassen. Für die textilen Eigenschaften sind aber gerade diese Kolloidalhohlräume besonders wichtig und es ist daher äußerst günstig, daß man mit der Röntgenstreuung diese Hohlräume genau definieren kann.

Clusterbildung

Wenn die Cluster zu dick werden, d.h. zu viele Kristallite zusammenwachsen, dann verleihen sie der Faser eine gewisse Sprödigkeit. Andererseits hat eine zu geringe Clusterbildung zur Folge, daß die Translationsbewegung zwischen den einzelnen Kristalliten erleichtert wird, wodurch diese Strukturen leichter auseinander gehen. Es hat den Anschein, daß eine zu geringe Verclustering durchaus eine Bedingung für starke Fibrillierung sein kann. Eine gute Faser soll daher eine gewisse Verclustering aufweisen.

Bei dem neuen Spinnverfahren mit dem hohen Düsenabzug, der die fertigen Fasern ohne Verstreckung liefert, was durch die Vorordnung der Moleküle in der Düse schon erleichtert ist, findet man eine höhere Kristallisation. Es ist keine Entknäuelung mehr notwendig und die Kristallite sind besser orientiert. Das scheint durch die Spinnlösung und das Spinnverfahren vorprogrammiert und auch eine Orientierung der amorphen Bereiche zu bewirken.

Neu ist allerdings, daß dadurch die Kristallite länger werden. Das bedeutet aber, daß die Bereiche dazwischen kürzer werden. Man beobachtet daher eine Erhöhung der Kristallinität in der Längsrichtung der Faser auf Kosten der amorphen Bereiche, die daher besser orientiert sind. Das ergibt zwar einerseits eine bessere Ordnung, andererseits aber auch eine verminderte Möglichkeit für laterale Bindungen zu anderen amorphen Bereichen. Damit hängt auch die Bildung der Hohlräume und höchstwahrscheinlich die Orientierung der Hohlräume zusammen.

Die Clusterbildung bei Lyocell ist niedrig, die amorphen Bereiche sind kurz und orientiert.

Hohlräume

Es gibt wenig Untersuchungen über Hohlräume. Vor 30 Jahren hat Kratky das Hohlräumensystem von Viskose untersucht und stellte fest, daß ein gewisser Hohlraum vorhanden sein muß, etwa zwischen 0,05 und 1 %. Ist das Hohlräumensystem kleiner, dann ist die Faser spröde, ist es größer, dann werden die textilen Eigenschaften negativ beeinflusst. Systematische Zusammenhänge mit den textilen Eigenschaften konnten allerdings nicht aufgestellt werden. Das Hohlräumensystem stellt eine Art Raumreserve dar, die notwendig ist, damit die mechanischen Beanspruchungen (Deformationen) die Faser nicht schädigen.

In der Porod-Theorie gibt es verschiedene Größen, die Aussagen über die Anisotropie der Hohlräume machen. Einerseits bestimmte Porod die relative innere Oberfläche, das ist die innere Oberfläche der Hohlräume bezogen auf das Volumen der Hohlräume, und definiert so ein Maß für die Anisotropie. Bei einer Kugel ist dieses Verhältnis sehr klein. Je anisotroper die Hohlräume sind, umso größer ist dieses Verhältnis. Einen zweiten Faktor nannte Porod den Formfaktor. Dieser ist das Verhältnis von zwei Größen, die ein Maß für die mittlere Ausdehnung der Hohlräume darstellen, die aber verschieden gewichtet sind. Dieses Verhältnis ergibt ein weiteres Maß für die Anisotropie der Hohlräume.

In der Tabelle 1 ist die relative innere Oberfläche (O/w_2) für die normale Viskose und der Formfaktor (f) aufgelistet. Aus ca. 100 Viskosefasern, die hier vermessen wurden, ergab sich eine relative innere Oberfläche von 0,02 - 0,07 und ein Formfaktor von 0,9 - 0,4.

Tabelle 1: Normale Viskosefasern

Fiber type	l_c (Å)	l (Å)	w_1/w_2	$\frac{Or}{w_1/w_2}$ (Å ² /Å ³)	Or (Å ² /Å ³)	$S_v/m^2/g$	f
Viscose type m.t.	190	103	0,012	0,039	0,00047	2,93	0,92
Viscose type m.t.	207	150	0,013	0,027	0,00034	2,1	0,69
Viscose type m.t.	147	17	0,0087	0,24	0,0021	12,9	4,32
Viscose type m.t.	183	83	0,01	0,048	0,00049	3,06	1,1
Modal exp.	480	84	0,0033	0,048	-	0,97	2,86
Modal exp.	460	57	0,0045	0,07	-	1,95	4,02
Modal exp.	451	72	0,0036	0,055	-	1,25	3,12
Modal h.t.	496	136	0,00533	0,029	-	0,97	1,82

m.t. medium tenacity
h.t. high tenacity

Tabelle 2: NMMO-Fasern

Fiber type	l_c	l	w_1/w_2	O/w_2	Or	S_v	f
exp.	288	21	0,0016	0,19	-	0,86	6,8
hydrol.	222	15	0,0013	0,27	-	2,17	7,4
hydrol.	188	15	0,0014	0,26	-	2,33	6,3
exp. hydrol.	305	30	0,00012	0,13	-	0,098	5,1
exp.	323	33	0,00029	0,12	-	0,22	4,9
exp.	294	22	0,00042	0,18	-	0,46	6,6

In Tabelle 2 sind nun NMMO-Fasern dargestellt. Die relative innere Oberfläche ist hier deutlich größer, sie beträgt 0,12 - 0,27 und auch der Formfaktor ist größer, er liegt bei 5 - 7.

Der Schluß liegt daher nahe, daß zwar ein Hohlräumensystem von 0,05 - 1 % eine Voraussetzung für eine brauchbare Faser ist, aber die Anisotropie der Hohlräume doch entscheidend für eine gute Faser ist. Es ist wichtig, ob es sich um runde Hohlräume handelt oder anisotrope, lange Hohlräume vorliegen. Runde Hohlräume wirken eher als Störstellen und sind für die textilmekanischen Eigenschaften nicht günstig. Dagegen sind lange Hohlräume günstig, weil sie die Bewegungen der Faser bei der textilen Verformung mitmachen und keine Störungen verursachen. Das kann als ein wesentlicher Faktor der Neuheit der Lyocellfasern aufgefaßt werden. Weiters besteht die Vermutung, daß sie auch gut orientiert sind, doch konnte das bisher noch nicht nachgewiesen werden. Die Hohlräume werden bei den verschiedensten Fasern und so auch bei der Lyocellfaser schon beim Spinnen gebildet. Aber auch bei der Viskosefaser kann der Verstreckungsvorgang selbst an der Gestalt des Hohlräumens nichts mehr ändern. Bei Untersuchungen an Viskosefasern konnte kein Zusammenhang zwischen der Hohlräumgestalt und der Verstreckung gefunden werden. Auch bei der Viskosefaser erfolgt die Strukturierung der Faser in einem Schritt.

Tabelle 3

	Crystallinity		Crystallinity in fiber direction		Orientation factor			Ratio Long period Crystallite length	Cluster fraction **	Mass fractal Dimension	Relative Inner surface	Mass fractal Dimension
		ratio		ratio	f_{cr}	f_{am}^{corix}	f_{cr}^2 / f_{am}					
Lyocell	0,61	1,6	0,9	1,6	$0,67 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	~1,8	1,15	0,28	1,67	0,12 - 0,27	5 - 7,5
Modal	0,38		0,55		$0,52 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	5 - 10	1,8	0,83	1,27	0,02 - 0,07	0,9 - 4

x cf. Lit. Ref 2) q: outer swelling (macroscopic

xx $f = \frac{q - q'}{1 - q'}$ q': inner swelling (x-ray)

Zusammenfassung

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, zeigen Lyocellfasern eine hohe Kristallinität, vor allem in der Faserlängsachse. Sie beträgt bei den Lyocellfasern 90 % (Kristallitlänge), es sind daher nur 10 % sehr kurze amorphe Bereiche vorhanden. Bei der normalen Viskoser sind die Kristallitanteile in Längsrichtung 60 - 70 %.

Auch in den amorphen Bereichen liegt bei den Lyocellfasern eine gewisse Orientierung vor. Bei der Viskosefaser kann man in den amorphen Bereichen wirklich von Verküuelungen sprechen, wo die Moleküle Schlingen bilden. Bei Lyocellfasern sind die Polymermoleküle mehr oder weniger gestreckt.

Die Verclustung ist bei Lyocellfasern geringer als bei den Viskosefasern. Als letztes Unterscheidungsmerkmal sind die gestreckten und wahrscheinlich orientierten Hohlräume zu nennen.

Ursache für diese Unterschiede dürften im Spinnverfahren zu suchen sein, da die Orientierung und die Strukturbildung bereits in der Spinnlösung, aber auch in der Düse und durch den Verzug vorgegeben sind. Bei der Viskosefaser tritt die Orientierung erst während der Verstreckung auf, wo bei die Zersetzung schon stattfand und damit die Faser schon fertig ist.

Wir kommen somit zum Schluß, daß die neuen Faktoren:

- lange Kristallite,
 - verminderte Clusterbildung und
 - langgestreckten Hohlräume
- die besonderen Kennzeichen der NMMO-Faser und die Konsequenz des Spinnverfahrens darstellen.

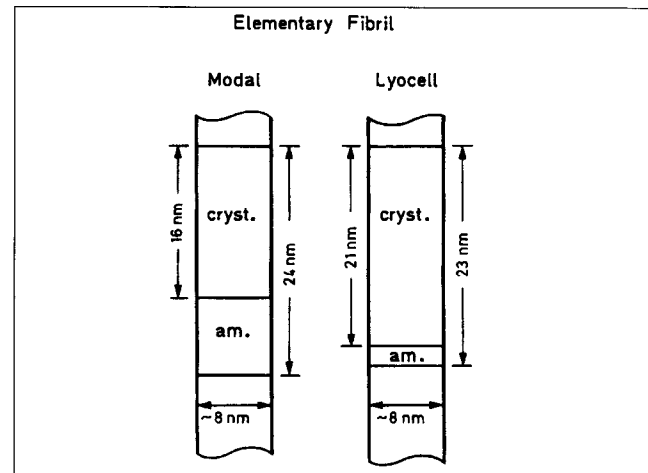


Bild 5

CHEMOMETRIE UND SPEKTROSKOPIE – EIN VERSUCH ZUR DEUTUNG DER KOMPLEXITÄT DER NASSFIBRILLIERUNG BEI NACH DEM AMINOXIDVERFAHREN VERSPANNENEN CELLULOSEFÄDEN

R. W. Kessler, B. Quint und H. P. Böhler
 Institut für Angewandte Forschung, FH Reutlingen, Alteburgerstr. 150, D-72762 Reutlingen
 R. Maron und E. Taeger
 Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
 Breitscheidstraße 97, D-07407-Rudolstadt
 Vortrag, 13. September 1994, Rudolstadt

Mit Hilfe eines statistischen Versuchsplanes konnten die wichtigsten Einflußfaktoren auf das Eigenschaftsbild von Cellulosefäden aus dem Aminoxidverfahren bestimmt werden. Höhere Reißfestigkeiten werden, wie zu erwarten, bei hohen Verzügen und relativ hohen Cellulosebadkonzentrationen erhalten. Höhere Naßscheuerfestigkeiten werden erhalten entweder bei niederen Spinntemperaturen mit niederen Konzentrationen oder bei hohen Spinntemperaturen mit hohen Konzentrationen. Mit Hilfe der multiliniaren Regression lassen sich Verfahrensvarianten berechnen, die gleichzeitig auf mehrere Eigenschaftsprofile optimieren. Die multivariate Datenanalyse insbesondere von IR-Spektren ermöglicht die Bestimmung der Frequenzen, die maßgeblich die Naßscheuerfestigkeit beschreiben.

By statistical experimental design the most important factors influencing the properties of cellulose NMMO fibers were determined.

High tearstrength is obtained at high draw ratios and high cellulose concentrations. High wet abrasion resistance is achieved at low spinning temperatures and low concentrations or at high spinning temperatures and high concentrations. By multilinear regression process parameters may be evaluated which optimize more than one property profile. It is possible to evaluate frequencies related to the wet abrasion resistance from a multivariable data analysis of IR-spectra.

Einleitung

Cellulosefasern aus dem NMMO-Prozeß haben sich in den letzten Jahren eine spezifische Marktnische erobert. Als besondere Eigenschaften dieser Fasern werden der neuartige Griff und Glanz, sowie deren hervorragende technologische Eigenschaften angeführt. Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand haben die Fasern wegen der ausgeprägten Fibrillierneigung einen Nachteil. Unter der Voraussetzung daß es gelingen sollte, derartige Fasern auch in fibrillierungsarmen Formen herzustellen, eröffnen sich neue Marktperspektiven, die weit über das Ausmaß des derzeitigen Viscose- und Modalfasermarktes hinausgehen könnten (1-3). In der Literatur werden die Ursachen der Fibrillierungsneigung kontrovers diskutiert (4). Unter anderem wird die erhaltene Kristallitlänge sowie das Verhältnis der amorphen zu den kristallinen Anteilen in der Cellulosepolymerkette verantwortlich gemacht. Solche komplexe Eigenschaften werden normalerweise durch mehrere, sich überlagernde Effekte beeinflußt. Es sollte deshalb versucht werden, mit Hilfe chemometrischer Strategien die Haupteinflußgrößen sowohl von Seiten der Herstellung als auch von Seiten der morphologischen und chemischen Kenngrößen zu ermitteln.

Chemometrie benutzt mathematische und statistische Methoden um möglichst optimal Versuche zu planen und durchzuführen, sowie ein Maximum an chemischen Informationen zu erhalten. Mit Hilfe der Spektroskopie im UV/VIS, NIR und IR-Bereich werden komplexe, sich überlagernde Informationen von Molekülgruppen, supramolekularen Strukturen und elektronischen Wechselwirkungen erfaßt. Da die Spektroskopie nur indirekte Informationen gibt, müssen die Ergebnisse durch Detailmessungen mit anderen Methoden validiert und verglichen werden. Allerdings eröffnet die optische Spektroskopie die Möglichkeit, langfristig eine kostengünstige und auch on line fähige Meßmethode für die Prozeßkontrolle zur Verfügung zu haben.

Variablen, die die Fibrillierneigung aufgrund des Herstellprozesses beeinflussen könnten, werden mit einem faktoriellen Versuchsplan auf ihre Gewichtung zu den genannten Zielgrößen untersucht. Neben den Spinnlösungskenngrößen (DP der Cellulose, Konzentration) werden auch die Verfahrensparameter wie z.B. Spinntemperatur, Fällbadtemperatur und Verzug variiert. Mit Hilfe von sogenannten „perturbation plots“ können die Variablen in ihrer Gewichtung

auf die Zielgrößen im Versuchsraum berechnet werden. Die berechneten „response Kurven“ erlauben eine Optimierung auf mehrere Zielgrößen gleichzeitig. Dabei ist zu berücksichtigen, daß gegenläufige Effekte zwangsläufig zu Kompromissen in den Fasereigenschaften führen.

Die Fasern, die auf Basis der statistischen Versuchsplanung erhalten werden, sind die (orthogonale) Informationsbasis zur Interpretation der Fibrillierneigung. Dabei sollten mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse für die Fibrillierneigung maßgebende spektroskopische Merkmale bestimmt werden.

Experimentelles

Faserherstellung:

Die Besonderheiten des von TITK entwickelten Verfahrens sind im Detail in einem weiteren Vortrag beschrieben. Gemahlener Fichtensulfitzellstoff mit unterschiedlichem DP wird zuerst in 60% wässriger NMMO suspendiert. Als Stabilisator dient 0.5% Propylgallat. Das überschüssige Wasser wird in einem Zeitraum von 2h bei ca. 94°C im Vakuum bis zum Monohydrat abgedampft, filtriert und dann zu Stapelfasern mit ca. 1.7 – 1.8 dtex versponnen. Aus Kostengründen und um die Versuchszeiten zu minimieren, wurde ein reduzierter faktorieller Versuchsplan in 4 Blöcken durchgeführt. Die Tabelle 1 und 2 zeigt den Wertebereich ausgewählter Ergebnisse sowie die Variation der Parameter innerhalb der Blöcke. Der Versuchsplan ergibt als Datenbasis 33 Versuche mit den entsprechenden Fasern. Neben einem Mittelpunktversuch werden in den Versuchsplan 8 weitere, ausgewählte Experimente vorhergehender Serien aufgenommen. Für die Berechnung der Effekte werden eigene Programme verwendet bzw. mit dem Programm Design Ease gearbeitet. Der gemischte Versuchsplan ermöglicht die Modellbildung auf Basis eines reduzierten quadratischen Modells, das auch Wechselwirkungen mit berücksichtigt. Alle Modelle wurden mit einer statistischen Ablehnungswahrscheinlichkeit von weniger als 0.001 erhalten. Die Fehlerkurve der Modellrechnungen für die Naßscheuerfestigkeit zeigt Abbildung 1. Der relative Fehler aufgrund des nicht vollständigen Designs liegt bei ca. 10%, steigt im Falle des Extrembereichs minimale Badtemperatur, maximale Konzentration auf ca. 20% – 30%. Dieser Bereich ist jedoch von untergeordneter Bedeutung für die Modellbildung.

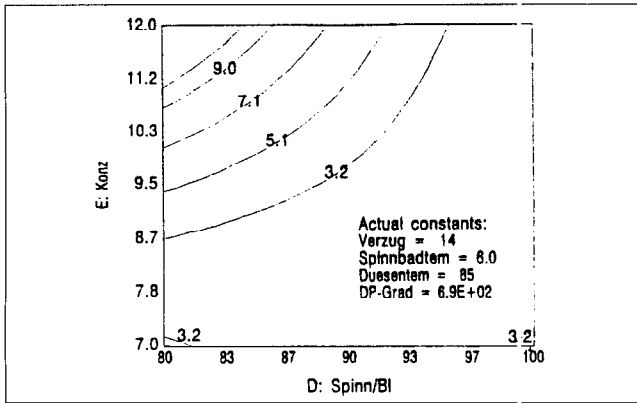


Abbildung 1: Fehlerkurve der Naßscheuerfestigkeit (Touren) in Abhängigkeit von der Spinnbadtemperatur und Konzentration des eingesetzten Zellstoffes (alle anderen Variablen auf mittlerem Niveau)

Tabelle 1: Variablen und Wertebereich ausgewählter Einstellungen (s. Experimentelles)

	Block 1	Block 2	Block 3	Block 4
DP	530	530	760	760
Konzentration [%]	12	10	7	10
Spinn- und Blocktemperatur [°C]	100	80	80	100
Düsentemperatur [°C]	75 - 90	75 - 90	75 - 90	75 - 90
Spinnbadtemperatur [°C]	4 - 10	4 - 10	4 - 10	4 - 10
Spinndruck [bar]	6 - 32	3,5 - 24,5	5,5 - 32,5	5,5 - 33
Verzug	2,6 - 16,2	2,2 - 13,5	1,51 - 9,5	2,2 - 13,6

(Spinn- und Blocktemperatur ist die Temperatur der Spinnlösung im Vorratsbehälter, Blocktemperatur ist die Temperatur der Spinnpumpe)

Spektrenauswertung

Die Fasern werden in einer Fasermühle gemahlen und nach dem Equilibrieren bei Raumtemperatur spektroskopisch in diffuser Reflexion mit einem Perkin Elmer FTIR-Spektrometer 1760x und einem Perkin Elmer Lambda 9-Spektrometer im Bereich UV/VIS und NIR vermessen. Die Spektren werden im IR bei 2908cm⁻¹ nominiert, im NIR bei 1370nm. Die Hauptkomponentenanalyse wird mit dem Softwarepaket Quant, Unscrambler und NCSS durchgeführt. Vor der mathematischen Bearbeitung werden die Spektren mean centered. Abbildung 2 zeigt exemplarisch IR-Spektren verschiedener Proben aus dem Versuchsplan.

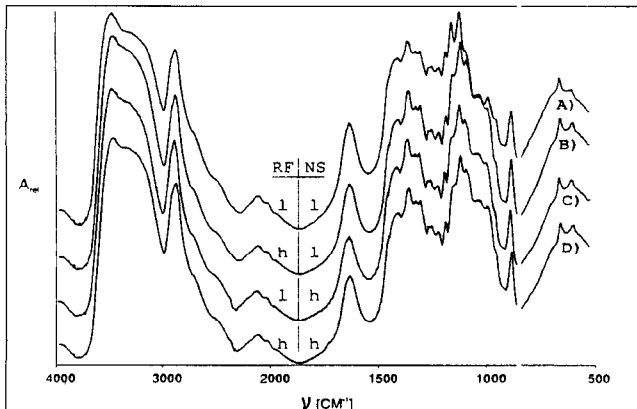


Abbildung 2: Ausgewählte IR-Spektren von Fasern mit: A) geringerer Reißfestigkeit (R), geringere Naßscheuerfestigkeit (N) (l, l), B) höhere R und geringere N (h, l), C) geringere R und höhere N (l, h), D) höhere R und höhere N (h, h)

Tabelle 2: Wertebereich der Ergebnisse für ausgewählte Eigenschaften

	Naßscheuerfestigkeit [Touren]	Reißfestigkeit [cN/tex]	Schlingenfestigkeit [cN/tex]	Spinnverhalten [rel]
Block 1	20 - 30	29,8 - 48,3	6,3 - 13,3	2 - 5
Block 2	14 - 28	33,4 - 47,1	8,7 - 12,0	3 - 6
Block 3	14 - 38	28,3 - 39,0	5,4 - 8,6	3 - 6
Block 4	20 - 32	32,7 - 45,5	9,2 - 12,3	3 - 6

Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung

Perturbation Plots und Response Kurven

Die durch multiliniare Regression erhaltenen Effekte und Wechselwirkungen lassen sich sehr gut mit Hilfe der sogenannten Perturbation Plots visualisieren. Abbildung 3 zeigt den funktionalen Zusammenhang der Spinnvariablen auf die resultierenden Ergebnisse der Naßscheuerfestigkeit, (in Touren), feinheitbezogenen (cN/tex) Reiß- und Schlingenfestigkeit, sowie das organoleptisch beurteilte Spinnverhalten (Stufe 1 = sehr gut, Stufe 6 = geht nicht).

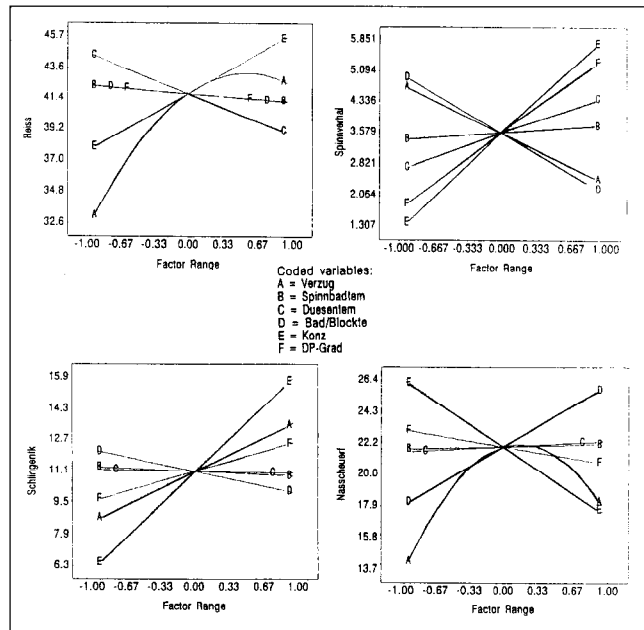


Abbildung 3: Perturbation Plots für die Eigenschaften Naßscheuerfestigkeit, Reißfestigkeit, Schlingenfestigkeit und Spinnverhalten (Erläuterungen s. Text)

Aufgetragen ist der aus den Ergebnissen berechnete Wert gegen die normierte Einstellung des Faktors. Dabei bedeutet die Einstellung -1 den niedrigen Wert, die Einstellung +1 den hohen Wert. Um die Einflußgrößen vergleichen zu können sind die Effekte alle auf den mittleren Wert (=0) normiert. Die Kurve zeigt die Veränderung, wenn man von der „niederen“ Versuchseinstellung auf die „hohe“ Versuchseinstellung geht. Aufgrund der Einstellungen im Versuchsplan läßt sich ein quadratisches Modell nur mit der Variable „Verzug“ realisieren. In diesem Falle ist es möglich, daß die Funktion insbesondere an den Modellgrenzen geringfügig überschwingt.

Maßgebenden Einfluß auf die Naßscheuerfestigkeit nimmt die Konzentration der Spinnlösung sowie die Spinn- und Blocktemperatur (bei allen Versuchen ist die Spinnblocktemperatur gleich der Spinn- und Blocktemperatur). Eine geringere Fibrillierung (höhere Touren-

zahl) wird erhalten bei kleinen Cellulosekonzentrationen (level -1) und höheren Spinntemperaturen (level +1) mit großen Verzügen. Die Variablen Düsentemperatur, Spinnbadtemperatur spielen eine untergeordnete Rolle.

Im Falle der Reißfestigkeit verhält sich der Einfluß der Konzentration genau umgekehrt. Hohe Reißfestigkeiten werden nur bei hohen Cellulosekonzentrationen und vor allem bei großen Verzügen erhalten. Im wesentlichen gilt dies auch für die Schlingenfestigkeit.

Response Kurven

Abbildung 4 zeigt die 3-dimensionale Response Kurven für die Naßscheuerfestigkeit und die Reißfestigkeit mit den wesentlichen Variablen Cellulosekonzentration, Spinntemperatur bzw. Verzug. Alle anderen Variablen werden auf die mittlere Stufe gestellt. Wie man anhand der Steigungen der Kurven deutlich sieht, werden hohe Reißfestigkeiten erwartungsgemäß bei hohen Konzentrationen und großem Verzug erhalten. Besonders bemerkenswert ist, daß die Naßscheuerfestigkeit mit den Variablen Konzentration und Spinntemperatur auf der Diagonale zwischen minimaler Konzentration und maximaler Spinntemperatur ein Maximum aufweist. Höhere Naßscheuerfestigkeiten lassen sich erzielen vor allem bei niederen Konzentrationen mit niederen Spinntemperaturen sowie bei hohen Konzentrationen mit hohen Temperaturen. Bei hohen Spinntemperaturen müssen jedoch auch der Abbau der Cellulosekette sowie Oxidationsreaktionen mit berücksichtigt werden.

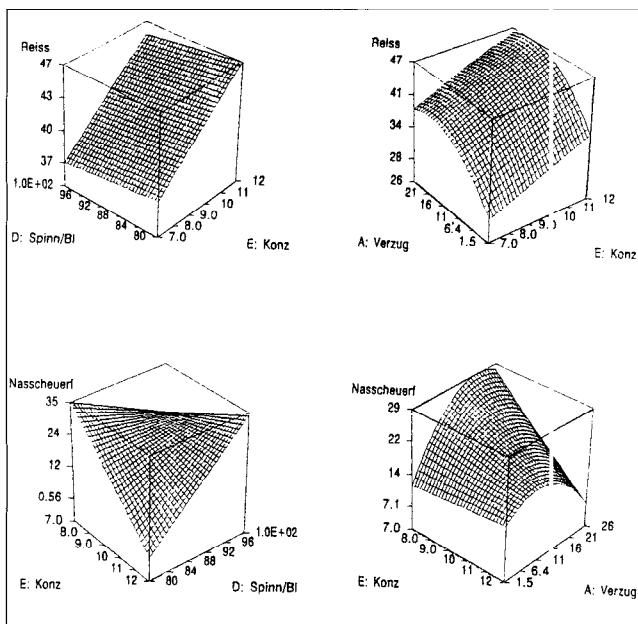


Abbildung 4: 3-D-Response Kurven für Reißfestigkeit und Naßscheuerfestigkeit in Abhängigkeit von Konzentration und Spinntemperatur (Verzug 14, Spinnbadtemperatur 15°C, Düsentemperatur 85°C und DP ca. 690) bzw. Verzug (hier Spinntemperatur 90°C)

Optimierung

Die Überlagerung der unterschiedlichen Effekte kann mit Hilfe von Höhenlinienplots gezeigt werden. Abbildung 5 zeigt die berechneten Kurven bei hohem und geringem Verzug sowie bei hohem und niederem Durchschnittspolymerisationsgrad für die Zielgröße Naßscheuerfestigkeit. Zur besseren Visualisierung der Funktionen sind die Grenzen geringfügig außerhalb des Versuchsraumes dargestellt. Deutlich zu sehen sind bei geringem Verzug und mittlerem DP zwei Maxima auf niedrigem Niveau. Durch eine Erhöhung des DP ergibt höhere Naßscheuerfestigkeiten bei geringen Konzentrationen und niederen Spinntemperaturen.

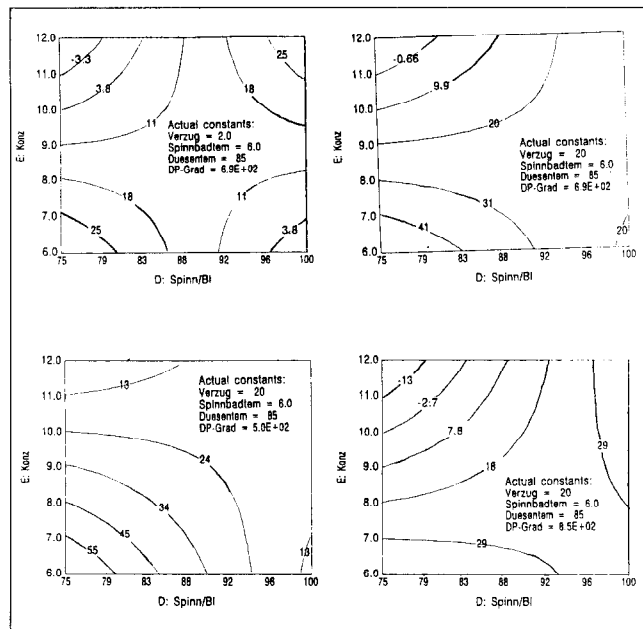


Abbildung 5: Einfluß von Verzug und Durchschnittspolymerisation auf die Response Kurve

Auch wenn sich die aus den Ergebnissen berechneten Funktionen zum Teil noch nicht in die industrielle Praxis umsetzen lassen, so können sie dennoch für die Planung von zukünftigen Versuchen und technologischen Entwicklungen als Basis dienen. Die Modelle lassen vermuten, daß sich eine Faser mit dem Eigenschaftsprofil von 30 – 40 Touren Naßscheuerfestigkeit und 40 – 45 cN/tex Reißfestigkeit bei akzeptablem Spinnverhalten herstellen lassen müßte. Die entsprechenden Einstellungen sind in Abbildung 6 dargestellt. Der nicht schraffierte Teil der Fläche trifft auf die berechneten Kriterien zu.

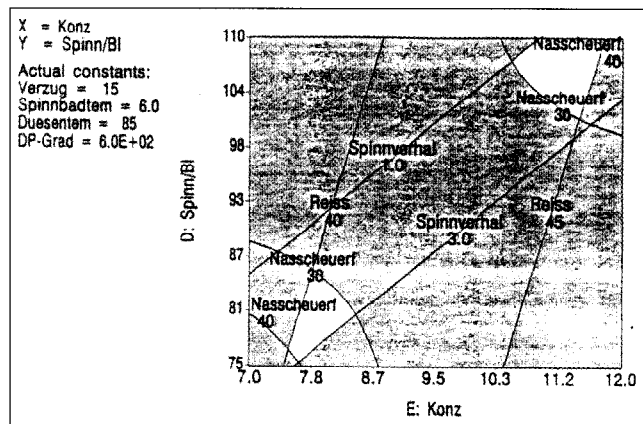


Abbildung 6: Reponse Kurve für definierte Fasereigenschaften

Ergebnisse der Spektroskopischen Untersuchungen

Spektroskopie im Infraroten

Die Spektren im Infraroten geben aufgrund ihrer Selektivität für Molekülgruppen die anschaulichste Information (s. Abbildung 2). Aufgrund der sehr stark sich überlagernden Informationen und Effekte lassen sich die Veränderungen nicht genau lokalisieren und spezifizieren. Mit Hilfe der Hauptgruppenanalyse (PLS, PCA) können jedoch die Spektren mit maximal 6 Faktoren (Loadings) innerhalb des Versuchsraumes beschrieben werden. Die Loadings 1 – 3 beschreiben im wesentlichen Änderungen im Bereich bei 3000 cm⁻¹ (H-Brücken, intermolekular) und im Fingerprintbereich. Überraschenderweise korrelieren die Scores der Hauptkomponenten mit

$r > 0.9$ mit der Naßscheuerfestigkeit. Dies heißt, daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie die Naßscheuerfestigkeit beschrieben werden kann. Abbildung 7 zeigt das sogenannte „property weighting spectrum“ für die Naßscheuerfestigkeit. Aufgezeigt sind hier die Koeffizienten der Korrelation der einzelnen Wellenzahlen mit der Eigenschaft Naßscheuerfestigkeit. Anzumerken ist hier, daß zur besseren Visualisierung der Effekte die Spektren auf gleiche Extinction im Bereich $1800 \text{ cm}^{-1} = 0$ und $2908 \text{ cm}^{-1} = 1.5$ normiert wurden.

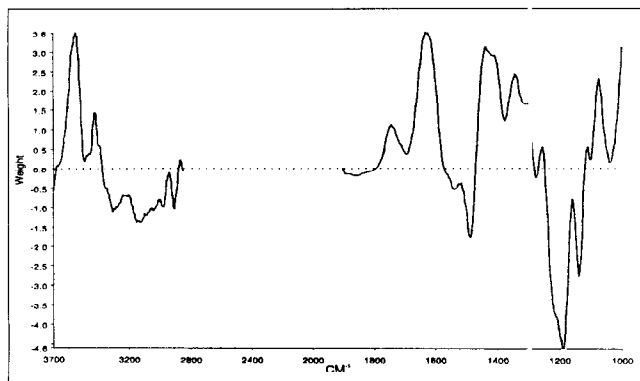


Abbildung 7: Property weighting Spektrum im IR-Frequenzbereich mit der Eigenschaft Naßscheuerfestigkeit

Abbildung 8 zeigt die Korrelation. Deutlich zu sehen ist, daß Veränderungen im Bereich der intermolekularen OH-Gruppenschwingungen großen Einfluß auf die Naßscheuerfestigkeit haben. Der Peak bei 1740 cm^{-1} läßt vermuten, daß zum Teil auch oxidierte Molekülgruppen mit den morphologischen Aufbau bestimmen.

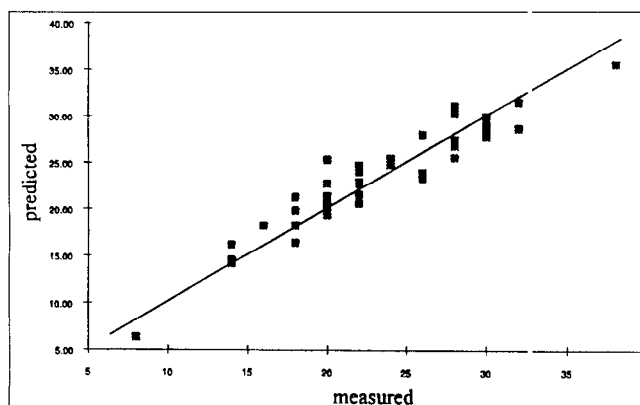


Abbildung 8: Korrelation zwischen Hauptkomponenten und Naßscheuerfestigkeit

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse des Versuchsplanes in Bezug auf die Reißfestigkeit der Faserproben bestätigen frühere Untersuchungen von Navard und Haudin (5), daß bei hohen Scherkräften (Verzug) die Orientierung zunimmt und damit die Festigkeit steigt. Allerdings gilt dies nur bei isotroper Lösung und isothermem Spinnen. Wesentlich komplexer verhält sich die Eigenschaft Naßscheuerfestigkeit. Abgesehen davon, daß die Daten aufgrund des Fehlers bei der Bestimmungsmethode eine größere Varianz aufweisen, kann das aus dem Datenmaterial berechnete statistische Modell zumindest tendenziell zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden.

Für die Naßscheuerfestigkeit sind die Spinnparameter Konzentration und Spinn temperatur von entscheidender Bedeutung. Im Konzentrations/Temperatur-Diagramm werden hohe Naßscheuerfestigkeiten nur bei ll und hh-Einstellung der Versuchsparameter erreicht. Wie die infrarotspektrometrischen Ergebnisse zeigen, müssen aber Störungen in der Celluloseketten wie z.B. Oxidationsprodukte mit berücksichtigt werden. Dies wird vor allem der Fall beim Spinnen bei hohen Temperaturen sein. Der Verzug und der DP verändern den Verlauf der Maxima wobei tendenziell niedere DP und niedere Temperaturen bei hohem Verzug vorzuziehen sind.

Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß innerhalb der Spinnlösung und bei Austritt aus der Düse (Verzug) die Bildung eines Cellulose-Lösungsmittelkomplexes erfolgen muß mit definierter Aktivierungsenergie. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur wird durch das chemische Potential beschrieben und äußert sich makroskopisch durch die Viskosität. Die strukturellen und rheologischen Eigenschaften waren jedoch nicht Gegenstand der Untersuchungen. In der Literatur wird auf Anomalien im rheologischen Verhalten des Cellulose-MMNO-Komplexes hingewiesen (4,5).

Die Naßscheuerfestigkeit innerhalb des Probensets läßt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie beschreiben. Die hohe Korrelation bestimmter IR-Banden (OH-Schwingung) und Oxidationsprodukte bestätigen die Bedeutung der Wechselwirkung der Cellulosemoleküle untereinander. Durch weitere Untersuchungen erscheint es nicht unmöglich, langfristig eine schnelle Qualitätskontrolle und Prozeßsteuerung mit Hilfe der optischen Spektroskopie zu installieren. Es wird derzeit versucht, mit Hilfe neuronaler Netze (selbstlernende Systeme) die Modell- und Vorhersagegenauigkeit zu verbessern.

Literatur

- 1) I. Marini, Chemiefasern/Textilindustrie 43/95, 1993, 878
- 2) Unbenannt, Chemiefasern/Textilindustrie 43/95, 1993, 745
- 3) D.J. Cole, Chemiefasern/Textilindustrie 40/92, 1990, 742
- 4) R. Krüger, Chemiefasern/Textilindustrie 44/96, 194, 24
- 5) P. Navard, J.M. Haudin in „Cellulose-Structure, Modification and Hydrolysis, Ed. R. Young, R. Rowell, Wiley 1986, p. 247

COURTAULDS TENCEL FIBRE IN APPAREL FABRICS

Dr. D. J. Cole, Courtaulds Fibres Tencel, Grimsby (GB)
Vortrag, Int. Chemiefaser-Tagung 1993, Dornbirn

Courtaulds Tencel is a new cellulosic fiber which is produced by a new production process, and which exhibits a unique combination of physical properties. These fibers properties translate through into fabrics which show high strength and excellent stability. The exploitation of these properties in fabric finishing has allowed a wide variety of truly unique aesthetics to be created for high fashion apparel.

Tencel ist eine von Courtaulds neuentwickelte cellulosische Faser. Sie wird aus der Cellulose nach einem neuen Spinnverfahren hergestellt. Die Faser besitzt eine einmalige Kombination von physikalischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften finden sich im Garn und auch in den aus Tencel produzierten Stoffen wieder, die hohe Festigkeit und Stabilität aufweisen. Die Ausnützung dieser Eigenschaften in der Ausrüstung haben eine große Auswahl besonderer ästhetischer Stoffe ermöglicht, die für hochwertige Modeartikel geeignet sind.

1. Introduction

TENCEL fibre is Courtaulds new cellulosic fibre introduced commercially over the last two or three years, and represents the beginning of a new generation of cellulosic fibres and fabrics.

TENCEL is the first in a line of products to come from a programme of work which represents the largest investment made by Courtaulds for several decades. The research work for this began in the early 1980's based on the perceived long term need for a process which fundamentally addressed the ever increasing environmental requirements of cellulosic fibre manufacturing processes. Coupled with this was a desire to produce a fibre which had properties superior to those of existing man-made cellulose, where there are limitations to the end uses possible.

The requirements of both these issues have been met by the development of TENCEL.

From the laboratory work carried out in Coventry in the UK, a small pilot plant was built at Courtaulds Grimsby site in 1988. The function of this plant was to prove the technology developed in the laboratory; to provide scale-up data; and to produce semi-commercial quantities of fibre to test the fibre in the market place.

These three functions were successfully concluded and the decision to build a full-scale commercial plant was made in 1990. The plant was built at Courtaulds manufacturing plant in Mobile, Alabama, USA, and was commissioned at the end of 1992.

TENCEL is now a reality after thirteen years of research and development work, with products available commercially to the consumer. In Japan garments are now entering their fourth season; in Europe and the USA, their second season. In addition to the business in the apparel fabric sector, a programme of developments is ongoing in the technical/industrial fabric and nonwoven markets, in order to broaden our overall product base.

The product and process development work is also continuing. In Coventry and Grimsby, the technology associated with TENCEL is being developed, and new product types are being introduced at a controlled rate. Courtaulds are at the beginning of a new business going forward into the 21st century.

2. Business Strategy

In order to understand the development of particular fabric types, an explanation is needed of Courtaulds strategy for developing the TENCEL business.

The capacity of the Alabama plant is 18,000 tonnes pa., which represents a very small volume in fibre terms:

Viscose staple	1.845M tonnes capacity (1992)
Cotton	18M tonnes produced (1992)
Polyester staple	6.42 tonnes capacity (1992)

It is also important to realise that Courtaulds are the only commercial manufacturer of this fibre.

Using this small volume, we wish to develop our business in three geographic areas: Europe; USA; and Japan. This imposes even further restrictions on the volumes of fibre available, and this inevitably gives more direction as to the types of fabrics and garments that should be developed.

TENCEL represents the first in a new fibre type. It is important therefore to be able to establish a recognition and understanding of the character of such a new fibre. This is best achieved by developing fabrics in 100% rather than blends, so that other fibre types do not confuse the perception.

The early work on fabric developments indicated that very luxurious fabrics could be created which were ideally suited to the most upmarket sectors of the market. It was Courtaulds desire to establish the fibre in this premium market sector, and this again gave direction to fabric types.

This strategy for developing business in TENCEL gave very strong indicators to the sector of the market where fabrics should be developed, and to the types of fabrics required. Also, the technical characteristics of TENCEL give indicators of possibilities, and the two in concert have led to the establishment of some totally new fabric types which have gained considerable success in the desired market sector. In many instances TENCEL has not merely replaced a particular fabric type, but has created completely new fabrics, actually expanding the market – a very rare feat in today's economic climate.

3. Technical Characteristics

TENCEL is a cellulosic fibre produced by a solvent spinning process, where the cellulose is dissolved directly, and the solvent used is almost totally recycled. The effluent from the process is both minimal and non-hazardous. Thus the criterion for developing a process which is favourable to the environment has been met.

The tensile properties of the fibre are of high strength in both the wet and dry states (Table 1).

Fibre Tensile Properties				
	TENCEL	VISCOSE	COTTON	POLYESTER
Titre (dtex)	1.7	1.7	-	1.7
Dry Tenacity (cN/tex)	38 - 42	22 - 26	20 - 24	55 - 55
Dry Extension (%)	14 - 16	20 - 25	7 - 9	25 - 30
Wet Tenacity (cN/tex)	34 - 38	10 - 15	26 - 30	50 - 55
Wet Extension (%)	16 - 18	25 - 30	12 - 14	25 - 30

Table 1

Thus the fibre shows very high dry strength compared with the other cellulose, and is similar to polyester. This high fibre strength is transferred into very strong yarns and fabrics.

The wet strength is particularly high, showing only a 10 - 15% drop in strength from dry. This is in marked contrast to the other man-made cellulose, indeed TENCEL is the first man-made cellulose to be stronger than cotton in the wet state.

The fibre has a high modulus, particularly in the wet state, and this leads to very low shrinkage in water (Table 2). In fabric terms, this gives very low finishing losses in dyeing, and low shrinkage on laundering. Garments are therefore truly launderable.

Shrinkage of Yarns in Water at 100°C	
TENCEL	- 0.44%
Viscose	- 6.5 %

Table 2

TENCEL is a highly crystalline fibre, where the crystals are very aligned. This structure leads to a key feature of the fibre-fibrillation. Fibrillation becomes apparent when the fibre is abraded in the wet state and surface fibrils peel away from the main body of the fibre, but remain attached. The character of the fibre, and particularly the fabric can be altered considerably by this feature.

The hand of the fabric is also characteristic of the fibre. TENCEL imparts a fabric hand which is quite different to other fibres, but can be varied enormously, as described below, such that totally new fabric aesthetics can be created.

4. TENCEL as a new fibre type

The very different process route for producing TENCEL fibre, and to some extent the different fibre characteristics, have led to the establishment of the new generic classification for this fibre type, viz „lyocell”. TENCEL is the first commercially available lyocell fibre.

The establishment of TENCEL as a completely new fibre type has meant that the fibre is not viewed merely as a replacement for viscose fibres, but as completely separate to them and as a complement to them. In this respect, within Courtaulds, TENCEL has been established as a separate business within the Cellulosics operation, in recognition of the very different markets served.

5. TENCEL as new fabric types

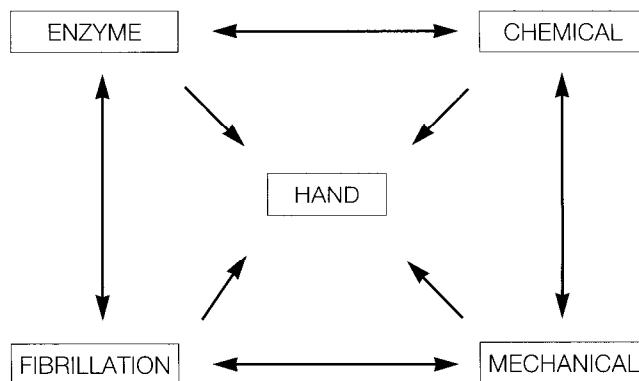
The key physical features of TENCEL are:

1. Cellulosic
2. High strength dry and wet
3. Low shrinkage in water
4. Fibrillating character.

The unique combination of these key features is the basis for the generation of new fabrics with TENCEL. These features enable a very wide range of fabrics to be produced which can then be subjected to many different fabric finishing techniques, many of which are not possible with other fibre types, and these can lead to truly new and different fabric types.

1. The cellulosic character of TENCEL gives all the benefits of natural cellulose, especially comfort and absorption.
2. The very high strength of the yarns enables a very wide range of fabrics to be produced, from lightweight, e.g. 80 gsm, to heavy bottomweights.
3. The cellulosic character of TENCEL enables the use of various chemical finishing techniques to be used which significantly change hand characteristics.
4. The use of enzymes is now well established as a technique for changing the character of cellulosic fabrics. Enzymes can also be used with TENCEL, and the strength of the fabrics allows different types of enzymes and different processing techniques to be used, each of which will give a different fabric hand.
5. All the usual mechanical finishing techniques used conventionally on fabrics can be used on TENCEL, and again the high strength of the fabrics allows sometimes extreme conditions to be used, not possible with other cellulose.
6. The fibrillating character of the fibre is also a feature which can be exploited to create different aesthetics.

Each of these features has an influence on the aesthetics of the fabrics. The uniqueness of TENCEL is the possibilities created by the exploitation of all these features, especially the combination of the various treatment techniques.



It is quite possible to produce nine or ten different effects with each technique, therefore in combination, these variables can lead to over 10,000 variations of aesthetics.

EXAMPLES

1. Indigo Dyed

An example of the creation of a completely new fabric type by the use of TENCEL's properties, and the various finishing techniques, is that of Indigo dyed TENCEL for „TENCEL denim”.

To date cotton has been the only cellulosic fibre that can be processed successfully on the Indigo dye route. The require-

ments of high wet strength and resistance to chemical treatment have previously precluded man-made cellulose. The very high wet strength of TENCEL has now allowed Indigo dyeing to be extended beyond cotton, creating a completely new family of fabric types.

The hand of TENCEL is much softer than cotton, the fore the availability of denim with increased drape has allowed this fabric type to be placed into more styled garments, creating a totally new product type.

The availability of TENCEL as a bright fibre has also created the possibility of new lustre effects.

The use of chemical and mechanical finishing techniques on the TENCEL denim, has extended the possibilities even further. The high strength of the fibre has allowed the fabric finisher to use the severest of conditions in creating unique aesthetics by these conventional techniques. While the use of the fibrillating character of TENCEL in addition to these, has made even more possibilities available.

2. Other Fabric Types

The techniques demonstrated on Indigo dyed TENCEL have also been utilised on other fabrics, mostly woven fabrics, to produce similarly new fabric types. An example of this is the „Super Mill Wash“ fabric created in Japan which also utilises the combination of different finishing techniques to give a very desirable aesthetic.

Knitted fabrics, both flat bed and weft knits, are now becoming available, and the properties of the fibre, notably strength and stability, are again being exploited for the final fabric.

The strength and stability of the fabrics is allowing those finishing techniques normally used on woven fabrics to be used on knits in order to create different aesthetics, and the very good stability of TENCEL has allowed the fabrics and garments to be truly launderable.

6. The Future

TENCEL has been launched with a 1.7dtex fibre suitable for processing on the short staple spinning route. New fibre variants are now being introduced which complement this basic product, and these include long staple length fibres suitable for blending with natural fibres such as wool and cashmere.

The product types available is being extended further by the development of a range of decitex fibres suitable for different market areas: heavy decitex fibres for bottomweights and finer decitex fibres for very fine yarns and fabrics. Our early internal evaluations of these fibres indicates that the aesthetics imparted to fabrics is very different to those currently available, and these will form the basic for the next generation of TENCEL fabrics.

CELLULOSIC FILAMENT YARN FROM THE NMMO PROCESS

Dr. Ing. R. Krüger, Akzo Faser AG, Wuppertal / Germany
 Vortrag, Int. Chemiefaser-Tagung 1993, Dornbirn

Cellulosische Spinnfasergarne, hergestellt nach dem NMMO-Prozeß in einer Großproduktion, sind seit ca. einem Jahr im Markt erhältlich und zeigen eine hohe Akzeptanz. Cellulosisches Filamentgarn hingegen läßt noch auf sich warten. Aus Sicht der Akzo Faser AG wird der technisch/kommerzielle Stand erläutert. Aufbauend auf die historische Entwicklung wird die technische Machbarkeit diskutiert und auf die Beziehung zwischen Prozeßparametern und Struktureigenschaften cellulosischer Garne eingegangen. Das textile Eigenschaftsprofil wird vorgestellt und zukünftige vom Markt geprägte Entwicklungen diskutiert.

Cellulosic spun yarns commercially produced by the NMMO process have been on the market for about one year and have met with widespread acceptance. Cellulosic filament yarns, however, are still under development. The current state of affairs in both technical feasibility is discussed against the historical background and the relation between the process parameters and the structural properties of cellulosic yarns is described. The textile property profile is presented and future development trends determined by the market are discussed.

The approach to dissolve wood pulp in a mixture of water and NMMO (N-methyl morpholine oxide) and to spin a yarn from that solution is a route that has been known for decades. The fact that this method has been used to produce staple fibers and filament yarns only recently is attributable to various reasons.

On the one hand, this process is quite different from the methods previously used for making cellulosic yarns, so that the process development virtually had to start from scratch. To use a similar approach to that practiced with viscose was not possible. Laboratory experiments soon revealed that the properties of the product would be basically different from those of conventional cellulosic man-made fibers. Besides, there arose the question whether another cellulosic yarn would be accepted by the market. So it took some time until the industry became convinced that a product with a property profile of its own would also be able to open up its own market and that it could survive beside established products.

Courtaulds has already embarked with success on process and product development for spun yarn and Lenzing is about to follow it. The fact that cellulosic filament yarns from the NMMO process are not yet commercially available has not only strategic reasons specifically related to Akzo, but there are also some technical problems. A simple cost estimate already demonstrates that the spinning speed must be many times higher than that of conventional viscose filament yarns because otherwise the cost of solvent spinning would be prohibitive. So it was not possible to launch an NMMO filament yarn before getting high-speed spinning under control.

Last but not least, environmental aspects today are a particularly important driving force behind the introduction of new technologies.

In the following, I shall deal with the specific aspects of process development and the structural properties of the yarns as well as their textile characteristics and possible applications.

NewCell History at Akzo

Basic research with a view to producing staple fiber and filament yarn was started as early as around 1976 by the then American Enka Corp. (AEC) and at the Obernburg Research Institute (ARLO) under the working title of „NewCell“ (s. Fig. 1).

since 1976	basic research, AEC and ARLO
in 1979	process-/product patents, AEC
in 1980	stabilizer patent, ARLO
until 1982	process development „staple“, AEC
in 1983	divestment „viscose staple“
since 1983	process development „filament“, ARLO
in 1987	license to Lenzing
in 1990	license to Courtaulds
in 1992	approval pilot plant

Fig. 1

The decisive process and product patent applications were filed during the period until 1980(1). The description of the technology is so comprehensive that all currently operated laboratory installations and production plants are based on these patents. Process development at AEC was continued with success in 1982. This was the time when Akzo took the strategic decision to withdraw from the staple market. That is why the whole technology developed by AEC was transferred to ARLO, and process and product development was continued at Obernburg, with the main emphasis being put on filament. The success of these activities in the US and Europe met with increasing interest worldwide and in 1987 a license was granted to Lenzing. Courtaulds, too, recognized the strength of Akzo's patent position and in 1990 took a license for their Tencel production. Meanwhile, it was demonstrated at Obernburg that filament yarn could be produced by the NMMO process as well, which marked the beginning of systematic process development. In the meantime, this advanced to a stage where it was possible to set up a pilot plant for filament yarn in Obernburg having sufficient capacity for test marketing and studying the process parameters of relevance for commercial production.

Process Description

Basically, the NMMO technology comprised three process stages

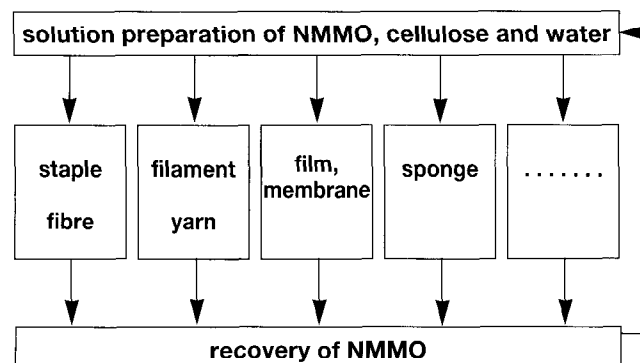


Fig. 2

1. Preparation of a homogeneous solution from wood pulp, NMMO and water;
2. The actual deformation process (e.g. staple/filament production, film/sheet casting or extrusion, etc.);
3. Recovery of the NMMO from the deformation process and recycling into the solution to be prepared.

The principle on which the preparation of the solution and NMMO recovery are based is almost identical for all deformation methods. However, certain modifications are required because each deformation process requires a specifically optimized cellulose solution.

As mentioned already by way of introduction, the NMMO process is a completely new type of technology for making cellulosic yarn. The NMMO method is of a merely physical nature, which means there exists no chemical reaction stage. It comprises the physical processes of dissolving, deforming, coagulating and drying. Figure 3 shows the various process stages in a 3-phase diagram based on the components NMMO, cellulose and water.

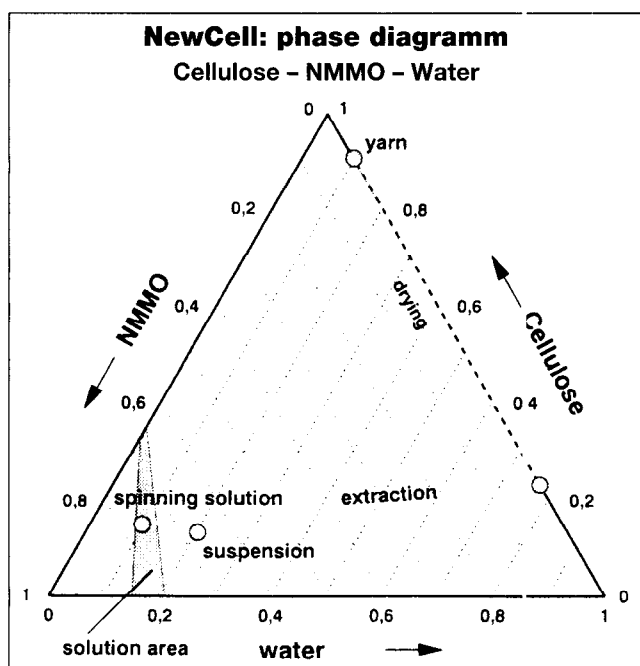


Fig. 3

The starting base in the process is, for instance, a suspension of approx. 13 % cellulose, 20 % water and 67 % NMMO. In this composition, the cellulose is not soluble in the NMMO/water mixture. It is only through the removal of water that the solution area (dark section in Fig. 3) is reached - in this example at about 14 % cellulose, 10 % water and 76 % NMMO. In this composition and at a temperature of just over 100°C the homogeneous solution is suitable for spinning and the deformation can be performed. The next step involves leaving the solution area. The cellulose coagulates and the NMMO is washed out, resulting in a corresponding increase in the yarn's water content. Whether the extraction phase will actually produce a yarn containing approx. 70 % water and 30 % cellulose or rather show a more curved trace in the phase diagram giving approx. 50 % water and 50 % cellulose cannot be exactly determined by corresponding measurements, but for practical purposes this is not very important since the cellulosic yarn must in any case be freed from water by different treatments during the drying phase. The material never becomes completely dry because in storage conditions

a moisture equilibrium will be reached which corresponds to a minimum of 10 %, depending on process conditions and pulp type used, but it may also be as high as 15 %.

Of course, it is also conceivable to approach the solution area from the left, i.e. higher NMMO and lower water concentrations. This method is also described in the AEC patent. However, today the route involving the extraction of water from a suspension is obviously preferred.

The translation of the physical processes described above into a sequence of production operations is shown by the flow chart of Fig. 4. The wood pulp, NMMO and water are first mixed in such a way as to reach the highest possible degree of uniformity, which is difficult to achieve in a highly viscous mixture. Dissolving by water extraction is brought about by supplying energy in different ways. The existing alternatives and suitable equipment are described in detail in the pertinent patent literature (1); new aspects have not been added since 1978. Actually, it goes without saying that the quality of the homogeneous spinning solution is a decisive factor determining process control and the quality of the filament yarn.

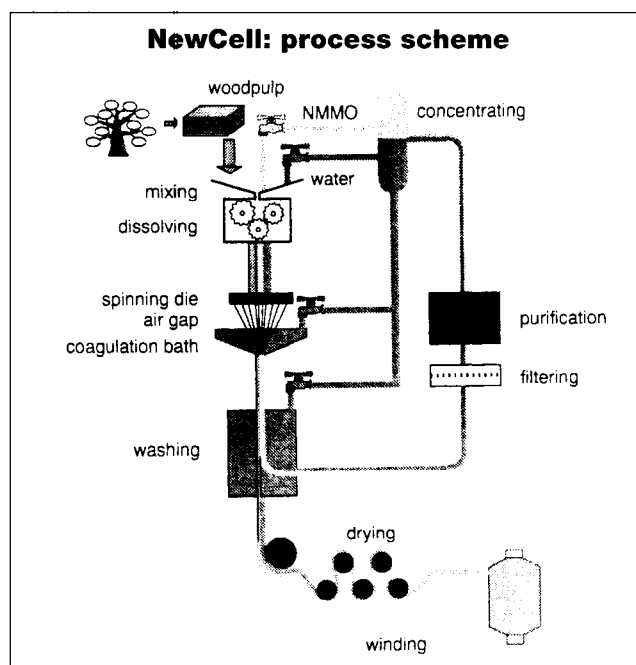


Fig. 4

It is much more important here than in the case of staple fibers. The solution is subsequently passed through special spinning dies and a defined air gap into a coagulation bath which, in its simplest variety, may consist of water. The filaments are drawn in the air gap and coagulate in the coagulation bath. Subsequently, they can be freed from NMMO in a washing facility. A special problem in this process is the need, already mentioned at the beginning, to run both the washing process and the drying and winding operations at extremely high speeds. Another difficulty is the requirement of low yarn tension within a narrow tolerance range. The washing water to which NMMO has been added is filtered in a separate process stage, purified and concentrated. The extracted water can be recycled into the process by being fed into the coagulation bath and the washing facility. The aqueous NMMO solution is also reused in the process for preparing the suspension described before. The higher the rate of NMMO recovery, the more economical will this process be. What makes the NMMO process so attractive is the fact that it does not generate any substance polluting the environment or allow such a substance to leave the closed cycle and that the NMMO solvent can be recovered almost completely, with only a few thousandths being decomposed by the effects of pressure and temperature.

Yarn Morphology

As mentioned in the introduction, it was found at an early stage of product development that in filament yarns in particular the NMMO process made it possible to obtain yarn properties differing significantly from those of viscose filament yarn. However, product properties also strongly depend on process conditions, which can in no case be neglected. That is why the influence of process parameters on physical properties as well as the effects of the pulp itself had to be thoroughly investigated. Deeper insight into these relationships can only be gained if one does not confine oneself to the primary physical/mechanical yarn properties (such as tenacity, elongation at break and modulus of elasticity) but correlate the starting material and the process parameters with the structural or morphological properties of the yarn. The structural properties are the key to understanding the yarn properties. The major structural elements that have been studied in developing the NMMO filament yarn are crystallinity, birefringence, crystalline and amorphous orientation, crystalline and amorphous density and crystallite size (see Fig. 5).

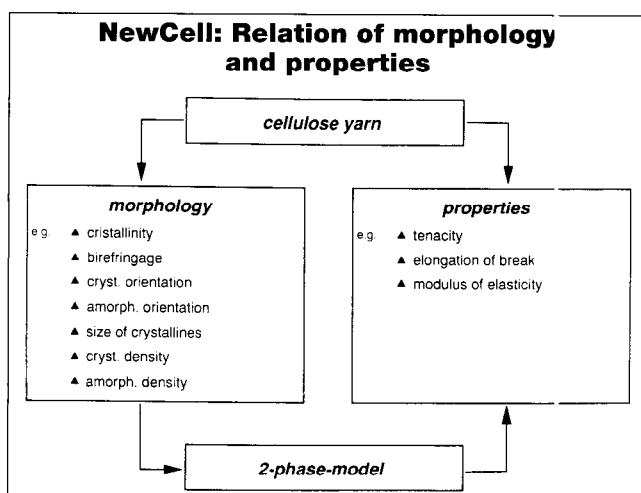


Fig. 5

If these characteristics are known, it is possible to make a relatively precise calculation or prediction of the primary property profile using a two-phase model (crystalline and amorphous phases and correlation between these two phases) (2). Figure 6 gives an impression of the quality of these model calculations, showing the stress/strain diagrams of ENKA VISCOSE® and a NewCell variety. The modulus of elasticity, tenacity and elongation at break are described with sufficient precision.

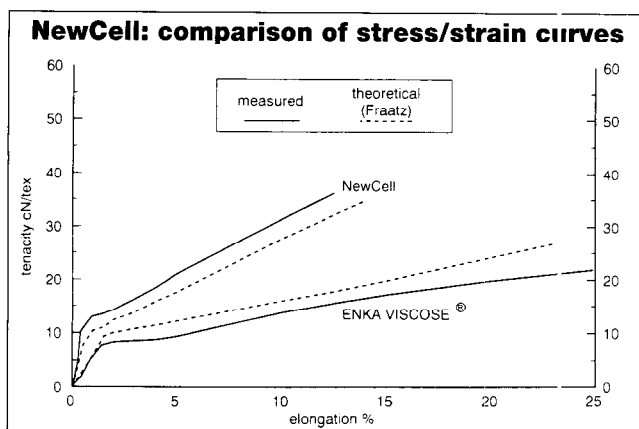


Fig. 6

This deeper insight into the morphology of the fiber made it possible to produce aminoxide fibers (NMMO filament yarns) with defined properties. Figure 7 gives an idea of what is possible now in comparison with conventional yarns.

The morphological investigations conducted so far have been confined to mechanical properties. But it can also be imagined to predict the structural properties correlated with fibrillation as well as the process and product variations with which the degree of fibrillation of the aminoxide fibers could be favorably influenced.

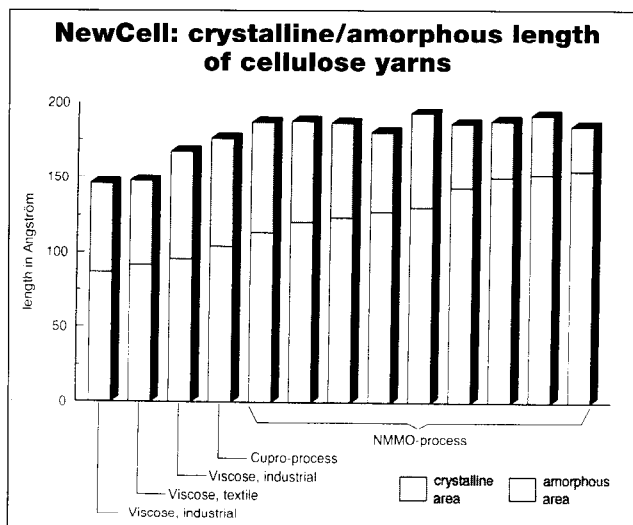


Fig. 7

Textile Properties / Applications

The textile properties of a NMMO filament yarn should preferably be described in comparison with viscose filament yarns because this clearly demonstrates the differences of the new product and its specific property profile (see Fig. 8).

		requirements				performance	
		L	Pl	Cr	E	ENKA VISCOSE®	NewCell actual
yarn count	dtex	50 - 600	=	=	=	67 - 660	55 - 110
filament count	dtex	1.5 - 8	=	=	=	2.7 - 7.5	1.1 - 2.2
cross section		toothed	=	=	=	toothed	circular
uniformity		high	=	=	=	+	+
matting		bright/dull	=	=	=	+	bright/deep dull
tenacity	dry cN/tex	≥16	=	=	>	16 - 20	34 - 40
	wet cN/tex	≥10	=	=	=	6 - 9	22 - 27
elong. at break	dry %	≥16	=	=	=	16 - 21	6 - 12
	wet %	>20	=	=	=	20 - 26	8 - 14
knot strength	%	≥85	=	=	>	80	72 - 84
loop strength	%	≥85	=	=	>	80	58 - 73
shrinkage	%	≤ 1	=	=	=	2	1 - 2
moisture absorption	%	>10	=	=	=	11 - 14	11 - 13
swelling capacity	%	≥90	=	=	=	95	60 - 70
raw tone (white)		white	=	=	=	+	(+)

L = lining Pl = plain yarn (outerwear) Cr = crêpe yarn (outerwear) E = embroidery yarn

Fig. 8

If we compare the requirements for ladies' outerwear on the one hand with the properties of ENKA VISCOSE® and NewCell on the other hand, we will find that ENKA VISCOSE® meets nearly all requirements for the different types of yarn. According to the current state of development, the NMMO yarn offers clear advantages in terms of single filament count, higher dry and wet strength and, consequently, higher absolute knot and loop strength and, finally, better shrinkage behavior. Whether or not the lower elongation constitutes a significant handicap of NMMO yarns seems to be doubtful today given the acceptance of spun yarns. Textile processing like weaving, braiding, or finishing involves only low tensile or other kinds of loads, so that an elongation at break of about 10 % ought to be sufficient from this point of view. What is much more important now is the question of whether or not the higher modulus of elasticity of the filament yarn, to which

little attention is paid in the textile field, significantly impairs the hand of textile fabrics. This will certainly be an important area of development activities to be conducted in the future in cooperation with users and finishers on the basis of customers' requirements. The same applies to the luster.

NMMO filament yarn must, however, be able to compete not only with viscose, but also with synthetic man-made fibers such as polyester and polyamide (Fig. 9). Here a comparison clearly shows that in view of the sum or combination of its positive product properties such as yarn count, moisture absorption, tenacity and shrinkage, the NMMO yarn has a favorable competitive position. This concerns not only its textile uses in outerwear, but also semi-industrial applications in particular where the special advantages of NewCell are its high yarn strength at low elongation and the low fabric weight (Fig. 10).

NewCell: product profile

	synthetics	viscose	NewCell
viscose	+	-	+
viscose	-	+	+
viscose	+	-	+
viscose	-	+	+
viscose	+	+	-
viscose	-	+	?

Fig. 9

NewCell: applications

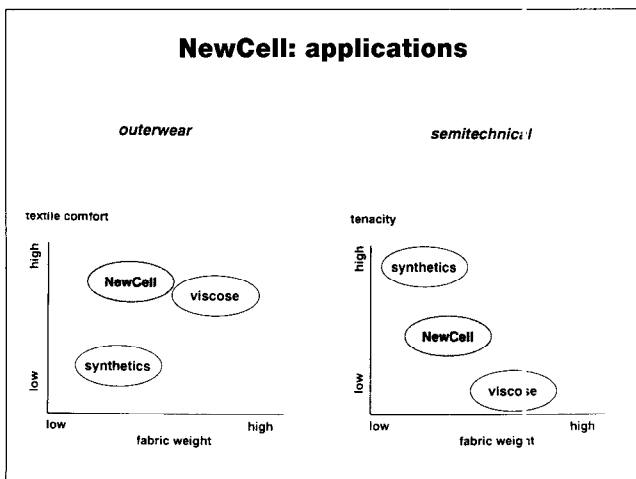


Fig. 10

Conclusion

It is evident from what has been said before that filament yarns from the NMMO process are in line with current product and process trends and certainly also with those of the foreseeable future (see Fig. 11).

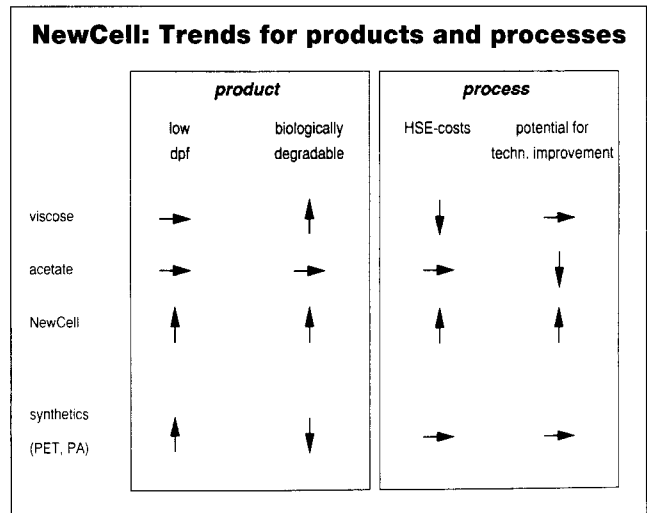


Fig. 11

As far as the product is concerned, the subjects of „low dpf“ and „biological degradability“ are of particular importance now. Among all cellulosic and synthetic yarns, NewCell is the only one that offers a solution to both problems. Regarding the process, it is the HSE aspect and the process improvement potential that are the main assets. The ecological appeal is definitely one of the main driving forces behind the NMMO process. Besides, it is obvious that in spite of its long development period, this product - unlike viscose, acetate, polyester and polyamide - is only at the beginning of its life cycle.

References

1. McCorsley C.: US-Patent 4 246 211, Akzo N.V.
2. Fraatz: publication in „Polymer“ in preparation

LENZING LYOCELL

Dr. Marini, Dr. Filgo and Dr. Eibl, Lenzing AG, Lenzing
 Vortrag, Int. Chemiefaser-Tagung 1993, Dornbirn

This is an attempt to estimate Lyocell's future positioning on the basis of market analysis concerning cellulosic man-made fibres, and on the market experience on Lyocell fibers gained till now. In this respect, special attention has to be paid to the new fiber qualities: Apart from very good wet properties Lyocell's fibrillation is a characteristic which is on the one hand highly appreciated as a fashion element and on the other hand considered as a basic handicap. Therefore, Lenzing's status of development on the way to a low-fibrillation Lyocell fiber is presented.

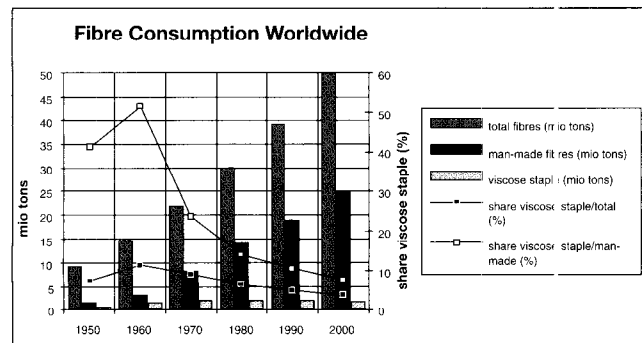
Anhand von Marktanalysen über cellulosische Chemiefasern und bisher bekannter Markterfahrungen mit Lyocell-Fasern wird eine Einschätzung der zukünftigen Positionierung der Lyocell-Faser versucht. Dabei kommt dem Eigenschaftsbild der neuen Faser eine besondere Bedeutung zu. Neben sehr guten Naßeigenschaften ist die Fibrillierung eine Besonderheit, die als begehrtes, modisches Konstruktionselement oder als elementares Handicap interpretiert werden kann. Es wird deshalb der Lenzinger Entwicklungsstand auf dem Weg zu einer spleißbaren Lyocell-Faser dargelegt.

- What does the new generation of cellulosic fibres, LYOCELL, mean for the world's largest manufacturer of viscose and MODAL fibres?
- What is the market position of LYOCELL today?
- In what direction might LYOCELL develop and what would this necessitate?

We have included the BISFA definition of LYOCELL fibres as a reminder at this juncture:

- Is the generic name for a new cellulosic fibre (according to BISFA), which
- is obtained by an organic solvent-spinning process, whereby
- an "organic solvent" means essentially a mixture of organic chemicals and water and
- "solvent spinning" means dissolving and spinning without the formation of a derivative

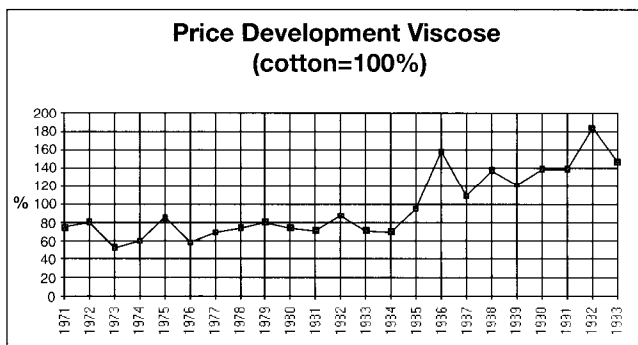
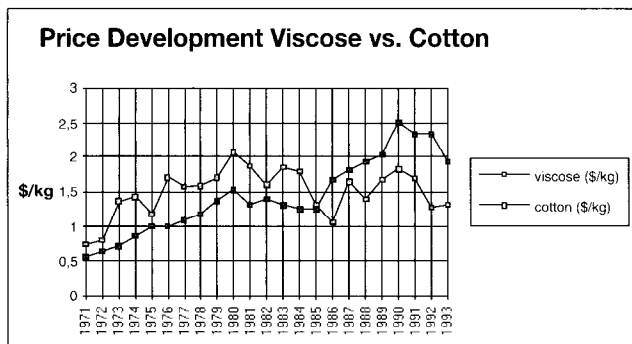
Let me first of all talk about the importance of cellulosic fibres in the context of world-wide total demand for fibres.



The most striking feature here is that viscose staple fibres underwent marked growth between 1950 and 1965 only and from that point onwards, these fibres remained at a more or less constant level. In comparison, world consumption of fibres has increased considerably. The protagonists with respect to this development were polyester fibres in particular which boomed from 1960 onwards and cotton, which has also undergone considerable growth. The forecast for the year 2000 describes a similar scenario whereby further increase in the supply of polyester fibres would seem more likely, in the face

of overcapacities throughout the world, than the marked growth forecasted for cotton - in our opinion this represents an enormous market potential for man-made cellulosics.

Moreover, it is worth examining the development of prices with respect to viscose fibres especially in comparison to cotton.



Whilst the price of viscose fibres was constantly in the region of 70 % of the price of cotton between 1970 and 1984, viscose gained the upper hand over cotton in 1985 and has equalled 130 - 140 % of the cotton price as from 1986. This can be explained by the marked improvement in the yield per hectare of cotton and the resultant drop in the price of cotton and on the other hand by the fact that viscose managed to upgrade its cheap replacement cotton image adopting an attractive market position which ultimately gives the fashion-conscious and creative textile engineer a desirable tool for use in his exclusive developments.

In this context it is not surprising that those cellulosic fibres which clearly differentiate themselves from normal viscose fibres as a result of their properties and quantitative limitations, such as MODAL, polynosic, acetate or cupro fibres, could adopt market positions which are even more exclusive.

It is against this backdrop that a new generation of cellulosic fibres, LYOCELL, emerged.

LYOCELL is the result of decades of research and development activities conducted by the world's largest fibre manufacturers whereby a combination of two problem definitions had to be overcome:

LYOCELL is the result of a combination of two problem definitions:

- finding an alternative to the viscose process for environmental reasons and therefore also for reasons of cost
- cellulosic fibres with new and improved properties

Due to the experience gathered to date with respect to LYOCELL fibres it is possible to state that both tasks have been largely completed.

- The LYOCELL process is simpler and more environmentally friendly and compared to the viscose process, particularly in countries with strict environmental regulations such as for example in Austria, it is more economical both with respect to the costs of production and investment for a new plant (in these countries no doubt permission would no longer be granted for a new viscose plant)

Cellulosic fibres with new and improved properties:

- New
- New kind of touch
- Silky gloss
- High loop-tenacity
- High relative wet-tenacity (85%)
- High wet-modulus (higher than cotton), and consequently high dimensional stability)
- Characteristic fibre cross-section and longitudinal view (high basic cohesion of the silver)
- High tenacity yield in ring-yarn (>60%)
- Rapid and deep dyeing with high dye bath exhaustion

A look at the excellent properties of LYOCELL is enough to make the observer think he has found the answer to all of his dreams. However, one feature characterises LYOCELL fibres, namely their strong leaning towards fibrillation. To better understand the remarks which follow we would like to explain the fibrillation of LYOCELL fibres as follows:

Fibrillation

By fibrillation we mean the peeling off of fibrils along the fibre surface of individual fibres swollen with water induced by mechanical stress

Where as the classical textile engineer harbours the opinion that new cellulosic fibres which have excellent properties but unfortunately lean towards fibrillation should be prohibited, North-East-Asia has proved to be fertile ground for LYOCELL.

This development is the result of the following:

- the European textile industry is in the throes of a difficult structural crisis at present and for this reason there is an obvious lack of readiness to deal with medium-term developments which are based on unconventional lines of thought and which moreover contravene classical textile opinion (don't waste time on fibrillating fibres!).

- the Japanese textile crisis can be compared with its European counterpart. Yet there are a number of differences:

- Strong inquisitiveness about everything that is new
- Medium and long-term active way of thinking and acting
- The application of love, precision and perseverance with respect to all textile technological tests
- No fear of set-backs
- A strong sense of what is exclusive
- Marketing of the fibre down to the textile garment in one hand
- Law on the practical exclusion of formaldehyde in the finishing of textiles worn next to the skin

This is probably a very modest selection of the elements responsible for the fact that the fibrillation handicap has become a desirable and sought-after virtue.

Without wishing to expand on the special applications of LYOCELL in clothing - I would like to leave this to the next speaker - I will however say that a new type of touch and special gloss have been born with LYOCELL which have not quite rightly been portrayed as exclusively specific to LYOCELL.

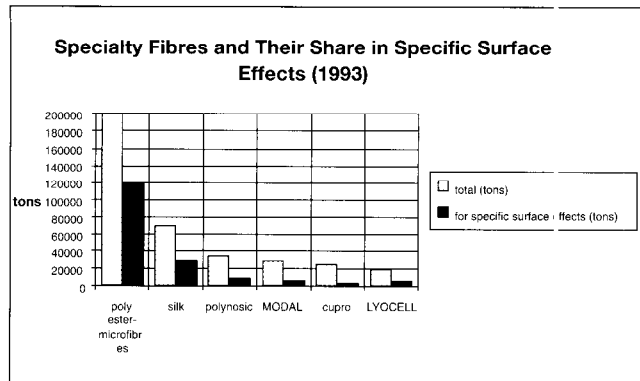
The ban on formaldehyde resin finish in textiles worn next to the skin in Japan has triggered off a wave of biotechnological finishing practices with respect to cellulose textiles. Even if it remains impossible to obtain the wash resistance of LYOCELL fabrics finished with low formaldehyde cellulose-cross-linking agents, the enzymatical treatment in combination with mechanical treatments produced an extremely soft touch.

Furthermore, the extent of fibrillation, which is completely desirable, occurring after the enzymatical treatment in combination with mechanical treatments and if necessary supported by a softening water repellent finishing, helps to get effects known as the following: peach skin effect, sand washed, microveluttino, soft touch, emerized or simply the used-look.

I am well aware of the confusion these terms evoke with respect to the surface effects of textiles and wish to avoid contributing any greater confusion in this area.

In the sense of a realistic assessment of the present market position of LYOCELL, all textile applications, which produce these surface effects in any way, occupy a leading position.

We dared to try to define a market for these special fibres which are applied primarily to obtain these so-called special effects.



Polyester micro-fibres are most important in this respect - a great deal of experience has already been made with Alcantara. With respect to silk it is not the top-quality to be used for sand-washed silk articles. As far as the remaining cellulosic fibres are concerned we can state without exaggeration that LYOCELL with the soft denim look, peach skin look and other developments in the leisure-wear area has decided on a course which has also contributed to the boom of other known cellulosic special fibres in clothing textiles such as polymeric fibres, MODAL and even Cupro.

The addition of all the special fibres applied in our estimation to obtain these so-called surface effects, results in a total market of approx. 170.000 to. for 1993. Any potential increase in the market for fibre-related surface effects will depend quite considerably upon how fashion develops and for this reason opinions differ about this. It does, however, seem unlikely that the fibres will shift within this market.

As a result of its:

- **Newness**
- **Visual Appeal**
- **Characteristic touch**
- **Natural fibre raw-material and**
- **Environmentally-friendly technology**

LYOCELL can make inroads on the silk and polyester micro-fibre markets in particular. The advantages of LYOCELL, which are purely of a textile mechanical nature, are a prerequisite for the acceptance of something which is new. Fibrillation seen as a textile handicap is both desirable and sought-after in the market for effects with respect to surfaces and touch of approx. 170.000 to for the time being.

Provided that the attempt to produce LYOCELL fibres with reduced fibrillation is successful, a host of market opportunities will open up extending well beyond the present viscose and MODAL fibre market in the region of 2 million to.

Today it is already possible to produce split-resistant LYOCELL textiles if dyeing is completed across the full width of the fabric and finishing is applied using a low formaldehyde cellulose cross-linking agents. Also after many household washing procedures it has obtained an optical appeal, which is hardly inferior to cotton/MODAL fabrics. The application of dyed and finished fabrics of this type is however limited because of the harder handle involved.

The wet finishing of the tow can be considered an important step towards obtaining the soft and voluminous touch which is much sought-after.

Fibrillation acts as a considerable disadvantage in this respect since, during treatment in rope development, it appears in irregular fashion. In the research and development work conducted for LYOCELL we dealt with this theme at a very early date. Investigating measures and means to reduce fibrillation we have already achieved promising results.

First of all we would like to define the method we employed to test fibrillation. We are referring here to what is known as the „Shake Test“:

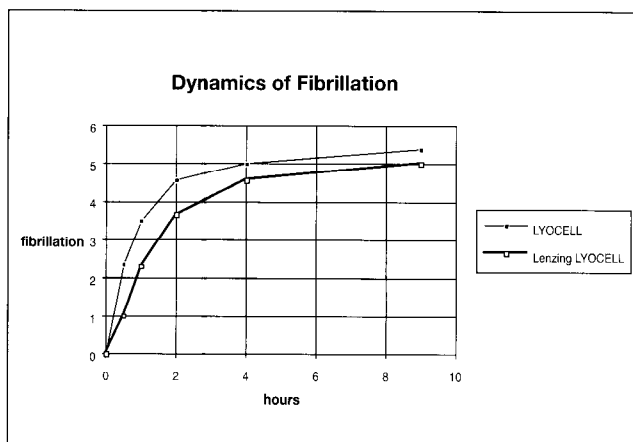
Eight individual fibres are cut to lengths of 20 mm and shaken in a 20 ml sample bottle containing 4 ml of distilled water over a period of nine hours using maximum power. The fibres are then assessed under the microscope on the basis of the following criteria:

Criteria for evaluating fibrillation

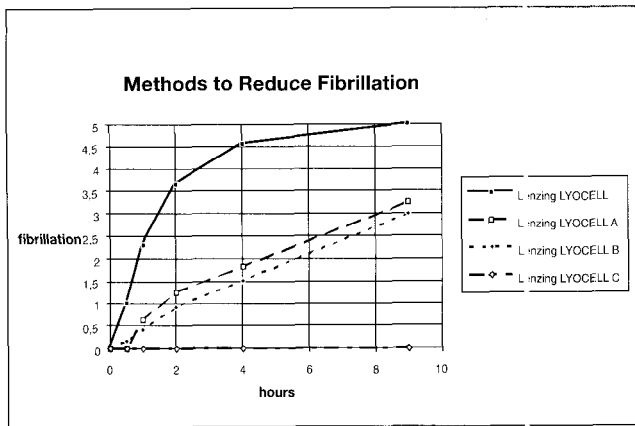
- **Number of fibrils**
- **Fibril crimp**
- **Total evaluation on the basis of an evaluation scale with standards**

This fibrillation test can also be conducted after only very short shaking periods producing a dynamic portrayal of fibrillation.

The next picture shows a comparison of the dynamics of fibrillation between LYOCELL fibres already commercially available and Lenzing LYOCELL. It is striking to note that the Lenzing fibre splits less, particularly if shorter shaking times are involved, and is also slightly more split-resistant after nine hours. All in all, this points to a certain advantage with respect to Lenzing LYOCELL which has already been confirmed by customers.

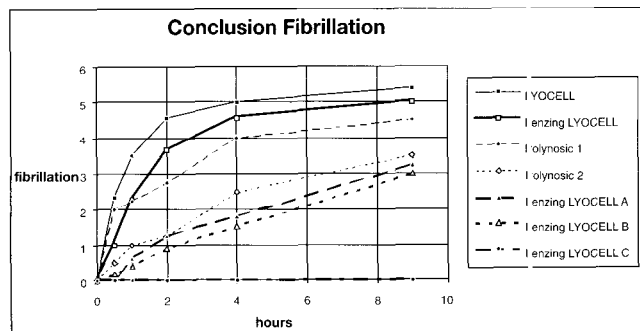
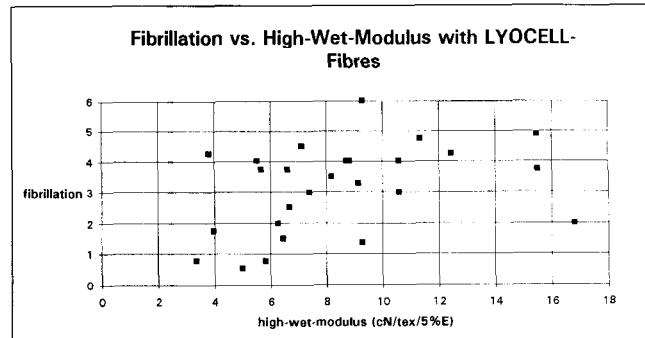


Intensive efforts to reduce the fibrillation of Lenzing LYOCELL have already generated a number of interesting results at laboratory level. First of all three measures are examined more closely and the fibrillation results obtained are illustrated here. Measure C is particularly striking and appears to be completely split-resistant on the basis of this method at least.

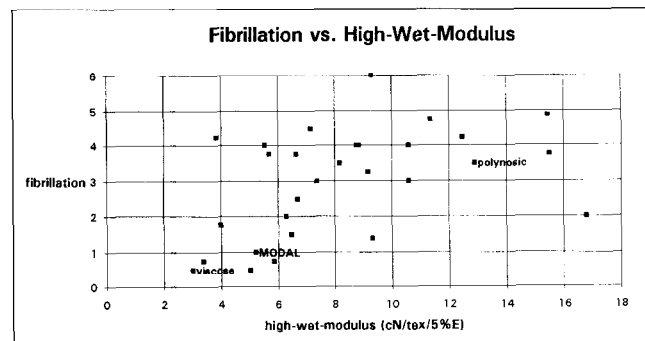


A comparison with the regenerated cellulosic fibres most likely to split, i.e. polynosic fibres, is exhibited in the picture which follows. As is quite clearly shown, Lenzing LYOCCELL fibres with lower splicing levels than polynosic fibres can be produced using only measures A and B.

According to the above, fibrillation tendency increases along with the wet modulus i.e. increased fibrillation is the price of high dimensional stability in a wet state. This is already adequately established with respect to polynosic fibres and led to the development of our MODAL fibres which are held in great esteem by the market.

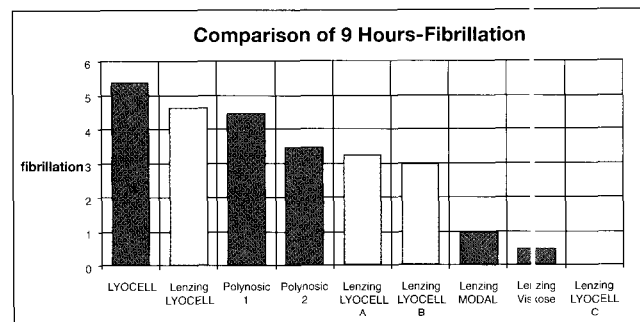


A comparison of the splicing values after a period of nine hours shows that according to present knowledge, the low level of fibrillation which corresponds to normal viscose, can only be obtained with respect to Lenzing LYOCCELL using method C.



The data already available for LYOCCELL fibres paints no uniform picture.

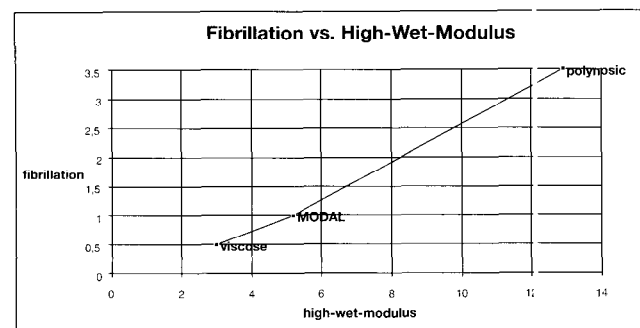
The fibrillation values obtained according to the method employed to reduce fibrillation are predominantly higher than the straight line drawn for cellulose regenerated fibres, produced using the viscose process. However, these are some very interesting points below this straight line, where the future development work will be focused.



To summarize we can state that the new generation of cellulose fibres LYOCCELL is of great strategic significance for Lenzing.

In another comparison we tried to demonstrate the connection between fibrillation and wet modulus. We discovered an almost linear flow for cellulose regenerated fibres manufactured according to the viscose process.

The LYOCCELL process offers an attractive alternative to the viscose process particularly from the point of view of the environment and with respect therefore to costs. The LYOCCELL fibre gives the market a new kind of cellulose fibre with new and improved properties. As a result of the quality of the present normal fibrillating LYOCCELL fibre, the applications for these fibres are limited whereby a market for approx. 170.000 to per annum was identified depending upon fashion. Fibrillation would therefore be an element of fashion. In the non-wovens area and in the field of technical applications normal fibrillated split LYOCCELL fibres have a number of interesting openings. In our experience however, the time devoted to development work takes longer and inter-fibre competition is greater.



If we succeed in transferring the methods developed at laboratory stage to reduce fibrillation to pilot plant level and ultimately to large-scale production level, the number of possibilities for these fibres will know no bounds. Fibrillation-resistant LYOCCELL fibres could then make inroads on markets dominated by cotton and polyester in particular, starting with the high price end of the market. This would of course dictate the building-up of LYOCCELL fibre capacities and the making available of additional dissolving pulp capacities.

BESONDERHEITEN DES IM TITK ENTWICKELTEN AMINOXIDPROZESSES

Dr. Christoph Michels, Dr. Reinhard Maron, Dr. Eberhard Taeger
 Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
 Vortrag, September 1994, Rudolstadt

Das viskoelastische Verhalten der Polymerlösung, die Orientierung des polymeren Netzwerkes im Geschwindigkeitsgefälle der Spinndüse und des Luftspaltes, das Fällen der Hydratcellulose im Spinntrichter sowie die Kristallisation während der Nachbehandlung bestimmen die Gestaltung des Aminoxidprozesses. Die Faden-spannung des frisch gefällten Cellulosefadens ist eine zentrale Größe und korreliert sowohl mit den Prozeßparametern als auch mit den textil-physikalischen Fasersigenschaften.

The viscoelastic behaviour of the polymer solution, the orientation of the lattice by the velocity change in the spinning die and the airgap, the coagulation of the cellulose in the spinning funnel, as well as crystallization during aftertreatment determine the concept of the amineoxide process. The stress applied to the freshly coagulated cellulose fiber is a key issue and correlates both to process parameters and textile-physical fiber properties of the fiber.

1. Einleitung

Auf der Suche nach umweltfreundlichen Alternativen zum Viskosespinnprozeß wurde 1981 das Verformen von Cellulose aus Lösungen ohne Derivatisieren als ein Gegenstand der Celluloseforschung in Schwarza bzw. dem TITK aufgenommen. Wässrige Aminoxidlösungen, insbesondere die des N-Methylmorpholin-N-Oxids (NMMO), standen dabei im Vordergrund.

Die anfängliche Zielstellung, nämlich die Verspinnung flüssig-kristalliner Celluloselösungen zu hochfesten Faserstoffen, wurde 1985 zugunsten des Verspinnens isotroper Celluloselösungen verlassen. Seit diesem Zeitpunkt beinhalten die Entwicklungsarbeiten sowohl Fasern als auch fein- und grobtittrige Filamentgarne. Für eine eigenständige Verfahrensvariante wurden verschiedene Patente angemeldet, von denen zwischenzeitlich einige erteilt wurden.

Nach Durchsicht der zugänglichen Literatur [1] bestehen Verfahrensunterschiede insbesondere hinsichtlich der

- Zellstoffvorbehandlung
- Fadenbildung und
- Spinnbadaufbereitung.

Die Zellstoffvorbehandlung und Fadenbildung sollen Gegenstand der folgenden Ausführungen sein.

2. Zellstoffvorbehandlung

Ein wesentlicher Vorteil des Aminoxidverfahrens gegenüber dem Viskoseprozeß besteht in seiner weitgehenden Unabhängigkeit vom Zellstofftyp. Das gilt sowohl für den Rohstoff in Form von Buche, Fichte oder Linters als auch für den Prozeß der Zellstoffgewinnung nach dem Sulfit-, Sulfat- oder neuerdings Organocell-Verfahren. D.h. natürlich nicht, daß an den Rohstoff Cellulose keine besonderen Anforderungen zu stellen sind. Neben Weißgrad, Asche und α -Cellulosegehalt, spielen die Molmasse bzw. der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP), die Molmassenverteilung und das Löseverhalten eine besondere Rolle.

Der DP der Fasern bzw. Filamentgarne, bestimmt nach der Cuoxam-Methode, liegt je nach Verwendungszweck zwischen 400 und 550 Einheiten, der der handelsüblichen Zellstoffe aber zwischen 530 und 1700 Einheiten. Ein DP-Abbau in den Verfahrensstufen Lösen und Spinnen ist unerwünscht, da er mit einem hohen Aminoxidzerfall und Spinninstabilitäten verbunden wäre. Zum Anpassen der handelsüblichen Zellstoffe hinsichtlich Lösereaktivität und Molmasse an die Bedingungen des Aminoxidverfahrens, haben wir eine hydrothermische Vorbehandlung (Aktivierung) eingeführt, und zum Beurteilen des Löseverhaltens eine entsprechende Meßmethode entwickelt [2].

Bild 1 enthält eine Zusammenstellung von Zellstoffen unterschiedlicher Provenienz, ihren α -Cellulosegehalt, Cuoxam-DP

und ihre Lösezeit in NMMO-Monohydrat. Obwohl sich α -Cellulosegehalt und DP signifikant unterscheiden findet man von einer Ausnahme abgesehen nahezu gleiche Lösezeiten. Das Auffinden von sogenannten „Ausreißern“, die im Löseprozeß zu starken Inhomogenitäten führen können, ist für die Praxis sehr wichtig.

TITK Zellstoffprovenienz und Lösezeit NMMO-Prozeß

Zellstoffprovenienz	α -Cellulose %	Cuoxam - DP	Lösezeit Min.
Fichte - Sulfit 1	91.4	750	74 ± 6
Fichte - Sulfit 2	92.1	660	> 120
Buche - Sulfit	91.1	780	79 ± 5
Fichte - Sulfat	95.5	535	70 ± 3
Linters (T 500)	99.3	1 634	75 ± 3
Organocell	92.0	868	73

Bild 1

Bild 2 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse unterschiedlicher hydrothermischer Behandlungen eines Fichte-Sulfit-Zellstoffes. Variable waren der pH-Wert, die Temperatur und die Zeit. Untersucht wurden die Lösezeit, der DP-Abbau und die Cellulosestruktur.

In Abhängigkeit von pH-Wert, Zeit und Temperatur kann die Reaktivität des Zellstoffes wesentlich erhöht und die Lösezeit um bis zu 95% gesenkt werden. Je nach Wasserstoffionenkonzentration der Behandlungsflotte, bleibt die Molmasse weitgehend erhalten ($\text{pH} \approx 7 - 9, \Delta\text{DP} \pm 10\%$) oder nimmt deutlich ab ($\text{pH} < 7, \Delta\text{DP} > 10\%$). Die Struktur der Ausgangscellulose bleibt erhalten. Zum Vergleich wurde eine Aktivierung durch Alkalisieren mit 19%iger Natronlauge bei 40°C, Reifen bei 60°C während 180 Minuten und Regenerieren herangezogen. Neben der Bildung von Cellulose II, tritt eine weitere Verbesserung der Lösereaktivität ein. Der Effekt rechtfertigt aber nicht den erheblich höheren Aufwand.

TITK Hydrothermische Behandlung und Lösezeit NMMO-Prozeß

Versuchsreihe	pH-Wert	Temp. °C	Zeit Min.	Lösezeit Min.	Cuoxam-DP	Struktur
Nullprobe Fi-sulfit	-	-	-	74 ± 6	750	Cell. I
I	8	130	180	29 ± 2	706	Cell. I
I	8	150	180	24 ± 1	671	Cell. I
II	5	130	120	27 ± 4	600	Cell. I
II	5	130	180	17 ± 3	563	Cell. I
II	5	150	180	4 ± 1	486	Cell. I
III	> 14	60	180	< 1	493	Cell. II

Bild 2

Bild 3 zeigt die Änderung der Molmasseverteilung eines Fichte-Sulfit-Zellstoffes vor (Kurve 2) und nach (Kurve 3) der hydrothermischen Behandlung und nach dem Spinnen (Kurve 4). Die GPC-Verteilungen wurden an 0.15%igen Lösungen in DMAC/LiCl bei 80°C aufgenommen.

Die hydrothermische Aktivierung ist im vorliegenden Fall mit einer Abnahme des Massenmittels um ca. 35, des Zahlenmittels um ca. 22 und der Uneinheitlichkeit um ca. 24% verbunden. D.h. die Qualität der Molmassenverteilung verbessert sich deutlich. Der Spinnprozess ist mit einer weiteren Verminderung der Uneinheitlichkeit um ca. 24% verbunden. Im Gegensatz zur hydrothermischen Aktivierung wird sie durch eine geringfügige Abnahme des Massenmittels (ca. 9% und durch eine unerwünschte Zunahme des Zahlenmittels (ca. 9%) erreicht.

Die vorgestellten Ergebnisse zum hydrothermischen Aktivieren machen deutlich, daß unabhängig vom Zellstoffhersteller die Molmasse, die Molmassenverteilung und die Lösereaktivität an die Erfordernisse des Aminoxidverfahrens optimal angepaßt werden können.

TITK Molmassenverteilung NMMO-Prozeß

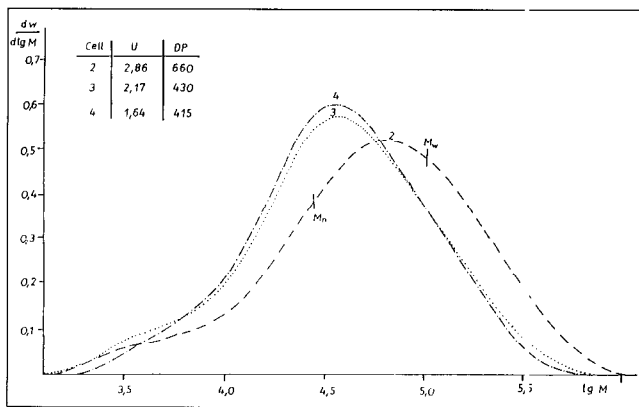


Bild 3

3. Fadenbildung

Die Fadenbildung beim Aminoxidprozeß unterscheidet sich signifikant vom Verspinnen anderer isotroper Lösungen bzw. Schmelzen. Erfolgt in der Regel die Orientierung und Kristallisation mehr oder minder simultan mit dem Spinnen und/oder Recken, so laufen diese Prozesse beim Aminoxidverfahren räumlich getrennt voneinander ab.

Bild 4: Die Polymerlösung, bestehend aus 10 – 15% Cellulose in NMMO-Monohydrat, passiert unter dem Druck P den Spinndüsenkanal der Länge L und dem Durchmesser D. Das Verhältnis von L/D beträgt ca. 1. Unter dem Einfluß der Schubspannung τ_r , erfolgt im radialen Scherfeld $\dot{\gamma}_r$ der Düse eine 1. Orientierung des molekularen Celluloseverhakungsnetzwerkes. Ein mehr oder minder großer Teil der spezifischen Verformungsenergie wird dabei elastisch in der Lösung gespeichert. Im Luftspalt a, unter dem Einfluß der Normalspannung σ_a erfolgt im axialen Scherfeld $\dot{\gamma}_a$ eine 2. Orientierung unter gleichzeitiger Verjüngung des Lösungsstrahles auf den gewünschten Endquerschnitt. Mit Eintritt des Lösungsstrahles in das Spinnbad fällt die Cellulose unter gleichzeitigem Fixieren der Molekülorientierung momentan aus, wird durch den Spinntrichter erfaßt und spannungsarm mit der Abzugsgeschwindigkeit v_a einer Galette zugeführt.

TITK Fadenbildung NMMO-Prozeß

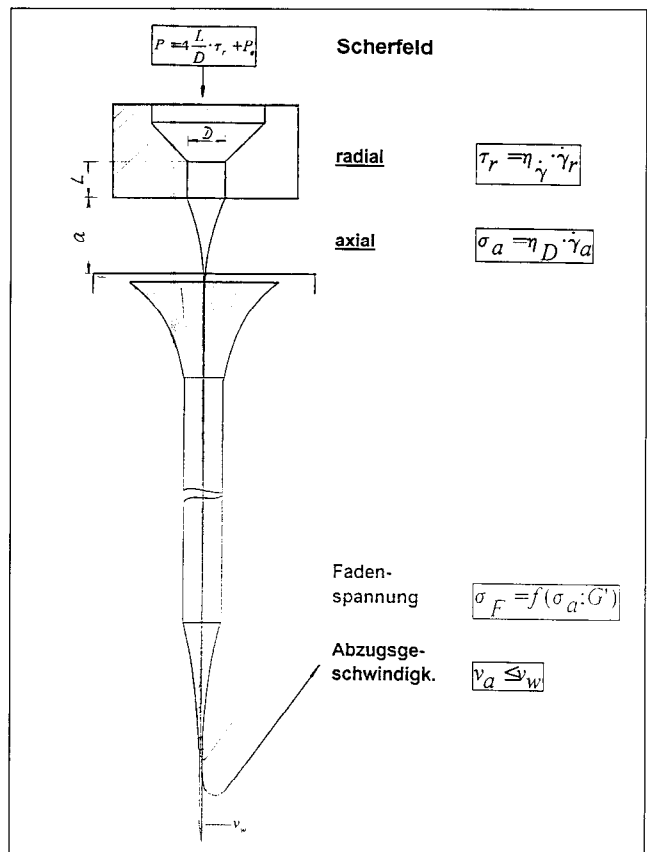


Bild 4

Aus Röntgenweitwinkeluntersuchungen an spinnfeuchten, getrockneten sowie an Fäden während der Trocknung ist abzuleiten, daß im frisch gefällten Cellulosefaden eine zweidimensional geordnete Struktur – vergleichbar der smektischen Phase flüssig – kristalliner Polymerer – vorliegt. Während der Trocknung, bei einem Wassergehalt < 60%, ist eine zunehmende Ordnung in der dritten Dimension (vollständige Ausbildung meridianer Reflexe) zu beobachten, die Cellulose kristallisiert. Mit der Kristallisation ist ein irreversibler Rückgang des Quellwertes um ca. 60% verbunden.

Die zwischen Spinntrichter und Umlenkorgan meßbare Fadenspannung σ_F ist der erreichbaren Orientierung proportional und entspricht in guter Näherung der Summe aus elastisch aufgenommenener Verformungsenergie (Speichermodul G') im Düsenkanal und der Verformungsspannung σ_a im Luftspalt.

Der Zusammenhang zwischen molaren Eigenschaften, Verfahrensparametern, Fadenspannung und Orientierung ist in Bild 5 dargestellt.

Bild 5: Betrachten wir zunächst das radiale Scherfeld. Die Schergeschwindigkeit ändert sich mit den Verfahrensparametern Abzugsgeschwindigkeit v_a , Düsendurchmesser D und Spinnverzug SV. Wir beschränken uns auf einen Spinnverzug ≤ 3 , d. h. das Schergefälle ist vorrangig durch das Verhältnis von Abzugsgeschwindigkeit und Düsendurchmesser determiniert. Die Viskosität η_1 ist durch Rotationsrheometrie unter Verwendung beispielsweise des Carreau-Ansatzes zugänglich und beschreibt die Abhängigkeit von molaren Größen (η_0, b, C) und Schergefälle. Da die Fadenspannung aber nur den elastisch aufgenommenen Energieanteil erfaßt, haben wir

durch Oszillationsrheometrie, im linear-viskoelastischen Bereich, den Speicher- und Verlustmodul G' und ihre Frequenzabhängigkeit untersucht. Für Celluloselösungen fanden wir, daß sich die Moduli linear mit der Wurzel aus der Kreisfrequenz (ω) ändern. Die Korrelationskoeffizienten liegen in der Regel oberhalb 0.99.

TITK Scherfeld/Orientierung
NMMO-Prozeß

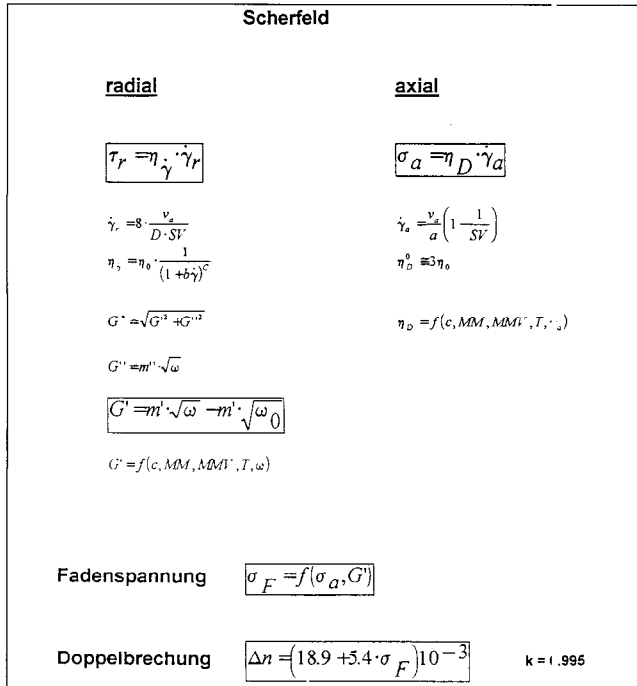


Bild 5

Mit den experimentell vorliegenden Schergeschwindigkeiten ergeben sich für den Speichermodul G' Werte zwischen 0.2 und 5 cN/tex.

Die Beziehungen zwischen Speichermodul und Cellulosekonzentration, Molmasse, Temperatur und Schergeschwindigkeit wurden im praktisch relevanten Bereich quantitativ und zur Molmassenverteilung qualitativ ermittelt.

Betrachten wir nun das axiale Scherfeld im Luftspalt: Die Dehngeschwindigkeit $\dot{\gamma}_a$ ist durch die Abzugsgeschwindigkeit, den Luftspalt und den Spinnverzug determiniert. Mit dem Spinnverzug ≤ 3 ist die Dehngeschwindigkeit vergleichsweise gering. Die Dehnviskosität η_D ist experimentell schwer zugänglich und kann nur abgeschätzt werden. Im Grenzfall erreicht die Dehnviskosität den 3-fachen Wert der Nullscherviskosität.

Mit Ausnahme des Düsenkanaldurchmessers bestimmen die gleichen Größen die spezifische Verformungsenergie im Luftspalt, wie den Speichermodul beim Verformen im Düsenkanal. Aus den praktisch relevanten Werten ergibt sich für das Verformen im Luftspalt eine Spannung im Bereich von 0.1 – 1.5 cN/tex.

Die Summe von Speichermodul und Verformungsspannung im Luftspalt liegt dann im Bereich zwischen 0.3 und 6.5 cN/tex. Diese Werte decken sich mit den praktisch gemessenen Fadenspannungen, höhere führen zum Bruch des Fadens. Messungen der Doppelbrechung (Δn) am spinnfeuchten, getrockneten und wiederbefeuchteten Faden ergeben bei Berücksichtigung des unterschiedlichen Wasser gehaltes annähernd gleiche Werte. D.h. die Orientierung ändert sich praktisch nicht während der Trocknung und Wiederbefeuchtung.

Fadenspannung und Doppelbrechung stehen in linearem Zusammenhang. Dabei ist es gleichgültig, durch welchen bzw. durch welche Parameter die Fadenspannung beim Spinnprozeß erreicht wurde. Das war zunächst eine überraschende Tatsache.

Nach dieser eindeutigen Korrelation zwischen Fadenspannung, Stoff- und Verfahrensparametern einerseits und zwischen Fadenspannung und Doppelbrechung andererseits bleibt die Frage nach der Korrelation zu den textil-physikalischen Eigenschaften der Fasern bzw. den Filamentgarnen.

Bild 6 zeigt die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften X der Faserstoffe und der Fadenspannung. Tatsächlich wurde auch hier ein linearer Zusammenhang gefunden. Unterschiede bestehen in der Stärke der Korrelation. Reißfestigkeit, Reißdehnung und Moduli „trocken“ erfüllen eine starke, die gleichen Eigenschaften naß eine schwächere, die Schlingenreißkraft eine schwache und Naßscheuerbeständigkeit gar keine Korrelation.

Im Bild unten ist die Abhängigkeit der Reißfestigkeit „trocken“ über der Fadenspannung für zwei aus Lösungen mit unterschiedlicher Molmasse ersponnene Fasern aufgetragen. Man erkennt, daß sowohl die Anfangsfestigkeit für $\sigma_F = 0$, als auch der Anstieg der Geraden, deutlich von der Moleküllänge abhängt.

Mit der Molmasse ändert sich zwar der Wert der Naßscheuerbeständigkeit, aber auf unzureichendem Niveau. Die fehlende Korrelation zwischen Naßscheuerbeständigkeit und Fadenspannung läßt erkennen, daß durch Variation der Stoff- und/oder Verfahrensparameter eine signifikante Änderung des Naßscheuerverhaltens nicht zu erwarten ist. Hierzu sind grundsätzlich andere Maßnahmen notwendig.

TITK Fasereigenschaften / Fadenspannung
NMMO-Prozeß

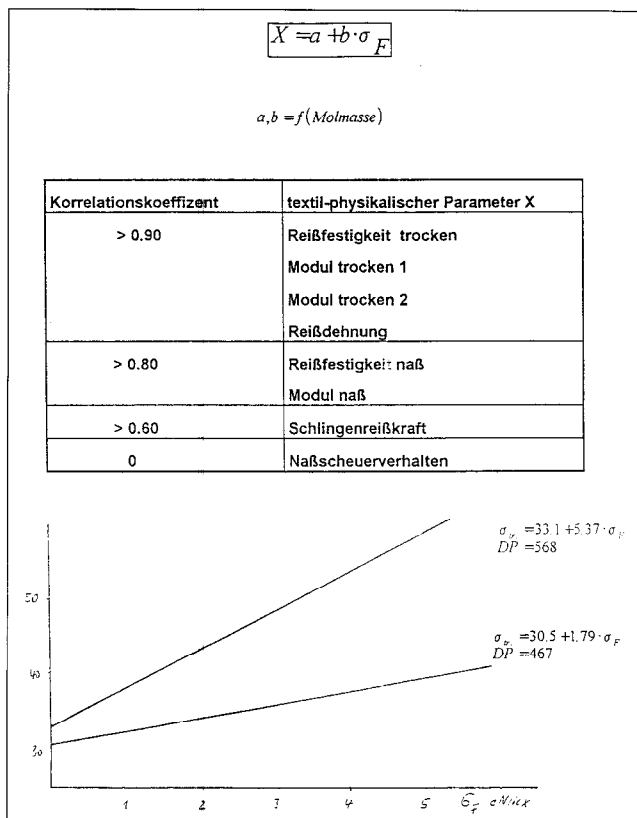


Bild 6

4. Zusammenfassung

Nach Auswerten der zugänglichen Literatur unterscheidet sich das ALCERU-Verfahren in der Zellstoffvorbehandlung, der Fadenbildung und der Spinnbadaufbereitung. Aspekte der Zellstoffvorbehandlung und der Fadenbildung sind Gegenstand des Vortrages. Die hydrothermische Aktivierung gestattet, unabhängig vom Zellstoffhersteller, eine signifikante Verbesserung von Löslichkeit und Molmassenverteilung sowie eine optimale Anpassung der Molmasse.

Die Fadenbildung unter geringem Spinnverzug, d.h. weitgehender Orientierung im Düsenkanal, gestattet in Verbindung mit einer spannungsarmen Fadenführung über Spinntrichter, das Erspinnen von Cellulosefäden mit sehr guten mechanischen Eigenschaften auch bei höheren Geschwindigkeiten. Die experimentell leicht zugängliche Fadenspannung ist ein wesentlicher Parameter zum Steuern der Fadenbildung.

Die Arbeiten wurden teilweise durch das BMWi finanziell gefördert. Wir danken für die wertvolle Unterstützung.

Literatur

- [1] Maron R. „Studie modifizierte Regeneratfaserstoffe“
TITK 12/1991
Fachinformation Rudolstadt im TITK e.V. Patentrechte 5/1994
- [2] Michels Ch.; Kramer H.; Taeger E.
„Beitrag zur Löslichkeit von Cellulose in Aminoxiden.“
Das Papier 48 (1994) 3 107 – 111

UNTERSUCHUNG ZUR FIBRILLIERNEIGUNG CELLULOSISCHER CHEMIESPINN-FASERN UNTERSCHIEDLICHER FASERBILDUNGSMECHANISMEN

Dr.-Ing. Klaus-Peter Mieck, Dipl.-Ing. Horst Langner, Dipl.-Chem. Axel Nechwatal
 Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.,
 Rudolstadt-Schwarza (Direktor: Dr.-Ing. H. Bürger)
 Vortrag, Int. Chemiefaser-Tagung 1993, Dornbirn

Zielstellung alternativer Verfahren zur Herstellung cellulosischer Chemiefasern ist es, mittels eines Lösungsmittels die Cellulose direkt zu lösen und nach dem Ver-spinnen dieses leicht und vollständig wiederzugewinnen. Trotz wesentlicher Anstrengungen hinsichtlich dieser Verfahren bis hin zu Pilotanlagen zeigen diese Fasern, neben bestechenden textilphysikalischen Eigenschaften, eine hohe Sprödigkeit bzw. Fibrillierneigung, die möglicherweise den Einsatz einschränkt. Andererseits wird diese Eigenschaft bei wasserstrahlverfestigten Nadelvliesstoffen bewußt ausgenutzt.

Vergleichend wurden ausgewählte textilphysikalische Eigenschaften von Cellulosefasern unterschiedlicher Faserbildungsmechanismen untersucht. Schwerpunkt bildete die Charakterisierung der Fibrillierneigung dieser Faserstoffe bei Naßbehandlung.

Die allgemeine Erfahrung, daß die Schlingenfestigkeit ein Maß für die Scheuerbeständigkeit ist, wird im Hinblick auf die Fibrillierneigung diskutiert. Zur Charakterisierung des Fibrillierungsverhaltens wird eine Labormethode vorgestellt, bei der in Verbindung mit der Einwirkung von Feuchte eine Scherbeanspruchung für die Strukturelemente der Faser wirksam wird. Mit der Methode kann die Relation der Fibrillierneigung zwischen den unterschiedlichen Cellulosefasern dargestellt werden.

Eine Korrelation zwischen den Ergebnissen dieser Methode und Merkmalen des Ordnungszustandes geben Hinweise für Ursache und Beeinflussung der Fibrillierneigung. Erste Versuche zur Veränderung der Fibrillierungsneigung aus textiler Sicht lassen einen Einfluß erkennen. Dieser Einfluß ist für die einzelnen Cellulosefasern differenziert und abhängig vom Ordnungszustand der Struktur.

The objectives of alternative methods for producing of cellulosic fibres consist of a direct solution of the cellulose pulp in a solvent and to reutilize this solvent after spinning easily and completely. In spite of substantial efforts to improve these methods as far as pilot plants these fibres possess besides extraordinary textile-physical properties a high level of embrittlement and fibrillability which possibly reduce the applications. On the other side these properties are useful for hydroentanglement needled nonwovens.

Selected textile-physical properties of cellulosic spun-fibers processed by different methods are compared. The main emphasis was to characterize the fibrillability of these fabrics during the wet treatment. The theory, that the loop strength is in proportion to the abrasion resistance, is discussed with regard to the fibrillability. A laboratory method is presented to characterize the fibrillating behaviour, whereby during the influence of moisture a shear force is acting on the structure elements of the fiber. With this method we are able to describe the relations between the fibrillability of various cellulosic fibers. A correlation between the results of these method and the parameters of the fibrillar structure shows the causes and how to influence the fibrillabilities. The experiments to change the fibrillabilities show first results. The influences are different for the various cellulosic fibres and depend on the fibrillar structure.

Einleitung

Nach wie vor ist damit zu rechnen, daß die cellulosischen Chemiefasern einen bestimmten Anteil am Gesamttextilfaseraufkommen einnehmen werden.

Daher haben sich auch stets die Hersteller cellulosischer Chemiefasern um ihre Weiterentwicklung bemüht: Es geht darum, um verbesserte Typen bereitzustellen, bestehende Verfahren zu optimieren und zu rationalisieren sowie neue Methoden der Zellstoff- und Faserherstellung zu entwickeln.

Zielstellung alternativer Verfahren ist es, mittels eines Lösungsmittels die Cellulose direkt zu lösen und nach dem Ver-spinnen dieses leicht und vollständig wiederzugewinnen.

Obwohl in letzter Zeit wesentliche Anstrengungen hinsichtlich dieser Verfahren bis hin zu Pilotanlagen (1, 2, 3, 4, 5) sichtbar sind, ist immer wieder festzustellen, daß die so erzeugten Fasern, trotz bestechender textilphysikalischer Eigenschaften, infolge ihrer „Sprödigkeit bzw. Fibrillierneigung“ möglicherweise in bestimmten Einsatzgebieten den klassischen Viskosefasern unterlegen sind. Andererseits wird diese Eigenschaft bei wasserstrahlverfestigten Nadelvliesstoffen bewußt ausgenutzt (2).

Ziel der Untersuchungen war es, vergleichend die Eigenschaften cellulosischer Chemiespinnfasern insbesondere hinsichtlich ihrer „Sprödigkeit bzw. Fibrillierneigung“ zu betrachten, Methoden zur Charakterisierung dieser Eigenschaft vorzustellen und Möglichkeiten der Einflußnahme auf dieses Merkmal aus textiltechnologischer Sicht darzustellen.

1. Vorbemerkung

Die Fibrillierneigung cellulosischer Chemiespinnfasern, d.h. die örtlich begrenzte Abspaltung fibrillärer Elemente an der Faser-oberfläche, ist eine an sich seit langem bekannte Erscheinung und liegt offenbar in der Struktur dieser Fasern begründet.

Bereits Böhringer (6) stellte beim Studium der Verschleißerscheinungen von aus Oberhemden herauspräparierten Viskosefasern fibrilläre Aufspaltungseffekte fest. Ausgehend von dieser Erscheinung entwickelte er ein als „Spalttrigkeits-Prüfung“ bekannt gewordenes Verfahren zur „Gebrauchswerttestung“ an Fasern. Hiermit sollten die insbesondere beim Tragen und Waschen auftretenden Verschleißerscheinungen nachgeahmt werden. Spätere Untersuchungen zeigten, daß dieser Effekt auch durch eine Naßscheuerung nachweisbar ist.

Mit dem Aufkommen der hochnaßfesten und Modal-Spinnfasern mit ihren verbesserten Grundeigenschaften gegenüber den klassischen Viskosespinnfasern standen auch Fasern mit höherer Scheuerbeständigkeit, d.h. mit vermeintlich geringerer „Sprödigkeit“ zur Verfügung. Speziell bei den Modal-Spinnfasern versuchte man über die Variierung der Schlingenfestigkeit auch die „Sprödigkeit“ zu beeinflussen, wobei die Vorstellung bestand, die Schlingenfestigkeit sei gleichbedeutend mit einer entsprechenden Scheuerstabilität.

Schwierigkeiten hinsichtlich einer ausreichenden Scheuerfestigkeit bzw. eine höhere „Sprödigkeit“ ließen die Polynosic-Spinnfasern erkennen.

In neuerer Zeit wird der Effekt der Fibrillierneigung bzw. „Sprödigkeit“ insbesondere bei den nach alternativen Technologien hergestellten Cellulosespinnfasern beschrieben. Während zur Strukturaufklärung als Ursache für diese Fibrillierneigung bereits eine Reihe von Erkenntnissen vorliegen (7, 8, 9) sind aus der Literatur weder Angaben zur Einordnung dieses Effektes im Vergleich zu den üblichen cellulosischen Chemiefasern, noch zur Frage, welche „Sprödigkeit“ sei noch akzeptabel, zu entnehmen.

Versucht man den Begriff „Sprödigkeit“ im textil-technologischen Sinne zu definieren, so stellt man, wie Becker (10) schreibt, Verwirrung stiftend, verschiedenartigen Gebrauch dieses Begriffes fest.

In der Werkstoffprüfung ist das Spröbruchverhalten bekannt, d.h. ein spröder Bruch ist mit der Eigenschaft des Werkstoffes gekoppelt, ohne merkliche plastische Deformation zu Bruch

scheinungen auf die bei der Naßbeanspruchung von Viskosespinnfasern auftretenden Effekte übertragen werden können, ist zumindest zu bezweifeln. Wir möchten daher in dieser Arbeit ausgehend vom Erscheinungsbild, die auftretenden Effekte bei der mechanischen Beanspruchung mit den Begriffen „Fibrillierung bzw. Fibrillierneigung“ beschreiben.

Ausgehend von den bisher vorliegenden Erkenntnissen zur Struktur der nach dem NMMO-Verfahren hergestellten Spinnfasern besitzen sie offenbar eine ausgeprägte Anisotropie der mechanischen Eigenschaften. Diese Anisotropie bewirkt, daß bei der Querbelastung wesentlich geringere Kräfte erforderlich sind, um eine Schädigung zu erreichen. Eine Lösung von Querverbindungen durch Feuchte kann diesen Effekt noch verstärken. Hieraus schlußfolgernd wurde versucht, über die Naßscheuerung auf einfachem Wege eine Querbeanspruchung der Faser zu verwirklichen, um so die Fibrillierung nachzuweisen. Zur Stützung der Ergebnisse und weiteren Aufklärung der Struktur wurde darüber hinaus das Spannungs-Dehnungsverhalten im trockenen und nassen Zustand betrachtet.

2. Untersuchungsmaterial

Für die Untersuchungen standen Polynosic-Spinnfaser-, Modal-Spinnfaser-, klassische Viskose-Spinnfaser- sowie NMMO-Spinnfasertypen maßgeblicher Hersteller bzw. aus eigenen Entwicklungsarbeiten zu Verfügung.

In Tabelle 1 sind textilphysikalische Merkmale ausgewählter Spinnfasern angeführt, die in etwa dem Mittelwert der untersuchten unterschiedlichen Typen entsprechen

Tabelle 1: Vergleich von Fasereigenschaften

	Dimension	NMMO-T		NMMO-L	NMMO-TI		Polynosic T	Modal L	VIF S
Reißkraft	cN	6,36	6,69	6,18	5,47	6,20	6,51	5,58	3,15
Dehnung, kond.	%	14	16	16	11	11	12	15	18
Dehnung, naß	%	14	19	17	12	12	13	15	21
Fbz. Reißkraft	cN/tex	38,7	42,1	37,0	34,6	44,6	39,2	34,2	22,8
Fbz. Naßreißkraft	cN/tex	30,2	32,5	28,2	28,8	36,8	28,4	19,8	12,9
Fbz. Schlingenreißkraft	cN/tex	18,1	14,0	15,9	7,0	14,9	5,4	6,8	6,4
Naßreißkraftverhältnis	%	78	77	76,2	83,2	82,5	72,4	57,8	56,6
Schlingenreißkraftverh.	%	46,8	33,2	43	20,2	33,4	13,7	19,9	28
Naßmodul	cN/tex	263	255	189	237	289	230	110	47

zu gehen. Beim Fehlen einer plastischen Deformation sind Inhomogenitäten für den Bruch verantwortlich. Der spröde Bruch ist darüber hinaus von Temperatur- und Deformationsgeschwindigkeit abhängig. Man deutet den Übergang von zähem zu sprödem Bruchverhalten mit dem Einfrieren der mikro-Brownschen Bewegung.

Aus der textilphysikalischen Prüfung ist der sogenannte „Quersprödigkeitswinkel“ bekannt. Er entspricht dem Steigungswinkel der Schraubenlinie auf dem Faser-Zylinder-Mantel bei zum Bruch führender Torsion. Man nimmt an, daß bei dieser Beanspruchung zwischenmolekulare Wechselwirkungen gestört werden können, so daß es beim Bruch zum Aufspießen der Faser kommt (11). Orientierende Untersuchungen verschiedener Cellulosespinnfasern nach diesem Verfahren ließen jedoch keine signifikanten Unterschiede erkennen.

Ob die mit dem Begriff „Sprödigkeit, Spröbruch-Verhalten bzw. Quersprödigkeit“ verbundenen Erkenntnisse und Er-

3. Meßverfahren

3.1. Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Für die Untersuchungen wurde ein Zugprüf-Gerät Fafegraph M der Fa. Textechno eingesetzt und die Bedingungen nach DIN 53816 eingehalten.

3.2. Naßscheuerung

Als Beanspruchungsprinzip für die Naßscheuerung wurde von einer rotierenden Welle mit Umschlingungsreibung ausgegangen. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß eine der Praxis entsprechende Fibrillierung nur durch eine Naßscheuerung der Viskosefasern gegen eine mit Viskosefilamentgarnewebe bespannte Scheuerwelle zu erreichen ist. Diese Überlegungen führten zum Bau eines Laborprüfgerätes. Entwicklung, methodische Grundlagen und einige Ergebnisse wurden bereits zu einem früheren Zeitpunkt beschrieben (12). Auf theoretische Vorstellungen zur Beanspruchung bei diesem Verfahren wird bei der Besprechung der Ergebnisse eingegangen.

4. Ergebnisse

4.1. Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Neben Trocken-, Naß-, Schlingen- und Knotenfestigkeit ist ein häufig benutztes Merkmal zur Charakterisierung von Viskose-spinnfasern der neuen Generation der Naß-Modul. So sind Zusammenhänge zwischen dem Naß-Modul und den Strukturmerkmalen Orientierung und Kristalllänge (13) sowie bestimmten Gebrauchseigenschaften wie beispielsweise der Maßänderung der Flächengebilde (14) nachgewiesen worden. Der Naßmodul ist definiert als die feinheitenbezogene Kraft bei einer Dehnung von 5 % bezogen auf eine Dehnung von 100 % (15).

Es ist einleuchtend, daß der Naßmodul die Information, die das Spannungs-Dehnungs-Diagramm bietet, nicht völlig widerspiegelt, worauf wir bereits in einer vorangegangenen Arbeit (15) hingewiesen haben.

Neben der Auswertung des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes ist insbesondere die erste Ableitung der Spannung nach der Dehnung für eine weitergehende Betrachtung interessant. Hierin sind die Veränderungen in Abhängigkeit von der Deformation deutlicher erkennbar.

Bild 1 enthält die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Cellulosechemiespinnfasern im konditionierten Zustand und Bild 2 die dazugehörigen ersten Ableitungen.

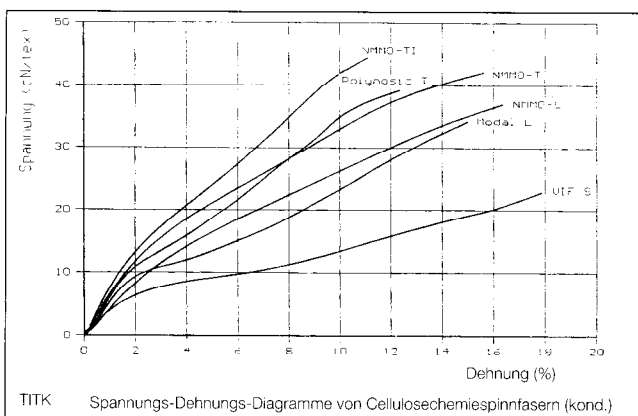


Bild 1

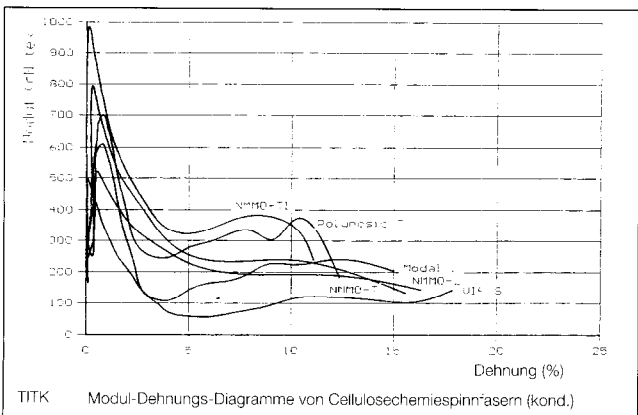


Bild 2

Man kann aus den Diagrammen deutlich die zwei bekannten Bereiche

- Anstieg der Spannung und des Moduls bis etwa 1 % Dehnung und danach
- geringer Anstieg der Spannung und Abfall des Moduls bis zu einem Minimum mit folgendem Wechsel zwischen geringfügigem Anstieg und Abfall bis zum Bruch erkennen.

Es wird angenommen, daß im ersten Bereich bis etwa 1 % Dehnung die Fibrillen und Molekülstruktur ohne Zerreißen der Wasserstoffbindungen zwischen den Fibrillen gedehnt werden. Ab etwa 1 % Dehnung setzt ein zusätzlicher Prozeß, das Zerreißen der Wasserstoffbindungen, ein (16). Das Maximum des Moduls und der erneute Anstieg nach Durchlaufen des Minimums in der ersten Ableitung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme korreliert mit der Orientierung in den kristallinen Bereichen (Bild 3).

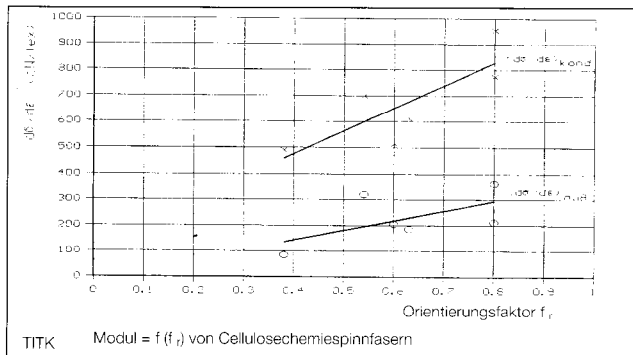


Bild 3

Abgesehen von dieser zunehmenden Erhöhung der Spannung und des Moduls in Abhängigkeit von der Orientierung (VI-Modal-Polynosic-NMMO) und einer abnehmenden Dehnung lassen sich u.E. keine weitergehenden Schlußfolgerungen im Hinblick auf die Struktur der NMMO-Spinnfasern aus diesen Diagrammen ziehen.

Wesentlich interessanter erscheinen uns die Spannungs-Dehnungs-Diagramme (Bild 4) und deren erste Ableitung (Bild 5) im nassen Zustand. Bedingt durch den Einfluß der Feuchte sind die Widerstände bei Zugbeanspruchung im nassen Zustand wesentlich geringer, damit ist der Kurvenverlauf der Spannungs-Dehnungs-Diagramme bereits im Anfangsbereich ziemlich flach. Bei der Differenzierung der im nassen Zustand aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme ergibt sich gegenüber denen im konditionierten Zustand (Bild 2) ein wesentlich anderer Verlauf (Bild 5).

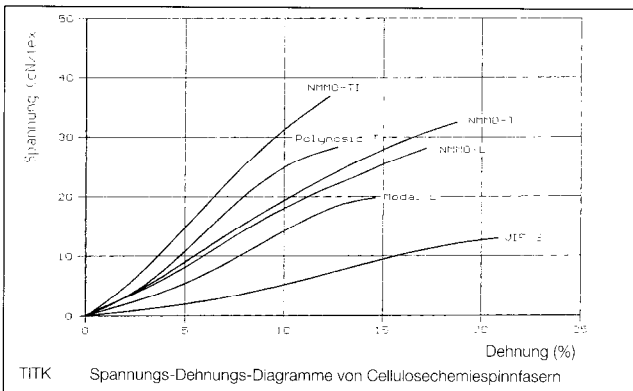


Bild 4

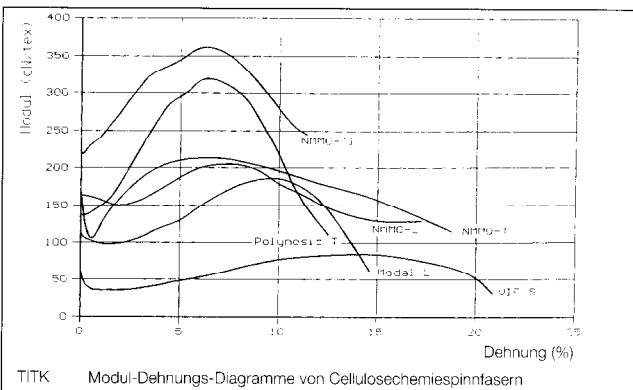


Bild 5

Einmal sind die Modulwerte $d\sigma / d\epsilon$ niedriger, es verschwindet das Maximum der Kurve im Anfangsbereich der Dehnung, die Kurve zeigt nach einem Minimum im Anfangsbereich einen monoton steigenden Verlauf bis zu einem Maximum mit anschließendem Modulabfall.

Die Kurven für die einzelnen Cellulosechemiespinnfasern unterscheiden sich in Abhängigkeit von den strukturellen Unterschieden insbesondere in der Lage und Höhe des Modulmaximums. Die Modulwerte der Polynosics können dabei im Bereich der NMMO-Fasergruppe liegen. Tabelle 2 enthält einige charakteristische Kennwerte dieser Kurven für die unterschiedlichen Cellulosechemiespinnfasern.

Tabelle 2 - Charakteristische Kennwerte der $\sigma' - \epsilon$ Kurven

Faserstofftyp	$\left(\frac{d\sigma}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=2,5\%}$	$\left(\frac{d\sigma}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=5\%}$	$\left(\frac{d\sigma}{d\epsilon}\right)_{\max}$	$\epsilon_{\sigma' \max}$
	cN / tex	cN / tex	cN / tex	%
NMMO-T	172	210	213	6,5
NMMO-TI	290	345	361	6,5
NMMO-L	153	186	205	7,5
Polynosic T	207	295	319	6,5
Modal L	104	130	186	10
VIF S	37	48	84	15

Es ist anzunehmen, daß bei der Prüfung im nassen Zustand das Wasserstoffbrückennetz in den weniger geordneten Bereichen bereits weitgehend gespalten ist und soweit zugänglich auch in den interfibrillären Bereichen eine Lösung begonnen hat. Die Modulhöhe im Maximum ($d\sigma/d\epsilon$)_{max}, naß korreliert wiederum mit der Orientierung in den kristallinen Bereichen (Bild 3). Einen Zusammenhang zum Kristallitanteil und damit letztlich auch zum Anteil der weniger geordneten Bereiche und der möglichen Ausrichtung in diesen Gebieten läßt die Lage des Modulmaximums $\epsilon_{\sigma' \max}$ erkennen (Bild 6).

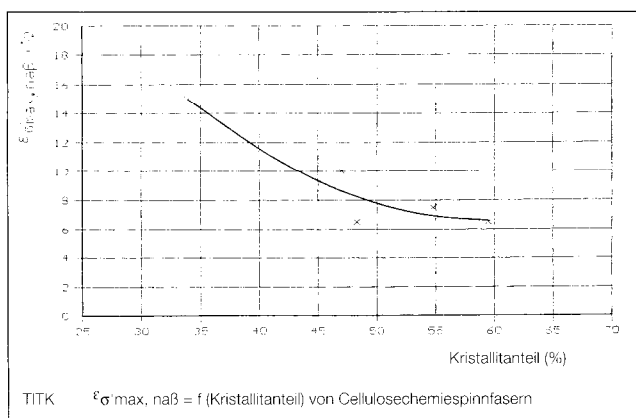


Bild 6

4.2. Naß-Scheuer-Verhalten

Das Beanspruchungsprinzip der Fasernaßscheuerung ist in Bild 7 angeführt. Durch den zwischen der Faser und der Scheuerwelle wirksamen Reibungskoeffizienten μ entsteht an der Einspannstelle der Faser eine Kraft F' . Bei der wirkenden Drehrichtung der Scheuerwelle gilt nach dem Seilreibungsgesetz $F = F' \cdot e^{\mu \alpha}$ und für den gesamten Umschlingungswinkel α_0 $F_0 = F' \cdot e^{\mu \alpha_0}$. Die größte Beanspruchung senkrecht zur Faser tritt im Punkt b mit $F_0 / R \cdot e^{\mu \alpha_0}$ auf.

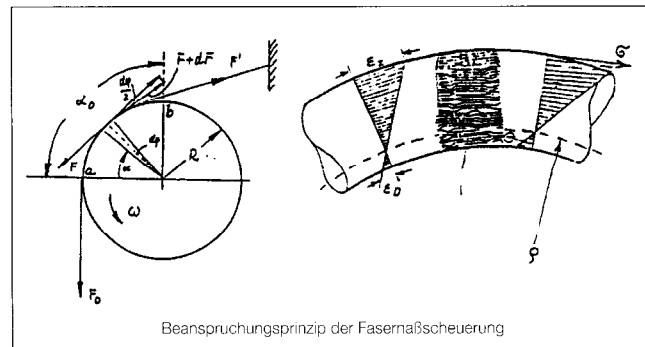


Bild 7

Bedingt durch die einwirkenden Kräfte bildet sich in der Faser ein Verformungs- und Spannungsprofil aus. Voraussetzung ist die Annahme, daß die Querschnitte eben bleiben und senkrecht zur Faserachse. Eine detaillierte Berechnung der Lage der neutralen Faser setzt eine exakte Kenntnis des Spannungs-Dehnungs-Verlaufes im Zug/Druckbereich für die untersuchten Materialien voraus. Diese liegt nicht vor. Aus Analogiebetrachtungen ist aber bekannt, daß die Zugwiderstände die Druckwiderstände bei Fasern übersteigen. Diese Tatsache sowie die Überlagerung der Biegung durch eine Zugkraft bei der Beanspruchung nach Bild 7 läßt die Verschiebung der neutralen Faser in Richtung der Scheuerwelle erwarten. Setzt man nun durch die Einwirkung der Feuchte eine Sprengung des Wasserstoffbrückennetzes voraus, so wird es bei dem angedeuteten Beanspruchungsprofil zu einer Scherbeanspruchung längs der Faserachse zwischen den Strukturelementen und damit zur Fibrillierung kommen.

Diese Vorstellungen wurden durch die Scheuerversuche bestätigt. Für alle untersuchten cellulosischen Chemiefasern und -filamente wurde immer eine Fibrillierung und kein eigentlicher Substanzabrieb beobachtet. Dabei bildet für die Fibrillierung eine wesentliche Voraussetzung die Einwirkung der Feuchte, Scheuerversuche im trockenen Zustand ergaben trotz gleichem Beanspruchungsprofil keine Fibrillierung.

In den Bildern 8 und 9 sind für die beiden extremen Fälle der Fibrillierung, d.h. für die der NMMO-Fasern und der Modalfasern das ermittelte Eigenschaftsbild dargestellt. Alle weiteren untersuchten cellulosischen Chemiefasern ordnen sich im Erscheinungsbild der Fibrillierung zwischen diesen beiden Extrema ein.

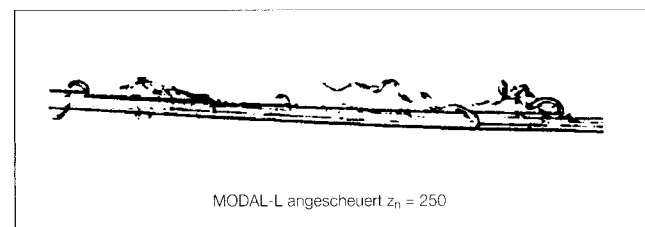


Bild 8

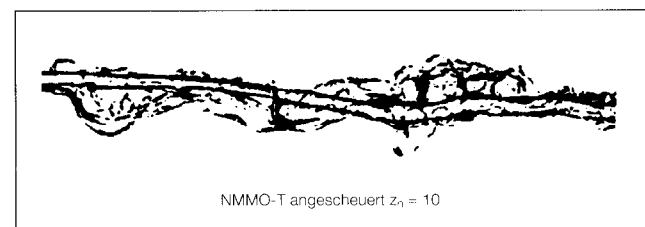


Bild 9

Die Fibrillierung bzw. Scheueranzahl ist selbstverständlich eine Funktion der Vorspannmasse, des Umschlingungswinkels, der Drehzahl und der Konstruktion des Gewebeschlauches der Scheuerwelle. Sie ist außerdem abhängig von der Feinheit des Prüflings. Hierüber ist bereits berichtet worden (12). Bei den Untersuchungen wurde bereits berichtet worden (12). Bei den Untersuchungen wurde bereits berichtet worden (12). Bei den Untersuchungen wurde bereits berichtet worden (12).

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Naßscheuerung ausgewählter Spinnfasern, die wiederum i.e. dem Mittelwert der untersuchten unterschiedlichen Typen entsprechen.

Tabelle 3 - Scheueranzahl ausgewählter Cellulosechemiespinnfasern

Spinnfasertyp	z _n Anzahl	± q z _n x) Anzahl
NMMO-L	40	3
NMMO-T	30	3
NMMO-TI	24	2
Polynosic T	82	11
Modal L	1426	106
VIF S	488	54

x) Vertrauensbereich für s = 95 %

Aus der Tabelle 3 ist sichtbar, daß die Scheuerbeständigkeit der aus Celluloselösungen ersponnenen Fasern (NMMO) noch wesentlich unter der der Polynosic-Fasern liegt, wie auch bereits in der Literatur angedeutet (7).

Die durch das Naßscheuerverfahren ermittelte Rangfolge NMMO-Polynosic-Viskose-Modal entspricht u.E. dem praktischen Verhalten hinsichtlich der Fibrillierung cellulosischer Chemiespinnfasern. Sie korreliert für die Spinnfasern Polynosic-Viskose-Modal mit den Ergebnissen von Verschleiß- (12) und Scheuerversuchen (20). Da der Zusammenhang Naßscheuerwert zu Schadenswert nach praktischer Beanspruchung (Tragversuch) nicht mit einer linearen sondern mit einer e-Funktion beschrieben werden kann (12), ist auch der nichtlineare Anstieg der Naßscheueranzahl mit abnehmender Fibrillierung erklärbar.

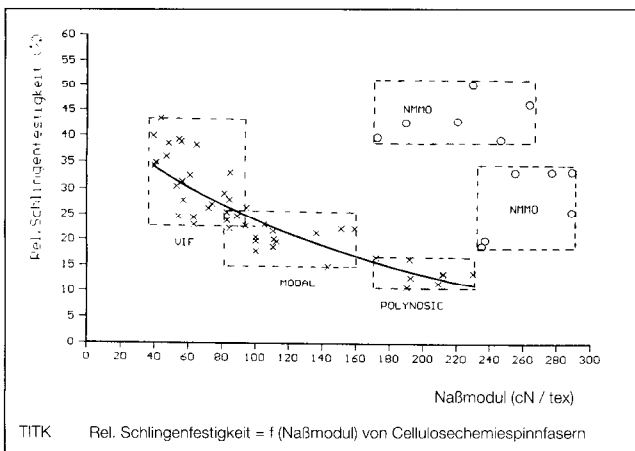


Bild 10

Nicht einordenbar in dieses Schema sind offenbar die nach alternativer Technologie hergestellten cellulosischen Chemiespinnfasern. Der Zusammenhang $F_s/F_k = f(MN)$ erscheint hier fragwürdig.

Versucht man nun den vermuteten Zusammenhang zwischen der relativen Schlingenfestigkeit und der Scheuerbeständigkeit am Beispiel der Naßscheuerung zunächst bei den Faserstoffen Polynosic, Modal und Viskose nachzuweisen, so gelingt dies nicht (Bild 11). Betrachtet man nur die Faserstoffe Polynosic und Modal, so mag dieses zutreffen. Bezieht man jedoch die klassische Viskose mit ein, so ergibt sich die Rangfolge Polynosic - Viskose - Modal und die Korrelation zur relativen Schlingenfestigkeit ist nicht gegeben. Bei den nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern haben wir keinen Zusammenhang zwischen relativer Schlingenfestigkeit und Naßscheuerung erkannt.

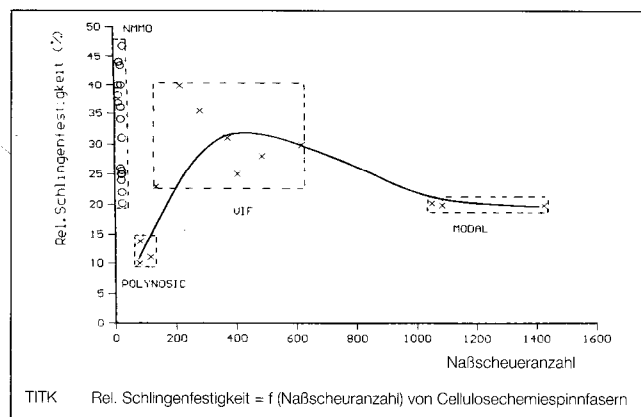


Bild 11

Ein Zusammenhang wird auch nicht sichtbar, wenn nur die Faserstoffe NMMO - Polynosic - Modal betrachtet werden. Vergleicht man die beim Zug- bzw. Schlingenzugversuch wirkende Beanspruchung mit der bei der Naßscheuerung, so erscheint ein Zusammenhang zwischen diesen Merkmalen auch nicht zwingend.

Die relative Schlingenfestigkeit als ein Merkmal für die „Fibrillierung“ cellulosischer Chemiespinnfasern bzw. -filamente heranzuziehen kann nach den vorliegenden Untersuchungen nicht gefolgt werden. Ergebnisse, die auf der Basis der relativen Schlingenfestigkeit eine geringere „Sprödigkeit“ der nach dem Aminoxidverfahren ersponnenen Cellulosespinnfasern voraussagen (17), müssen daher zumindest mit Skepsis betrachtet werden. Herzog (18) wies bereits 1968 darauf hin, daß das Schlingenreißkraftverhältnis durchaus kein Merkmal für die „Sprödigkeit“ sein muß.

Der Versuch, andere bekannte Merkmale der textilphysikalischen Prüfung bzw. deren Kombination in Zusammenhang mit der Naßscheuerung zu bringen, scheiterten.

Lenz u.a. (7) kommen bei ihren Untersuchungen zum Strukturzustand von cellulosischen Chemiefasern zu den Schlußfolgerungen

- bei dem alternativen Verfahren kristallisiert die Cellulose unter Ausbildung relativ langer Kristallite und Elementarfibrillen, die zu einem größeren Teil isoliert vorliegen,
- bei dem klassischen Verfahren kristallisiert die Cellulose unter Bildung kürzerer Kristallite zu Elementarfibrillen, die in höherem Maße zu Clustern aggregiert sind.

Wird in dieser Anordnung der Elementarfibrillen die Ursache für die Fibrillenneigung gesehen, so müßte die Clustererkennung (8) einen Zusammenhang mit der Naßscheuerung erkennen lassen. Bild 12 zeigt den hierzu ermittelten Zusammenhang, der diese Vorstellung bestätigt.

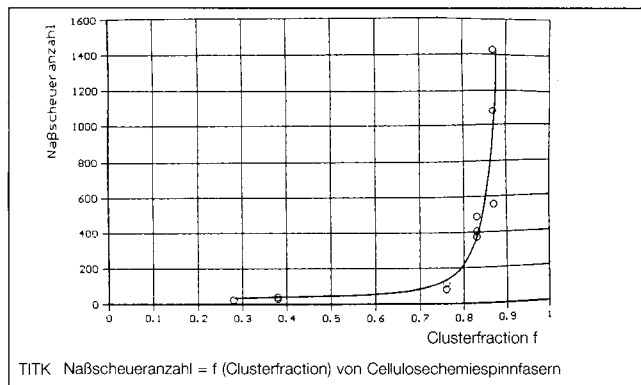


Bild 12

5. Zur Beeinflussung des Naßscheuerverhaltens aus textiler Sicht

Die vorangegangenen Ausführungen zeigen, daß es einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Cellulosefasern und deren Fibrillierbarkeit gibt. Selbstverständlich wird die Faserstruktur primär durch die Vorgänge bei der Celluloselösung, der Spinn Technologie und der Nachbehandlung festgelegt. Interessant ist jedoch auch, inwieweit Einflüsse an der fertigen Spinnfaser deren „Fibrillierneigung“ beeinflussen. Insbesondere wurden - im Sinne von Vorversuchen - quellend wirkende Medien, die Wasserstoffbrücken teilweise zu lösen vermögen, und hydrophobierend wirkende Substanzen betrachtet.

5.1. Einfluß von Wasser

Das naheliegendste Quellmittel einer lösungsgespinnenen Cellulosefaser ist das Lösungsmittel N-Methylmorpholin-N-oxid. Die Auswirkung einer kurzzeitigen Behandlung (30 s, 80°C) auf die Naßscheueranzahl zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4 - Naßscheuerverhalten zn einer Cellulosechemiespinnfaser (NMMO-T) nach Behandlung in NMMO-Wasser-Gemischen

Verhältnis NMMO-Monohydrat/H ₂ O	unbehandelt	100 : 0	70 : 30	50 : 50	0 : 100
		Naßscheueranzahl z _n	30	34	38
± q _{zn}	3	5	3	3	3

Die Steigerung der Naßscheueranzahl kann als eine Umgruppierung der Strukturelemente infolge der Quellung gedeutet werden. Überraschend war die Erhöhung der Scheuerbeständigkeit durch die Einwirkung von reinem Wasser. Eine gründlichere Untersuchung dieses Phänomens ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 - Naßscheuerverhalten zn einer Cellulosechemiespinnfaser (NMMO-T) nach Wasserbehandlung

Behandlungstemperatur	Behandlungsdauer	Naßscheueranzahl ± q _{zn}	
		z _n	± q _{zn}
20°C	5 min	48	5
50°C	5 min	44	4
80°C	5 min	42	4
100°C	5 min	44	5
100°C	10 s	44	5
100°C	30 s	38	2
100°C	1 min	38	2
100°C	10 min	40	3
unbehandelt		30	3

Zwar ist eine klare Abhängigkeit zwischen Behandlungstemperatur, Behandlungszeit und Naßscheueranzahl nicht zu erkennen, erstaunlich bleibt jedoch der Zuwachs der Naßscheueranzahl durch die wäßrige Quellung. Die Unterschiede zur unbehandelten Spinnfaser müssen als statistisch gesichert betrachtet werden. Abschließend wurde untersucht, inwieweit mehrere Wasserbehandlungen (5 min bei 100°C, Trocknung 1 h bei 80°C) und ein Modellwaschmittel die Naßscheueranzahl verändern (Tabelle 6).

Tabelle 6 - Naßscheuerverhalten zn einer Cellulosechemiespinnfaser (NMMO-T) nach Wasserbehandlung unter Einsatz eines Modellwaschmittels

Zusatz zu Behandlungsflotte	Zahl der Behandlungen	Naßscheueranzahl ± q _{zn}	
		z _n	± q _{zn}
ohne	1	40	3
ohne	3	46	3
ohne	5	48	4
0,3 g/l nichtionischer Tenside	1	40	3
0,3 g/l nichtionischer Tenside	3	46	3
0,5 g/l Natriumcarbonat	5	40	3
unbehandelt		30	3

Von den Schwankungen abgesehen, bleibt das Niveau der Naßscheueranzahl auch nach mehreren Wäschen - mit und ohne Zusatz - gegenüber dem Ausgangsniveau erhöht. Es ist anzunehmen, daß die erste Quellung im Wasser eine Umordnung struktureller Einheiten in eine stabile Lage bewirkt, und daß diese - sicher nur geringfügig - modifizierte Struktur dann einen höheren Widerstand gegenüber der Scherbeanspruchung bei der Naßscheuerung bewirkt.

5.2. Einfluß Laborhochveredlungsbehandlung

Aus der Praxis der Hochveredlung ist bekannt, daß die Eigenschaften cellulosischer Chemiespinnfasern im nassen Zustand

- durch Einlagerung von Festkörpern in die zugänglichen Bereiche und
- durch die Quervernetzung der Cellulosemoleküle über deren OH-Gruppen

beeinflusst werden können. Während bei der Einlagerung von Festkörpern der Zutritt von Wasser als Quellmittel in die zugänglichen Bereiche reduziert wird, ist bei der Quervernetzung die Verschiebung der Kettenmoleküle eingeschränkt.

Es lag daher nahe, den Einfluß derartiger Behandlungen auf das Naßscheuerverhalten zu untersuchen. Tabelle 7 enthält Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 7 - Naßscheueranzahl zn ausgewählter nachbehandelter Cellulosechemiespinnfasern

Faserstofftyp	unbehandelt	Nachbehandlung								
		Formaldehyd		Harnstoffderivat L		Harnstoffderivat K		Paraffin-emulsion		
		z _n	± q _{zn}	z _n	± q _{zn}	z _n	± q _{zn}	z _n	± q _{zn}	
NMMO-T	30	3	34	2	42	4	38	2	38	4
NMMO-TI	24	2	26	2	26	2	30	4	28	1
Polynosic T	82	11	138	18	-	-	-	-	-	-
Modal L	1426	106	5704	2561	-	-	-	-	-	-
VIF S	488	54	2414	900	550	103	412	45	452	41

Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen, daß ein Einfluß der Nachbehandlung auf das Naßscheuerverhalten vorhanden ist, der in seiner Wirkung aber in der Reihenfolge Viskose - Modal - Polynosic - NMMO abnimmt. Offenbar verringert sich in der angegebenen Reihenfolge möglicherweise auch der Anteil der Zugänglichkeit zu den lateralen Haftpunkten, die letztlich für die Vernetzungswirkung verantwortlich sind. Vernetzungswirkung und Naßfestigkeit müßten daher ebenfalls miteinander korrelieren, da letztere u.a. ebenfalls von den lateralen Haftpunkten beeinflusst wird. Bildet man den Quotienten zwischen der Naßscheueranzahl der nachbehandelten Faser zu der unbehandelten als Kennwert für die Vernetzungswirkung und setzt diesen mit der Naßfestigkeit in Beziehung, so ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,99$.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß damit die Wirkung einer Nachbehandlung begrenzt bleiben wird, da für die notwendige Reaktion bei der nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellten Faser möglicherweise nicht genügend reaktive Gruppen, infolge der eingeschränkten Zugänglichkeit durch die hohe Orientierung in den kristallinen und amorphen Bereichen, zur Verfügung stehen.

In Abschnitt 5.1. wurde gezeigt, daß bereits eine Behandlung in wässriger Flotte eine deutliche Steigerung der Naßscheueranzahl verursacht. Interessant war die Wirkung einer anschließenden Vernetzung (Tabelle 8).

Tabelle 8 - Naßscheuerverhalten zn einer Cellulosechemiespinnfaser (NMMO-T) nach kombinierter Wasser- und Harzbehandlung

Vorbehandlung	ohne Harzbehandlung $\pm q_{zn}$		Harnstoffderivat L $\pm q_{zn}$	
	Z_n		Z_n	
unbehandelt	-	30 + 3		
5 Wäschen, 100°C 5 min ohne Zusatz	48	4	52	7
5 Wäschen, 100°C 5 min	40	3	56	7

Neben den geschilderten Möglichkeiten der Beeinflussung des Naßscheuerverhaltens wurde weiterhin die Wirkung einer Flüssigammoniak-Behandlung untersucht. Bekannt ist, daß sich eine Behandlung der Cellulosefasern in flüssigem Ammoniak neben der Spaltung der Wasserstoffbrücken zwischen den Fibrillen auch auf die Ordnungszustände in den Fibrillen und Kristalliten auswirkt. Ohne näher auf die bisherigen Kenntnisse zu dieser Art der Behandlung einzugehen, es wird hier auf die Literatur (18) verwiesen, werden durch die intrafibrilläre und intrakristalline Quellung Cellulosefasern mit deutlich veränderter übermolekularer Struktur und Morphologie erzielt.

Tabelle 9 - Naßscheuerverhalten zu ausgewählter Cellulosechemiespinnfasern nach Flüssigammoniak-Behandlung

Faserstofftyp	unbehandelt	Flüssigammoniak-Behandlung								
				Formaldehyd		Harnstoffderivat L		Harnstoffderivat K		
		Z_n	$\pm q_{zn}$	Z_n	$\pm q_{zn}$	Z_n	$\pm q_{zn}$	Z_n	$\pm q_{zn}$	
NMMO-T	30	3	42	4	56	6	52	6	56	6
Modal L	1426	106	3506	757	58390	16396	-	-	-	-
VIF S	488	54	1430	601	-	-	-	-	-	-

Tabelle 9 enthält einige Ergebnisse der Flüssigammoniak-Behandlung. Vergleicht man die Naßscheuerbeständigkeit der Faserstoffe nach reiner Flüssigammoniak-Behandlung mit denen einer Hochveredlungsnachbehandlung in Tabelle 7 ist zu erkennen, daß bereits allein die Flüssigammoniak-Behandlung den gleichen Effekt ergibt. Wird an die Flüssigammoniak-Behandlung eine zusätzliche Hochveredlung angeschlossen, tritt eine weitere Verbesserung des Naßscheuerverhaltens ein, die im Ergebnis mit der, der Wasser- und Harzbehandlung vergleichbar ist (Tabelle 8). Aber auch bei dieser Art der Behandlung ist erkennbar, daß der Einfluß für die einzelnen Cellulosechemiespinnfasern differenziert ist. Dabei werden für die NMMO-Faser die Werte der unteren Grenze der Naßscheuerbeständigkeit der Polynosics erreicht. Beachtenswert ist, daß diese Effekte der Verbesserung des Naßscheuerverhaltens keine signifikante Änderung der übrigen textilphysikalischen Kennwerte der Faser nach sich zieht.

Die dargestellten Ergebnisse der Beeinflussung der Naßscheueranzahl von nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellten Cellulosespinnfasern erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. In ersten Versuchen sollte geprüft werden, inwieweit sich die Fibrillierung durch Veredlungsbehandlungen an der Faser verändert und über die vorgestellte Methode nachweisen läßt. Eine Aussage über das Veredlungsverhalten der aus dieser Faser hergestellten Flächen sowie der Zusammenhang zu den vorgestellten Laborergebnissen bedarf weiterer Untersuchungen.

6. Zusammenfassung

Vergleichend wurden ausgewählte textilphysikalische Eigenschaften von Cellulosechemiespinnfasern unterschiedlicher Faserbildungsmechanismen untersucht. Schwerpunkt bildete die Charakterisierung der Fibrillierneigung dieser Faserstoffe bei Naßbehandlung.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten, aber insbesondere dessen erste Ableitung im konditionierten und nassen Zustand, unterscheidet sich maßgeblich. Die aus den Diagrammen ableitbaren Kennwerte können sinnvoll die Ergebnisse der Untersuchung des Ordnungszustandes unterstützen. Ableitungen hinsichtlich der Fibrillierneigung oder Charakterisierung derselben erscheinen nicht möglich. Auch die allgemeine Erfahrung, daß die Schlingenfestigkeit ein Maß für die Scheuerbeständigkeit sei, trifft für die Fibrillierneigung durch Naßscheuerung zumindest nicht lückenlos für die Faser aus Cellulosederivaten gelöst in Natronlauge zu. Für die Fasern aus Lösungen von Cellulose in organischen Lösungsmitteln ist der Zusammenhang Schlingenfestigkeit : Fibrillierneigung ohnehin nicht relevant.

Zur Charakterisierung des Fibrillierungsverhaltens wurde eine Labormethode vorgestellt, bei der in Verbindung mit der Einwirkung von Feuchte eine Scherbeanspruchung durch Scheuerung für die Strukturelemente der Faser wirksam wird. Mit der Methode kann die Relation der Fibrillierneigung zwischen den unterschiedlichen Cellulosechemiespinnfasern dargestellt werden.

Der Zusammenhang dieser Werte mit dem praktischen Gebrauchsverhalten wird untersucht. Aus Analogiebetrachtungen zum Gebrauchsverhalten von Polynosic-Spinnfasern erscheinen für nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellten Spinnfasern Naßscheuerwerte oberhalb der der Polynosics zweckmäßig.

Eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der Naßscheuerung und anderen bekannten textilphysikalischen Kennwerten bzw. deren Ableitung und Kombinationen gelang nicht. Folgt man dem Schluß von Lenz u.a. (7), daß die Elementarfibrillen der Fasern aus Lösungen der Cellulose in organischen Lö-

sungsmitteln weniger zu Clustern aggregiert sind als die der Fasern aus Cellulosederivaten gelöst in Natronlauge und vergleicht die zur Charakterisierung dieses Ordnungszustandes herangezogene Clusterfraktion (8), mit der Naßscheuerung, ergibt sich eine erstaunlich gute Korrelation. Dieser Zusammenhang erscheint uns als ein Hinweis für die Ursache der Fibrillierneigung, deutet aber auch die Möglichkeit ihrer Beeinflussung.

Erste Versuche zur Beeinflussung des Naßscheuerverhaltens aus textiler Sicht durch Hochveredlung lassen einen Einfluß erkennen. Dieser Einfluß ist für die einzelnen Cellulosespinnfasern differenziert und abhängig vom Ordnungszustand der Struktur.

7. Literatur

1. Davis S.: Neue Lösemittel-Cellulosefaser Tencel; Chemiefasern/Textilindustrie 39/91, April 1989, S. 347-348
2. Cole D.J., Woodings G.R.: Tencel-Fasern in Vliesstoffen; Chemiefasern/Textilindustrie 40/92, Juli/August 1990, S. 742-745
3. Cole D.J., Jones A.: Solvent-spun fibre - a new member of the cellulose fibre family; Lenzinger Berichte (1990) 69, S. 73-77
4. Firgo H.: Lyocell-Fasern und ihre künftigen Möglichkeiten; 30. Int. Chemiefasertagung 12.-14.6.1991
5. o.V.: Neue Lyocell-Cellulosefaser Tencel; Chemiefasern/Textilindustrie 43/95, Januar/Februar 1993, S. 25-26
6. Böhlinger H.: Textile Gebrauchswertprüfung; Berlin: Akademie-Verlag 1955
7. Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.: Vergleichende Untersuchungen zur Faserbildung aus Lösungen von Cellulose in organischen Lösungsmitteln und Cellulosederivaten in Natronlauge; Das Papier 42 (1988) 12, S. 683-689
8. Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.: The Fibrillar Structure of Cellulosic Man-Made Fibres Spun from Different Solvent Systems; J. of Applied Polymer Science, Vol. 35 (1988) S. 1987-2000
9. Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.: Comparative characterization of solvent spun cellulose and high wet modulus viscose fibres by their long periods; Acta Polymerica 43 (1992) S. 307-312
10. Becker W.: Vorstellungen und Problematik des spröden Bruchverhaltens; Faserforschung und Textiltechnik 17 (1966) 1, S. 14-18
11. Falkai B.V.: Synthesefasern, Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung; Dearfield Beach, Florida, Basel, Verlag Chemie, Weinheim 1981
12. Stöver H.: Zur Fasernaßscheuerung von Viskosefasern; Faserforschung und Textiltechnik 19 (1968) 10, S. 447-452
13. Krässig H.: Entwicklungsrichtungen in der Zellulose regeneratfaserindustrie; Textilveredlung 17 (1982) 8, S. 333-343
14. Puchegger F.: Untersuchungen zur Maßhaltigkeit von Geweben aus Modalfasern; Lenzinger Berichte 53 (1983) 55, S. 32-37
15. Mieck K.P., Langner H.: Der Naßmodul von Viskosemodalfasern, Bedeutung, Möglichkeiten und Erfahrungen bei der Prüfung; Textiltechnik 37 (1987) 3, S. 132-137
16. Northolt M.G., de Vries H.: Tensile Deformation of Regenerated and Native Cellulose Fibres; Die Angewandte Makromolekulare Chemie (1985) 183-203 (Nr. 2/48)
17. Hanthal H.G.: Fraunhofer-Einrichtung für Angewandte Polymerforschung in Teltow-Seehof; Nachr. Chem. Techn. Lab. 41 (1993) 4, S. 434-439
18. Herzog W.: Die „Sprödigkeit“ textiler Faserstoffe; Lenzinger Berichte 25 (1968) Mai, S. 42-51
19. Bredereck K.: Grundlagen und Anwendung der Flüssiggammoniak-Behandlung von Zellulosefasern; Textilveredlung 20 (1985) 1, S. 12-19
20. Ernst A.: Die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten von Modalfasern; Lenzinger Berichte 52 (1982) 13

FIBRILLATION OF CELLULOSIC MATERIALS - CAN PREVIOUS LITERATURE OFFER A SOLUTION?

Harald Nemeč, Lenzing AG

A literature search showed that fibrillation is not as unknown with cellulosic fibres as may be assumed. Especially with polynosic fibres, having a structure more like Lyocellfibres than any other cellulosic fiber, this property was known, was investigated and solutions to avoid fibrillation were offered.

Eine Literaturzusammenstellung zeigte, daß die Fibrillation bei cellulosischen Fasern nicht so unbekannt ist, wie man meinen könnte. Vor allem bei polynosischen Fasern, deren Struktur der Struktur von Lyocellfasern am ähnlichsten ist, kennt man dieses Problem, hat es untersucht und Lösungen zur Vermeidung von Fibrillation angeboten.

In the discussions about „new“ properties of the cellulosic fibres of the „Lyocell“ type there is one keyword which most frequently appears: fibrillation. It is well known that fibres spun from a cellulose - N-oxide - water - solution have a strong tendency to fibrillation, which may be advantageous for some applications, like textiles with specific surface effects, but is certainly undesired for textiles with good wash and wear properties, etc and especially in the processing from fibre to fabric. Fibrillation, for the purposes of this article, is to be understood as the peeling away of fibrils of the fibre surface by applying mechanical stress to fibres which are swollen in water¹. Although some proposals to reduce the tendency to fibrillation have recently been published², there does not seem to be high confidence in these efforts, since the only large-scale producer of Lyocell fibres to date has announced, that one of the main applications of her fibre will be in the nonwovens sector³.

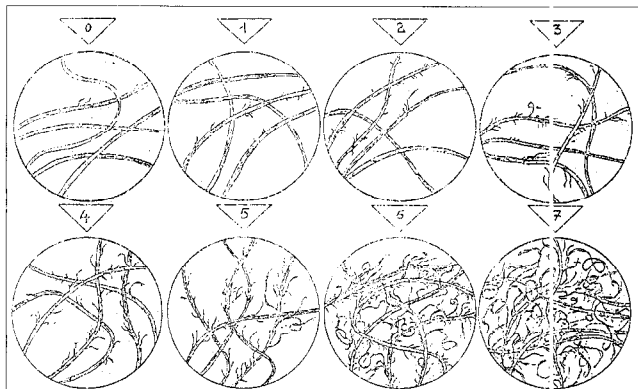


Fig. 1: Fibrillation of Cellulosic fibres: Polynosic fibres (Lit.: 23)

Therefore it seems to be interesting for the understanding and improving the tendency to fibrillation of the cellulosic Lyocell fibre to look into previously published work on the fibrillar structure, the fibrillation behaviour and means to cope with fibrillation of cellulosic fibres so far available, including natural fibres such as cotton and man-made fibres such as standard viscose, modal and polynosic fibres. The influence of various crosslinking agents on the fibrillation behaviour of cellulosic fibres was of special interest hereby. It will be understood, that this review can only represent few examples of the vast amount of efforts spent on investigating the morphological structure of cellulosic fibres and the treatment of cellulosic fibres with crosslinking agents.

I. The fibrillar structure and other possible reasons for the fibrillation of cellulosic fibres

A lot of work about the fibrillar structure of both cotton and regenerated fibres was done in the 1960's. There are two good reasons, why the existence of fibrils resp. microfibrils in cellu-

losic fibres became of interest just during these years: First, this period marked a climax in the efforts of finishing textiles to reach better crease-proof or wash-and-wear properties of textiles. This climax resulted on the one hand from the availability of synthetic fibre fabrics, which could be washed, dried and worn without ironing. On the other hand, since important textile agents like 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethylenurea (DMDHEU)⁴ or the groups of the vinyl-sulfone-derivatives, starting with the introduction of divinylsulfone in 1950⁵, were available, not only researches on application techniques were carried out, but also considerable efforts were made in the investigation of the crosslinking action of these agents with the cellulose chains and therefore with the fibrils in cellulosic fibres. Publications by DOLMETSCH, BREDERECK, KRÄSSIG and ROWLAND^{7,8,9,10} should be mentioned at this point. The conclusion of these works was, that the reactions leading to better crease-recovery-angles took place between the elementary fibrils by the crosslinking action of the bi- or polyfunctional reagents with the fibrils. Models for the fibrillar structure of the cellulosic chains were established and were used to explain the different mechanisms of wet and dry crease recovery.

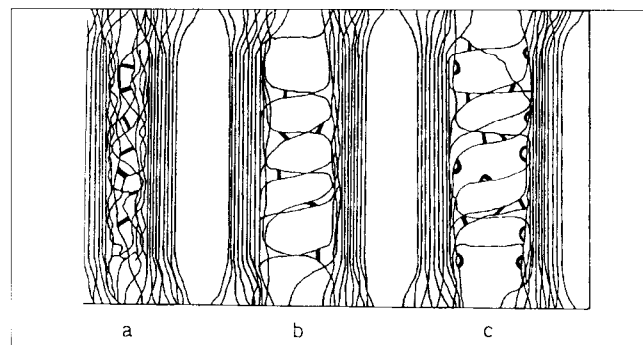


Fig. 2: Mechanismus für crosslinking in conventional dry (a) and wet (c) crease recovery finishing as assured by BREDERECK and DOLMETSCH (Lit.: 8)

Second, the 1950's had seen the birth of a new modified regenerated cellulosic fibre type, the polynosic fibres¹¹, which, in advance to different tensile properties in dry and wet state, had a high tendency to fibrillation, which had not appeared in cellulosic fibres known to that date. It is not surprising, that the fibrillar structure of this fibre in comparison with other cellulosic fibres was investigated to gain information about the reasons for this high fibrillation tendency.

In a comprehensive work, KÜNSCHNER¹² investigated various reactions of different cellulosic fibre types, such as swelling the ends of cut fibres in Marshall solution and squeezing them to induce fibrillation. Further trials were carried out with a pre-treatment of the fibres in sodium hydroxide, or with a treatment by swelling the fibres in concentrated nitric acid. Among

the investigated fibres were polynosic fibres, HWM-fibres, high tenacity rayon, cotton and, as comparison, one example of a crosslinked fibre. The changes in the morphology of the fibres were examined microscopically. Whereas the various types of polynosic fibres showed an extensive tendency to fibrillation after the treatment in Marshall solution, the crosslinked fibre nearly showed no fibrillation until it was squeezed for several hours.

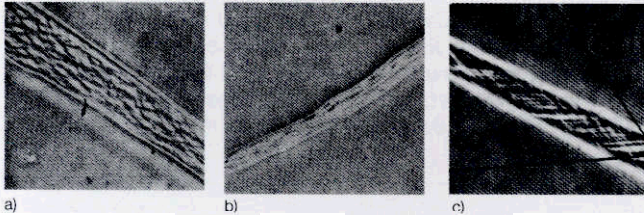


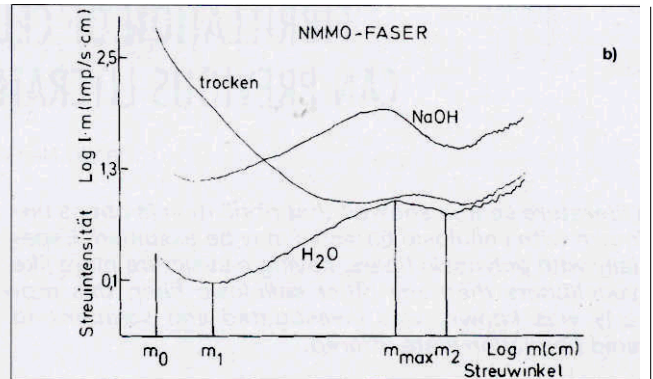
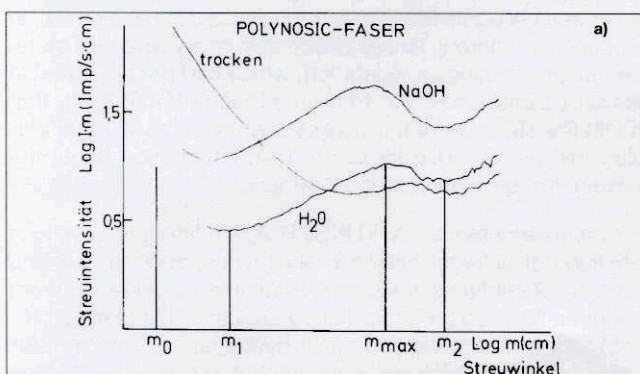
Fig. 3: Swelling of cellulose fibres in Marshall-Solution: Comparison for polynosic (a), crosslinked (b) and cotton (c) fibre. (Lit.: 12)

UCHIDA¹³ investigated fibrillation properties of regular rayon staple, a high tenacity rayon staple, a HWM rayon staple, a polynosic rayon staple and a cotton fibre by tumbling the fibres in a 5 per cent sodium hydroxide solution in a mixer. Photographs of the fibrillated fibres were shown, indicating that the polynosic fibre showed the greatest splitting. To examine the reason for the extensive fibrillation of the polynosic fibre, the fibrillar structure of the fibres were compared by photomicrographs. Whereas regular rayon, HWM fibre and the high tenacity rayon fibre showed no marked fibrillar structure in these micrographs, distinct fibrils could be seen in the polynosic and the cotton fibre. UCHIDA contended, that due to this similarity the degree of fibrillar structure could not be regarded as the reason for fibrillation since cotton did not fibrillate readily under the trial conditions, whereas the polynosic fibre did.

However, it seems that the marked helical arrangement of the fibrils in cotton in comparison to the more or less longitudinal-expanding fibrils of other high crystalline fibres is a reason for the better resistance of cotton fibres towards fibrillation¹⁴. As will be shown later, that measures to effect a helical arrangement of the fibrils indeed resulted in an improved resistance to fibrillation.

Fibrillation behaviour of different cellulose fibres in relation to abrasion resistance in the wet state, alkali resistance and dimensional stability was investigated by HRIVNAKOVA and WEISS¹⁵. Wet modulus, alkali resistance and dimensional stability increased, while hydroplasticity and abrasion resistance decreased with increasing fibrillar structure.

More recent works of LENZ, SCHURZ and WRENTSCHUR^{16,17,18} have stressed the importance of the degree of crystallinity and the crystalline length on the fibrillation behaviour. It is believed that when cellulose is spun from a molecular-disperse solution into the precipitating water bath under stretching, relatively long crystals and elementary fibrils result, whereas cellulose spun from a solution of a derivate crystallizes differently; shorter crystals and fibrils are formed which are agglomerated to clusters.



Equatorial x-ray wide angle scattering of Polynosic (a) and Lyocell (b) fibre. (Lit.: 17)

The first conclusion concerning the degree of crystallinity could be one of the answers to the question, why cellulose fibres of the Lyocell type and polynosic fibre, though being spun from different solutions and with a different technology, are quite similar in their expressed tendency to fibrillation. DUBÉ and BLACKWELL¹⁹ in 1983 additionally showed, that the microfibrils of Lyocell fibres are arranged parallel to the fibre axis. According to DUBÉ and BLACKWELL, the fibrillar structure of Lyocell fibres closely resembled that of polynosic fibres. Furthermore, solvent-spun fibres were treated with a bifunctional crosslinking agent (glyoxal). The resin acted as a crosslink between the fibrillar elements. Since the resin is cured when the sample is dried, the fibrils are then crosslinked in the compacted state.

Thus, the authors showed on a laboratory scale, that known crosslinking treatments could be adapted to the Lyocell fibre, thereby effecting similar changes in fibre morphology as known from other cellulose fibres. This is in accordance with technical announcements²⁰ which are indicating that solvent-spun fibres can be resin finished similarly to cotton.

II. Approaches to reduce the fibrillation tendency of cellulose fibres

Due to the fact, that the polynosic fibre was the first fibre, where the problem of fibrillation was observed in an extensive manner, this section should start with the review of the most important efforts to reduce the fibrillation tendency of this fibre type.

Generally, two different approaches to increase the stability to fibrillation can be mentioned. The first approach related to variations in the spinning technology, like using specific spin baths^{21,22}. DRISCH in a patent application²³ showed, that an d-Wine resistant cellulose fibre having improved fibrillation properties could be produced by spinning a viscose of characterized contents into a first coagulation bath, stretching the gel filaments with a gamma index of about 45 in air (30-80%), relaxing the filaments in a bath containing 0,5% sulphuric acid and finally treating the filaments in a regenerating bath of about the same consistence as the first coagulation bath. The fibrillar structure of the fibrillation-resistant fibres was helical, i.e. was quite similar to that of cotton, which supports the assumption of a correlation between the arrangement of fibrils and the tendency to fibrillation.

The second approach⁷ proposed a treatment of the freshly spun polynosic fibre with a crosslinking agent containing at least two functional groups of the N-acryloyl type. Preferred reagents were triacryloyl-hexahydro-1,3,5-triazine and N,N'-methylene-bisacrylamide, which are both capable to form covalent ether bonds with cellulose by an addition reaction of the carbon-carbon double bond.

In both cases, fibres having in the wet state a far reduced tendency to fibrillation could be obtained. Furthermore, the loop strength of the fibres increased, which led to the assumption that the tendency to fibrillation is correlated with the wet loop strength of the fibres.

Turning now to other cellulosic fibres, like standard viscose fibre or cotton, it must first be stated, that obviously the tendency to fibrillation of the fibres is not as much a field for investigation as it is with polynosic fibres or nowadays Lyocell fibres. The keyterm „fibrillation“, when looking through previous literature on the fibres itself, is seldom found (except the above-mentioned comparisons of different fibre types). However, fibrillation as a reason for macroscopical properties of fabrics from cotton or viscose fibres, esp. damages after repeated laundering cycles, has been an issue more than once. The property mostly related to the fibrillation behaviour of fibres therefore seems to be wet abrasion resistance.

ROLLINS et al.²⁵ investigated abrasion phenomena in Durable-Press cotton fabrics by electron-microscopy and concluded, that for the most part wet abrasion is characterized by fibrillation of individual fibres. The comparison of untreated cotton fibres with cotton fibres, which had undergone several finishing treatments, such as a cross-linking with DMDHEU (conventional, wet fix and poly-set treatments were investigated) or a graft copolymerization showed, that while in untreated fibres fibrils broke away as individuals when abrasive forces were applied, in crosslinked fibres no individual fibrillation occurred. The crosslinked fibrils appeared to be cemented together and broke away in form of larger fragments. It was concluded that the resin treatment to produce Durable Press cottons resulted in an embrittlement of the fibre, so that a balance between Durable Press properties and wet abrasion resistance seemed to be desirable.

Similar results were achieved more recently by RAHEEL and LIEN²⁶ by investigation of different cotton fabrics with scanning electron microscopy (SEM).

However, by choosing suitable application techniques - an adapted wet-fixation technique should be mentioned here as one example²⁷ - nowadays fabrics crosslinked with known crosslinking agents and having both better wet and dry crease recovery and abrasion resistance compared with untreated fabrics can be obtained. Also the tensile strength of the fibre can be improved. This means that it is possible to crosslink the fibrils without effecting the peeling off of larger fragments during mechanical stress and the decrease of tensile properties in an undesired amount.

ACHWAL²⁸ described the increased hairyness of cotton yarn after dyeing with direct, vat, azoic and sulphur black dyes. After treatment with a polymer based finishing reagent (Forcylor) in the last washing after dyeing lesser fibrils were counted. In the same article the capability of bi- and polyfunctional reactive dyes to crosslink the cellulose microfibrils was determined by studies of the dissolution kinetics of cotton in cadoxen. In accordance with the results of BETRABET et al.²⁹, who used electron microscopy for their investigations, it was shown, that a dramatical change in the dissolution behaviour resp. in the morphology of cotton fibres takes place, when a bifunctional reactive dye is used instead of a monofunctional reactive dye. Further changes can be observed when polyfunctional dyes are applied. It was thus proved that bi- or polyfunctional reactive dyes crosslink the microfibrils of the cellulosic fibre, while monofunctional dyes do not crosslink cellulose. Triazinyl, pyrimidinyl and quinoxalinyll derivatives were examined.

A further possibility to treat rayon fibres to improve the resistance to fibrillation was described by NAKAGAWA and MINOGUCHI³⁰. A bifunctional reactive compound, esp. a cationic reactive compound like trimethylenebis (3-chloro-2-hydroxypropyldimethylammoniumchloride) was applied to the fibres.

High-wet-modulus viscose rayon fibers with improved cardability and low fibrillation were prepared by removing the carbonate additives of the viscose fibers with a dil. acid³¹.

Concluding, it can be stated that fibrillation of cellulosic fibres seems to be related to the fibrillar structure of the fibre and the degree of crystallinity. Fibres with a lower degree of fibrillar structure (standard viscose, HWM fibre) and fibres with a helical arrangement of the fibrils (cotton) show a less pronounced tendency to fibrillation than fibres where both a marked fibrillar structure can be observed and the fibrils are arranged longitudinally along the fibre axis (polynosic, Lyocell). If it is not possible to arrange the fibrils helically, another way is to crosslink the fibrils, i.e. attaching the fibrils to each other. The list of crosslinking agents comprising two or more functional groups reactive with cellulose which can be suitable for this purpose seems nearly endless^{32,33}. By suitable application techniques an embrittlement of the fibre resulting from crosslinking can be avoided, thereby preventing decreases in abrasion resistance and tensile strength.

Though, in the development of the Lyocell fibre, different dissolving mechanisms and spinning technologies have led to a cellulosic fibre which is different from other cellulosic fibres known so far, fibre finishers don't have to worry about vast investigations in new finishing reagents and methods for solvent-spun fibres: The fundamental chemistry of the cellulose macromolecule will allow chemical modifications such as crosslinking of the cellulose chains to occur in any cellulosic fibre - be it cotton, viscose or Lyocell fibre.

Literature:

- 1 Marini, I.; *Chemiefasern/Textilindustrie* 1993 (43), November
- 2 Taylor, J.M.; PCT-WO 92/7124, PCT-WO 92/14871, PCT-WO 94/9191, EP-A 538977
- 3 *Nonwovens Internat.* 279 (1994), 6
- 4 Davies, S.; *Text. Outlook Internat.* 1992, 11, 8-18
- 5 Reibnitz, B.V.; Wörner, A.; Scheuermann, H.; US-PS 2,764,573 (25.9.1956)
- 6 Schöne et al.; US-PS 2,524,399 (Oct. 1950)
- 7 Dolmetsch, H.; Bredereck, K.; *Melliand Textilber.* 48 (1967), 5, 561-70
- 8 Dolmetsch, H.; Bredereck, K.; *Melliand Textilber.* 48 (1967), 6, 696-707
- 9 Krässig, H.; *Chimia* 22 (1968), 5, 234-8
- 10 Rowland, S.P.; *Text. Chem. Color.* 4 (2972), 8, 33-40
- 11 Tachikawa, S.; US-PS 2,592,355 (8.4.1952), US-PS 2,732,279 (24.1.1956)
- 12 Künschner, A.; *Chemiefasern* 17 (1967), 8, 596-601; *ibid.* 9, 744-52; 10, 799-816; 12, 1002-9, *ibid.* 18 (1968) 1, 54-60; 2, 123-32
- 13 Uchida, Y.; *Pure Appl. Chem.* 14 (1967), 461-74
- 14 See also the conclusion of Lenz, article published in this issue.
- 15 Hirvnakova, V.; Weiss, A.; *Chem. Vlakna* 20 (1970) 4, 75-82
- 16 Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; *J. Appl. Pol. Sci.* 35 (1988) 1987-2000
- 17 Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; *Papier* 42 (1988), 12, 683-9
- 18 Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; *Acta Polym.* 43 (1992), 6, 307-12

- 19 Dubé, M.; Blackwell, R.H.; 1983 International Dissolving and Specialty Pulps, Proc. 111-119
- 20 Courtaulds PLC, Courtaulds Tencel-Technical Information, 9/1988, 1/1990
- 21 Kubota, M.; Yamamura, T.; Kawai, A.; Katsuyama, N.; JP 69 02,061 (29.1.1969)
- 22 Kimura, Y.; Yamamura, T.; Kawai, A.; Katsuyama, N.; JP 71 05,535 (10.2.1971)
- 23 Drisch, N.; DE 1 669 384 (10.12.1970)
- 24 Girel, Y.; Rodier, H.; FR 2 273 091 (26.12.1975)
- 25 Rollins, M.L.; DeGruy, I.V.; Hensarling, T.P.; Carra, J.H.; Text. Res. J. 40 (1970), 10, 903-15
- 26 Raheel, M.; Lien, M.D.; Text. Chem. Color. 17 (1985), 5, 23-6
- 27 Lambert, A.H.; Holser, R.A.; Harper, R.J.; Text. Chem. Color. 18 (1986) 1, 39-43
- 28 Achwal, W.B.; Colourage 29 (1982) 8, 3-13
- 29 Betrabet, S.M.; Bagwe, V.B.; Daruwalla, E.H. , J.Soc.Dyers.Colour. 93 (1977) 9, 338-345
- 30 Nakagawa, M.; Minoguchi, F.; JP 88-56321 (11.03.1988)
- 31 Carney, R. T.; Geyer, C. J; US 3,529,052 (15.09.1970)
- 32 Chwala, A.; Anger, A.; Handbuch der Textilhilfsmittel, 2nd ed. 1977, 433-93, Verlag Chemie
- 33 Encyclopedia of Polymer Sci. and Tech., Vol. 16, 1989, 682-710

DER EINFLUSS DER AUSRÜSTUNG MIT VERNETZERN UND ADDITIVEN BEI ARTIKELN AUS LYOCELLFASERN

Bernd Dannhorn (Diplomarbeit im Auftrag der Lenzing AG, September 1992 bis März 1993, stark gekürzte Fassung)

Neben hervorragenden Fasereigenschaften, wie z. B. hoher Reißfestigkeit, sehr gutem färberischen Verhalten, neigt die neuartige Zellulosefaser Lyocell in wässrigen Behandlungsmedien zum Fibrillieren. Darunter versteht man das Ablösen von einzelnen Randfibrillen von der Faser. Fibrillierung kann durch Naßscheuerung, unter anderem während des Färbens in Strangform oder bei der Wäsche in Haushaltswaschmaschinen, auftreten.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Fibrillierung von Lenzing-Lyocell durch unterschiedliche Ausrüstungsvarianten der Hochveredlung zu verringern. Dazu boten sich die zahlreichen auf dem Markt befindlichen formaldehydarmen Reaktantvernetzer an. Die Untersuchungen wurden mit einem formaldehydarmen Harz, mit einem kationisch modifizierten und mit einem formaldehydfreien Harz durchgeführt.

Weiterhin befaßt sich die Arbeit mit einer, in den USA entwickelten, formaldehydfreien Vernetzung durch Polycarbonsäuren.

Unter den theoretisch verwendbaren Polycarbonsäuren hat sich nach Betrachtung der preislichen und verfahrenstechnischen Seite, hierunter versteht man auch ökologische Aspekte, die 1.2.3.4.-Butantetracarbonsäure (BTCA) in Kombination mit Natriumhydrophosphit-Monohydrat als Reaktionskatalysator angeboten.

Neben den beiden Geweben aus Lyocell-Ring- bzw. -Rotorgarn wurden noch Gewebe aus Viskose, Modal und Baumwolle mit ausgerüstet, um Vergleiche zu den herkömmlichen Zellulosefaserstoffen ziehen zu können.

Der NMMO-Prozeß

Vom Beginn der Viskosefaser-Produktion an wurden Anstrengungen unternommen, sie durch ein anderes Verfahren zu ersetzen. Im Idealfall sollte ein solches alternates Verfahren auf einem Lösungsmittel aufbauen, das die Zellulose direkt löst und nach dem Verspinnen leicht und vollständig wiedergewonnen werden kann. Die mit einem solchen Verfahren ersponnenen Fasern sollten über attraktive Eigenschaften verfügen und einen akzeptablen Selbstkostenpreis haben. [1]

Beim herkömmlichen Viskosespinnverfahren koagulierte das Zellulosexanthogenat in einem säure- und salzhaltigen Spinnbad. Durch Entquellen des entstandenen Gels schrumpften die Fäden im Spinnbad auf etwa die Hälfte ihrer ursprünglichen Länge. Erst durch das nachfolgende Verstrecken der Fäden in heißer, verdünnter Säure erfolgt zum größten Teil die Orientierung und Regenerierung der Zelluloseketten.

Beim „Lösungsvorgang“ des neuen Verfahrens lagert sich das Lösungsmittel N-Methylmorpholin-oxid über Wasserstoffbrückenbindung vorzugsweise an die OH-Gruppen der C6-Atome in der Zellulosekette an. Dieser Prozeß läuft in einem Wasser-/Lösungsmittel-Gemisch ab. Dem System wird Wasser entzogen, und sobald ein bestimmtes Verhältnis Wasser zu Lösungsmittel eingestellt ist, erfolgt die Lösung.

Grundsätzlich anders entstehen die Fasern aus Lösungen von Zellulose in organischen Lösungsmitteln. Das Polymer wird nicht mittels eines dehydratisierenden Salzes, sondern mit Wasser ausgefällt. Dabei schrumpfen die Fäden nicht, sondern werden ab der Düse unter Orientierung der Moleküle verzogen.

Beim NMMO-Prozeß durchläuft die Spinnlösung vor dem Eintauchen in das Spinnbad eine kurze Luftstrecke, in der bereits eine vollständige Orientierung der gelösten Moleküle stattfindet. [2]

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei diesem Verfahren ist die Wiederverwendbarkeit des eingesetzten Lösungsmittels, das sich im Verlauf des Spinnprozesses im Spinnbad ansammelt. Dieses ist durch heute noch weitgehend unbekanntes Stoffe verunreinigt, die zur Färbung und Trübung führen. Durch einen

speziellen Reinigungsprozeß gelingt es, diese Verunreinigungen zu entfernen.

Danach trennt man durch Verdunstung das Wasser vom N-Methylmorpholin-oxid. Sowohl das Wasser, als auch das NMMO kann somit wieder am Prozeßanfang zum Lösen von Zellulose eingesetzt werden. Bei diesem Kreisprozeß erreicht man heute, daß über 99 % des eingesetzten Lösungsmittels wiederverwendet werden.

Die Eigenschaften von Lenzing Lyocell

Die nachfolgende Tabelle gibt die Eigenschaften verschiedener Zellulosefasern im Vergleich zu Polyester wieder. [3] Lyocellfasern besitzen eine weitaus höhere Faserfestigkeit als

	LAG – Zellulosefasern			Baumwolle		PES
	Lyocell	Modal	Viskose	Giza 70	Pima/1	
Titer (dtex)	1,7	1,7	1,7	1,5	1,8	1,7
Reißfestigkeit kond. [cN/tex]	45	36	25	34	28	55
Reißdehnung kond. [%]	12	15	17	8	10	25
Reißfestigkeit naß [cN/tex]	39	24	14	45	32	54
Reißdehnung naß [%]	14	19	21	11	11	25
Naßmodul [cN/tex/5 %]	13	5	3	9	5	10
Schlingenfestigkeit [cN/tex]	19	8	6	26	20	11
Wasserrückh.verm. (DIN 53 814)	60	60	90	50	50	4

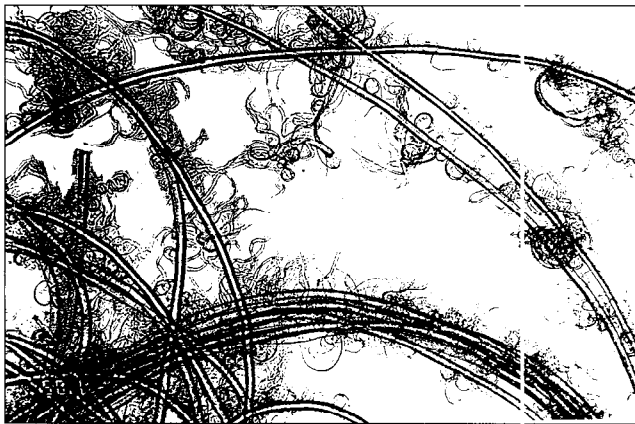
Vergleich der Fasereigenschaften von Lenzing-Lyocell mit anderen Fasern

Viskose, sogar die der Baumwolle wird noch übertroffen. Trotz dieser enorm hohen Festigkeit ist die Dehnung ähnlich der Baumwolle. Die bedeutendste Eigenschaft ist allerdings die hohe Festigkeit im nassen Zustand. Hier ist bei Viskose ein starker Abfall zu verzeichnen, bei Lyocellfasern ist dieser nur gering. Auch bei den anderen Daten, wie Naßmodul, Schlingenfestigkeit oder Wasserrückhaltevermögen zeigt Lyocell sehr gute Werte.

Verhalten beim textilen Veredlungsgang

Die aus NMMO-Lösungsmittel gesponnenen Fasern verhalten sich allgemein wie alle anderen Zellulosefasern. Sie lassen sich mit den üblichen Farbstoffklassen färben. Alle üblichen Verfahren - sowohl kontinuierlich, als auch diskontinuierlich können prinzipiell zum Einsatz kommen. Auffallend dabei ist die enorm gute Farbstoffausbeute im Vergleich zu den anderen Faserstoffen [4]. Die gleichen guten Eigenschaften gelten für den Einsatz im Textildruck.

Allerdings tritt Faserspleissen in besonders starkem Maße bei Naßveredlungsprozessen auf, bei denen die Ware im Strang behandelt wird, also beim Färben in einem Jet, einer Haspelkufe u. ä.; auch bei einer Wäsche in Hausaltwaschmaschinen spleissen Lyocellfasern. Dies kann diskontinuierlich am Jigger, einer Breitwaschmaschine, oder kontinuierlich am Foulard, evtl. mit einem anschließenden Dämpfen, erfolgen.



Fibrillierung einer Lyocellfaser

Die obige Abbildung zeigt deutlich die abstehenden Faserbestandteile. Das Phänomen der Fibrillierung ist vermutlich auf einen unzureichenden Zusammenhalt im Inneren der Faser zurückzuführen.

Hochveredlung von Zellulosefaserstoffen

Allgemeines zur Hochveredlung[5],[6]

Hauptziel der Pflegeleichtausrüstung ist es, den Gebrauchswert von Textilien, insbesondere das Wasch- und Trageverhalten, zu verbessern. Begriffe wie z. B. Knitterfest-, Krumpfecht-, sowie Wash- and Wear-Ausrüstung sind Ausrüstungsvorgänge im Rahmen der Hochveredlung mit nahezu identischen Effekten, nämlich um die Faserquellung zu reduzieren.

Der für das Quellvermögen und die Reaktionsfähigkeit der Zellulosefaser maßgebliche Bereich mit geringer Ordnung und Orientierung (amorpher Bereich) ist bei regenerierter Zellulose größer als bei nativer und wird dort von den Herstellungsbedingungen beeinflusst.

Zwischen den einzelnen Kettenmolekülen der Zellulose stabilisieren Nebervalenzbindungen und -kräfte (H-Brücken, Van der Waals'sche Kräfte) bestimmte Zustandsformen der Faser. Sie erschweren die Verschiebung der einzelnen Moleküle bei Zugbeanspruchung und gehen damit in die Fasereigenschaften ein. Beim Quellen der Faser können sie zum Teil aufgesprengt werden.

Zu diesen zwischenmolekularen Kräften kommen bei einer chemischen Reaktion der Zellulose mit reaktiven Vernetzern Atombindungen, die eine irreversible Vernetzung der Kettenmoleküle und damit eine Fixierung des vorliegenden Zustandes herbeiführen. Dadurch erhöht sich die Dimerisationsstabi-

lität des Textils. Gleichzeitig wird der Quellwert als Maß des Quellvermögens eines Stoffes herabgesetzt. Eine Ware mit niedrigerem Quellwert nimmt weniger Wasser auf, trocknet somit schneller und zeigt ein verbessertes Entknitterungsverhalten.

Verfahrenstechniken der Hochveredlung [6]

Unter den Hochveredlungsverfahren ist aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Trockenvernetzung immer noch am stärksten verbreitet.

Die Trockenvernetzung

Bei den Trockenvernetzungsverfahren wird nach dem Prinzip

- * Imprägnieren
- * Trocknen
- * Kondensieren

gearbeitet, wobei hohe Trockenknitterwinkel und gute Naßknitterwinkel bei ausgezeichneter Dimensions- und Formstabilität erreicht werden. Proportional der Verbesserung der Trockenknittererholung müssen Scheuer- und Reißfestigkeitsverluste in Kauf genommen werden.

Charakteristisch für dieses Verfahren ist, wie bereits sein Name sagt, daß die Zellulose trocken, also entquollen vernetzt wird.

Die Feuchtvernetzung

Bei der Feuchtvernetzung erhält man in Abhängigkeit von Restfeuchte und Vernetzer relativ hohe Naßknitterwinkel und ein gutes Trockenknitterwinkelniveau, sowie Bügelfreiheit und Dimensionsstabilität. Die Scheuer- und Reißfestigkeitsverluste sind verhältnismäßig gering. Mit der Feuchtvernetzung ist man somit in der Lage, eine günstige Relation zwischen Bügelfreiheit und Festigkeitsverlust herzustellen.

Das Verfahren der Feuchtvernetzung besteht aus folgenden Schritten:

- * Foulardimprägnierung
- * Trocknung auf Restfeuchte
- * Verweilprozeß bei Raumtemperatur
- * Nachavivage

Die Naßvernetzung

Bei der Naßvernetzung unterscheidet man grundsätzlich die saure und die alkalische Naßvernetzung. Letztere hat als Einzelprozeß keine große Bedeutung erlangt.

Die saure Naßvernetzung wird folgendermaßen durchgeführt.

- * Foulardimprägnierung mit ca. FA 60-80%
- * Rollierendes Verweilen bei Raumtemperatur
- * Nachavivage

Im Gegensatz zur Trockenvernetzung, wo die Zellulose im entquollenen Zustand vernetzt wird, erfolgt nun die Reaktion im gequollenen Zustand. Dabei sind die zwischen den Fibrillen liegenden, weniger dichten Bereiche so stark aufgeweitet, daß die Abstände zwischen den benachbarten Mikrofibrillen von den Vernetzermolekülen nicht mehr überspannt werden können. Deshalb kommt es im wesentlichen nur zu einer Vernetzung innerhalb der dichteren Bereiche der Elementarfibrillen, so daß die naßvernetzte Faser auch nach einer Zwischentrocknung erneut quellen kann. Die Fibrillen bleiben infolgedessen bei diesem Hochveredlungsverfahren durch flexible Kettenmoleküle getrennt, wogegen sie bei der Trockenvernetzung unter erheblicher Herabsetzung der Quellbarkeit der Faser unlösbar miteinander verbunden werden. Da sich bei der Naßvernetzung starre und weniger starre Zonen in der

Fibrillenstruktur regelmäßig abwechseln, kommt es nur zu einem geringen Festigkeitsabfall. Weiter erreicht man hohe Naßknittererholung; die Trockenknitterwinkel werden nicht verbessert.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahrensparameter der drei Ausrüstungsvarianten:

	Trocken- vernetzung	Feucht- vernetzung	Naß- vernetzung
pH der Flotte	5 - 6	1 - 2	< 1
Trocknungstemp.	105 - 130 °C	80 - 100 °C	-
Gewebefeuchte	0,5 - 2 %	Bw 6 - 8 % CV 10 - 16 %	-
Hydrolysestabilität	-	hoch	hoch
Faserzustand	entquollen	teilgequollen	gequollen
Vernetzungstemp.	130 - 210 °C	25 - 35 °C	15 - 25 °C
Vernetzungsdauer	10 Sek. - 5 Min.	16 - 20 h	16 - 20 h
Nachbehandlung	nein	ja	ja

Zusammenfassend wird festgestellt, daß durch die Trockenvernetzung sehr gute Trockenknitterwinkel und gute Naßknitterwinkel erreicht werden. Aber es muß auch ein hoher Festigkeitsverlust, sowohl Reiß- als auch Scheuerfestigkeit betreffend, in Kauf genommen werden. Sie ist einfach durchzuführen und im Vergleich zu den beiden anderen Vernetzungsverfahren auch weniger zeitintensiv und kostengünstiger.

Mit einer Feuchtvernetzung läßt sich eine ausreichend gute Knitterwinkelerholung erzielen. Die Festigkeitsverluste fallen wesentlich geringer aus als bei der Trockenvernetzung.

Die Naßvernetzung führt zu guten Naßknitterwinkel und deutlich geringeren Festigkeitsverlusten. Allerdings werden Trockenknitterwinkel nur minimal verbessert.

Vernetzung mit reaktiven Harzen

In den letzten Jahren ist die textile Ausrüstung auf Grund immer wieder geführter Diskussion über Formaldehyd in Textilien in einem Wandel begriffen. Dem Trend der Zeit entsprechend, finden heute fast ausschließlich nur noch formaldehydfreie und formaldehydfreie Vernetzer Anwendung. Der Markt von Vernetzern teilt sich heute in etwa zu 85-90 % formaldehydfreie und etwa 10 % formaldehydreiche Produkte auf. Formaldehydreiche Vernetzer bilden den verbleibenden kleinen Rest. Sie verschwinden mehr und mehr vom Markt.

Von den heute eingesetzten Reaktantvernetzern ist die Gruppe der Dimethylol-dihydroxy-ethylenharnstoffe (DMDHEU) die wichtigste.

Von der Fa. Sandoz AG, Basel wurde ein kationaktives Harz entwickelt, welches neben permanenten Knitterechtheiten die Scheuerfestigkeit wesentlich weniger negativ beeinflussen soll, als die bisher verwendeten nichtionogenen Kunstharze.

Zur Wirkungsweise dieses kationisch modifizierten Harzes schreibt Sandoz:

„Das polyfunktionelle Finish KKR reagiert mit den OH-Gruppen der Zellulose und bewirkt eine Vernetzung, die die Knitterechtheit und Dimensionsstabilität verbessert. (...) Ein Katalysator ist nicht notwendig, da Finish KKR bereits den notwendigen Katalysator mit eingebaut hat. Gleichzeitig bremsen die weiteren kationischen, funktionellen Gruppen des Produktes eine Migration des Harzes beim Trocknen und Kondensieren an die Faseroberfläche. Dadurch wird die Scheuerfestigkeit verbessert.“

Formaldehydfreie Reaktantharze [7]

Neben formaldehydfreien wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein formaldehydfreies Glyoxalumsatzungsprodukt eingesetzt.

Vernetzung mit Polycarbonsäuren [8]

Seit den 60er Jahren bemühte man sich um Alternativen zu den stickstoffhaltigen, formaldehydabspaltenden Vernetzern. 1963 schlugen Gagliardi und Shippee die Behandlung von Zellulose mit Polycarbonsäuren vor. Damals wurde aufgrund unzureichender Katalysatoren keine befriedigende Vernetzung erzielt.

Im Jahre 1988, also 25 Jahre später, ließ sich Clark M. Welch vom Southern Regional Research Center, U.S. Department of Agriculture, New Orleans, einen Prozeß zur dauerhaften Vernetzung von zellulosischen Materialien durch Polycarbonsäuren in Gegenwart spezifischer phosphorhaltiger Veresterungskatalysatoren patentieren.

Im Prinzip können alle denkbaren Arten von Polycarbonsäuren als Vernetzungsreagenz dienen, sofern sie die im Folgenden genannten Voraussetzungen erfüllen:

- Anzahl der Carboxylgruppen:
 - mindestens 3 im gesättigten System
 - mindestens 2 im α , β ungesättigten System
- Abstand der Carboxylgruppen:
 - mindestens 2 Kohlenstoffatome
 - höchstens 3 Kohlenstoffatome
- Stellung der Carboxylgruppen:
 - cis-ständig im ungesättigten System
 - ortho-Position im aromatischen System
- Variationen:
 - α - Hydroxygruppe
 - Schwefel-, Sauerstoffatome im Gerüst

Butantetracarbonsäure

Betrachtet man neben der Effektivität der Vernetzungskemikalie weiterhin noch ihre Verfügbarkeit, Produzierbarkeit und ihren Preis, so erkennt man, daß bislang nur die 1.2.3.4.-**Butantetracarbonsäure** (BTCA) diesen Anforderungen gerecht wird.

Avivage

Avivagen werden hauptsächlich eingesetzt, um dem ausgerüsteten Textil die gewünschten Gebrauchseigenschaften zu verleihen. Darunter versteht man z.B. den Griff, das Feuchtigkeitsaufnahmevermögen und ähnliches. Aber auch eine deutliche Verbesserung der Festigkeit und der Knittererholung ist zu verzeichnen.

Es besteht die Möglichkeit, die Avivagemittel gleich mit den Hochveredlungskemikalien aufzutragen, oder dies mit Hilfe einer Nachavivage durchzuführen. Ersteres bringt den Vorteil mit sich, daß ein weiterer Arbeitsschritt - bestehend aus Foulardieren und Trocknen - eingespart werden kann. Eine Nachavivage wird meist nur angewandt, wenn eine Unverträglichkeit der Avivagemittel mit der Hochveredlungskemikalie besteht oder zu befürchten ist. Dies ist nur bei den extrem niedrigen Flotten-pH-Werten bei Naß- bzw. Feuchtvernetzung der Fall.

Ausrüstung und textile Prüfungen an Lyocellfasern

Die Gewebe aus Lyocell sollen nach der Ausrüstung keine Neigung zum Fibrillieren mehr aufweisen. Zusätzlich sollten die Gebrauchswerte wie Festigkeit etc. nur in geringen Maße verschlechtert werden und die Ware eine angenehme Tragephysiologie aufweisen. Nicht zuletzt muß die Ausrüstung unter Praxisbedingungen reproduzierbar und sowohl ökologisch als auch wirtschaftlich zeitgemäß sein.

Die verglichenen Gewebe bestanden aus:

- A) Lyocell - Ringgarn
- B) Lyocell - Rotorgarn
- C) Viskose - Ringgarn
- D) Modal - Ringgarn
- E) Baumwolle - Ringgarn

Um den Einfluß der Ausrüstung festzustellen, waren folgende Prüfungen vorgesehen:

- nur bei Lyocell: – Spleissprüfung an Einzelfasern
 bei allen Geweben: – Haushaltswäsche 60°C mit Tumbler-trocknung (25-mal) – Farbänderung, Schwielenbildung
 – Knittererholungswinkel (DIN 53 890)
 – Durchreißkraft nach Elmendorf (DIN 53 862)
 – Streifen-Zugversuch (DIN 53 857)
 – Scheuerfestigkeit im Accelerator (AATCC 93-1970)
 – Wasserrückhaltevermögen/Quellwert (nach DIN 53 814)
 – Beurteilung von Griff und Warenbild

Bei den angegebenen Meßwerten handelt es sich immer um Mittelwerte, die aus den Einzelwerten gebildet werden, wie es in den jeweiligen DIN-Vorschriften festgelegt ist.

Zum Vergleich der erzielten Gebrauchswerte werden gleichzeitig Proben aus Lenzing-Viskose, Lenzing-Modal und Baumwolle mitausgerüstet.

Spleissprüfung an Einzelfaser:

Bei der Spleissprüfung an Einzelfasern handelt es sich um ein Verfahren, das firmenintern entwickelt wurde. Nach einer definierten Nachbehandlung an Einzelfasern bewertet man die Fasern unter dem Mikroskop nach einem Bildstandard. Dieser Standard sieht 6 Bewertungsstufen vor. Die Noten „0“ bzw. „1“ geben sehr gute Werte wieder, „5“ ist die schlechteste Note im vorliegenden Standard. Je nach Intensität der Spleissungen ist aber auch Note 6 und schlechter möglich.

Ausrüstung mit BTCA

Es wurde geprüft, welche Auswirkung die Art von Vernetzung durch Esterbrücken auf die Faser hat. Interessant war v. a. der Einfluß auf die Fibrillierneigung von Lyocell.

Weiter sollte dieser Versuch verdeutlichen, welche Wirkung die Additive in der Ausrüstungsflotte haben.

Bei diesem ersten Versuch mit Polycarbonsäure orientiert sich die Einsatzmenge BTCA und Natriumhypophosphit-Monohydrat an den Mengen, die Welch bei seiner Untersuchung auf Baumwolle [9] einsetzt. Die weiteren Verfahrensparameter wie Trocknungszeit/-temperatur sowie Kondensationszeit/-temperatur richten sich ebenfalls nach diesen Untersuchungen.

Auffallend bei der Betrachtung der Prüfergebnisse waren die enorm guten Spleissnoten beim Lyocell-Gewebe aus Ring-

garn. Die erzielten Werte von teilweise unter Note 1 sind als hervorragend zu bezeichnen. Die Untersuchung zeigt, daß mit einer höheren BTCA- und höherer Natriumhypophosphiteinsatzmenge auch die Spleissnoten verbessert werden. Ein Einfluß des Additives auf das Spleissverhalten ist nicht, oder besser nur in sehr geringem Umfang festzustellen. Beim Gewebe aus Rotorgarn fallen die Spleissnoten allgemein schlechter aus. Dies mag auf die deutlich höhere Faserbeanspruchung in der Spinnerei zurückzuführen sein.

Zur Überprüfung der Vernetzung wurde das Wasserrückhaltevermögen geprüft. Mit abnehmender BTCA- bzw. abnehmender Natriumhypophosphit-Monohydrat-Menge stieg der Quellwert wie erwartet an. Die Silikonauflage verringerte diesen Wert zusätzlich.

Das unterschiedliche Wasserrückhaltevermögen der beiden Gewebe aus Lyocell erklärt sich, wenn man das Garn betrachtet. Beim Rotorgarn schlingen sich einzelne Fasern in Form von „Bauchbinden“ um das Garn. Somit wird es in seiner Quellung behindert und kann weniger Wasser aufnehmen.

Einfluß verschiedener Additivtypen:

Produktname	Chem. Charakter	Ionogenität
Ultratex FSE	Emulsion von funktionellem Polydimethylsiloxan	n
Ultratex 7308	Funktionelle Polysiloxane, äußerst feinteilige Emulsion	n
Appretan V3450	selbstvernetzende Acrylat-Copolymer-Dispersion	a
Avivan RA	Emulsion eines Fettsäureamides	n
Perapret PE40	Polyethylenprimärdispersion	a
Ultratex FSL	funktionelle Polydimethylsiloxane und Polyalkylen	n

Gleichzeitig mit der Überprüfung der Additive soll der Einfluß von Triethanolamin (TEA) geprüft werden. C. M. Welch verwendet dieses Amin bei seinen Untersuchungen und erzielt damit eine höhere Festigkeit und bessere Knitterwinkel [10].

Die ausgerüsteten Muster weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich des erzielten Warengriffes auf. Die Silikonauflagen führen zu einem sehr weichen, v. a. bei den höheren Einsatzmengen typisch seifigen Warencharakter. Im Gegensatz dazu fühlen sich die Muster, bei denen nur Triethanolamin zugesetzt wurde, sehr hart, trocken und steif an. Je höher die Einsatzmenge an TEA ist, desto steifer ist auch die Ware. Die 3-dimensionale Vernetzung, die dadurch erreicht wird, hat offenbar sehr großen Einfluß auf den Ausfall der Ware. Natürlich spielt in diesen beiden Rezepturen die fehlende Weichmacherauflage eine Rolle.

Als unangenehm ist auch der Griff zu bezeichnen, den man mit dem Polyacrylat-Produkt erhält. Die Muster wirken platt, fühlen sich speckig, aber dennoch relativ steif an.

Die Kombination von TEA und Weichmachern führt zu einem angenehmen Griff. Offenbar gleichen sich die Nachteile der einzelnen Komponenten gegenseitig aus.

Betrachtet man die Ergebnisse der Spleissprüfung an Einzelfasern, so hebt sich ein Produkt - Ultratex 7308, eine besonders feinteilige Emulsion funktioneller Polysiloxane - etwas hervor. Mit allen Rezepturen, in denen dieser Weichmacher

enthalten war, konnte die Spleissnote „0“ erreicht werden.

Wir stellten fest, daß das Additiv nur einen zweitrangigen Einfluß auf das Spleissverhalten hat. Deshalb ist es nicht verwunderlich, wenn auch die anderen verwendeten Weichmacher gute Ergebnisse liefern.

Einfluß der Hydrolysenbeständigkeit der Ausrüstung

Die Ausrüstungsversuche mit formaldehydarmem Harz wurden parallel zu den Untersuchungen mit BTCA durchgeführt. Diese zeigten, daß die Note „1“ bei der Spleissprüfung an Einzelfasern vollkommen ausreicht, um nach der Waschprüfung ein einwandfrei klares, nicht gespleisstes Warenbild zu bekommen. Deshalb war es auch mehr als überraschend, daß, obwohl mit BTCA noch wesentlich bessere Noten erreicht wurden, die Muster nach der Waschprüfung ein schlechteres Warenbild zeigten.

Die Waschprüfung besteht aus 25 Haushaltswäschen mit Vor- und Hauptwäsche inklusive Tumbler-trocknung. Dabei wird üblicherweise Vollwaschmittel verwendet.

Polycarbonsäuren reagieren mit den OH-Gruppen der Zellulose und bilden Esterbindungen. Im Unterschied dazu erhält man durch eine Pflegeleichtausrüstung auf Basis DMD- EU eine Vernetzung mit Etherbindungen. Diese sind besonders in alkalischen Behandlungsmedien, wie z. B. der Waschflotte, wesentlich hydrolysestabiler als Esterbindungen. Darin liegt vermutlich die Ursache für die schlechteren Waschergebnisse mit BTCA.

Bei der Waschprüfung sollte der Unterschied zwischen dem üblicherweise verwendeten Vollwaschmittel und einem Feinwaschmittel gezeigt werden. Im Gegensatz zu Vollwaschmittel, mit dem ein Waschflotten-pH von ca. 9,5 erreicht wird, wäscht man mit Feinwaschmittel bei pH 8,2. Die Waschprüfung ergab deutliche Differenzen zwischen den jeweiligen Waschmustern mit gleicher Ausrüstung. Mit Feinwaschmittel gewaschene Muster waren deutlich brillanter im Farbton und zeigten so gut wie keine Scheuerungen. Ihre Oberfläche wirkte glänzend und die Gewebefindung war klar zu erkennen. Offenbar ist die Ausrüstung mit BTCA empfindlich gegenüber dem pH-Wert bei der Wäsche. Sofern möglich, sollte also beim Waschen stets Feinwaschmittel verwendet werden.

Bei der Überprüfung des Einflusses höherer Vernetzermengen stellte sich heraus, daß mit steigender BTCA- und damit auch höherem Natriumhypophosphit-Monohydrateinsatz das erzielte Spleissergebnis verbessert wird. Dies wurde sowohl durch die Spleissprüfung an Einzelfasern, als auch durch die Waschprüfung bestätigt. Gleichzeitig geht allerdings mit dieser geringeren Fibrillierneigung die Einbuße an Festigkeit einher. Sowohl Querfestigkeit, als auch Scheuerwiderstand nehmen ab. Dennoch war der Festigkeitsverlust, verglichen mit der Spleissverbesserung, so gering, daß die höheren Einsatzmengen vorzuziehen sind.

Weiters zeigte sich, daß höhere Temperaturen bei der Trocknung - im Versuch wurde 3 Min. bei 105 °C und 2 Min. bei 130 °C getrocknet - durchaus noch zu tolerieren sind und noch akzeptable Spleissergebnisse ergeben. Auf die resultierende Festigkeit haben die geänderten Trocknungstemperaturen keinen bedeutenden Einfluß.

Einfluß der Verfahrenstemperatur

Erniedrigt man die Kondensationstemperaturen von ursprünglich 180 °C auf 170 °C bzw. 160 °C und verlängert dementsprechend die Kondensationszeiten, so ergibt sich

ein merklich schlechterer Warenausfall. Bei beiden Spleissprüfungen zeigten sich Schwächen der ausgerüsteten Muster. Obwohl mit den niedrigeren Kondensationsbedingungen auch ein deutlich höheres Festigkeitsniveau erzielt werden kann, sind derartige Verfahrensänderungen nicht zu empfehlen.

Ausrüstung mit Reaktantharzen

Formaldehydarmes Harz:

Anders als die Ausrüstung mit Polycarbonsäure, ist die Hochveredlung mit formaldehydarmem Harz seit langem erprobt. Zahlreiche Handelsprodukte von unterschiedlichen Herstellern stehen zur Verfügung. Da bei diesem Versuch die drei üblichen Ausrüstungsvarianten, die Naßvernetzung im gequollenen Zustand, die Feuchtvernetzung im teilgequollenen und die Trockenvernetzung im entquollenen Zustand durchgeführt werden soll, ist bei der Auswahl auf eine ausreichende Hydrolysebeständigkeit des Vernetzers in den teilweise stark sauren Klotzflotten zu achten. Für diesen Versuch wurde das Handelsprodukt Knittex FA konz. der Firma Pfersee ausgewählt.

Dies ergab folgende Versuchsdurchführung:

Naßvernetzung:

Foulardieren der Gewebe mit 80 % Flottenaufnahme. Daraufhin läßt man die geklotzten Muster aufgekaut und mit Folie verpackt 18 bis 24 Std. bei max. 25 °C rollierend verweilen. Im durchgeführten Versuch waren es etwa 20 Std. bei Raumtemperatur. Nach dem Verweilen werden die Muster zuerst mehrfach kalt, dann warm gespült, mit Sodalösung neutralisiert und bei 105 °C ca. 2-3 Minuten getrocknet. Es erfolgt eine Nachavivierung.

Im Prinzip würde eine Trocknung der Avivage ausreichen, um ihre Permanenz zu erreichen. Bei der im selben Versuch durchgeführten Trockenvernetzung jedoch ist die Avivage mit dem Vernetzer zusammen in einer Klotzflotte, beides wird gemeinsam getrocknet und kondensiert. Um eine unterschiedliche Beeinflussung der Effekte durch die Avivage von vornherein auszuschließen, wurden auch bei der Naß- und Feuchtvernetzung die nachavivierten Muster 5 Minuten bei 150 °C behandelt.

Feuchtvernetzung:

Foulardieren der Gewebe mit 80 % Flottenaufnahme. Nach dem Foulardieren trocknet man die Muster auf eine Restfeuchte, die etwa dem jeweiligen Feuchtegehalt der einzelnen Faserarten im Normklima entspricht. Im Versuch wurde dazu eine Trocknungstemperatur von 60 °C gewählt. Diese relativ niedrige Temperatur bringt den Vorteil, daß sich geringe Ungenauigkeiten in der Trocknungszeit nur unwesentlich auf die verbleibende Restfeuchte auswirken. Gleichzeitig wird eine Schädigung der Zellulose durch hydrolytischen Einfluß des Säurekatalysators weitgehend vermieden.

Nach dem Abkühlen der Ware läßt man die Muster luftdicht verpackt bei ca. 25 °C für 16 - 20 Std. verweilen. Bei der Versuchsdurchführung waren es etwa 20 Stunden.

Der weitere Versuchsablauf wurde wie bei der Naßvernetzung durchgeführt (Auswaschen, Neutralisieren, Trocknen und Nachavivage).

Trockenvernetzung:

Die Trockenvernetzung ist das in der Praxis am weitesten verbreitete Hochveredlungsverfahren. U. a. hat es den Vorteil, daß Vernetzer und Avivage gleichzeitig foulardiert werden.

Ein gesondertes Auswaschen der überschüssigen Chemikalien aus der hochveredelten Ware kann bei der Trockenvernetzung entfallen.

Alle 3 Ausrüstungsvarianten (Naß-/Feucht-/Trockenvernetzung) erfolgten auf den 5 zur Verfügung stehenden Geweben.

Bei allen ausgerüsteten Mustern wurde eine identische Avivage aufgebracht. Deshalb sind hinsichtlich des Warengriiffs innerhalb der jeweiligen Gewebegruppen keine Unterschiede festzustellen.

Hinsichtlich des Saugvermögens ist anzumerken, daß alle Muster auch nach der Ausrüstung noch eine ausreichende Hydrophilie aufweisen.

Die Prüfung der Spleissneigung an Einzelfasern ergab folgendes Ergebnis:

Rotorgarn erreichte tendenziell etwas schlechtere Spleissnoten als Lyocell-Ringgarn, allerdings ist der Unterschied bei dieser Versuchsreihe nicht sehr groß. Wie erwartet verbessern sich die Spleissnoten mit zunehmender Einsatzmenge.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen jedoch den Schluß zu, daß eine ausreichende Verringerung der Fibrillierneigung - dazu zählen alle Noten unter „2“ - mit allen drei Hochveredelungsverfahren erzielt werden kann. Bei Naß- und Feuchtvernetzung gibt es eine Mindestmenge. Bei der Trockenvernetzung ist sogar eine niedrigere Einsatzmenge ausreichend, um ein besseres Ergebnis als bei den beiden erstgenannten Verfahren zu erzielen.

Somit ist die Fibrillierneigung nach der Naßvernetzung etwa vergleichbar mit der Fibrillierneigung nach der Feuchtvernetzung. Die Trockenvernetzung ergab die mit Abstand besten Ergebnisse.

Die ausgerüsteten Stoffmuster wurden der Waschprüfung unterzogen. Beim eingesetzten Gewebe aus Lyocell-Ringgarn zeigten nach 25 Haushaltswäschen incl. Tumbler-trocknung die Muster die schlechtesten Ergebnisse. Nur bei hoher Einsatzmenge konnte die Naßvernetzung ein halbwegs befriedigendes Bild liefern.

Alle gewaschenen Muster der Naßvernetzung zeigten einen durch Faserspleissen hervorgerufenen großflächigen Grauschleier, der zu einem stumpfen Warenbild führt.

Die Feuchtvernetzung liefert schon in niedriger Einsatzmenge ein besseres Waschergebnis. Hier ist kaum Schwielenbildung, durch Naßscheuerung an den Legekanten bedingt, feststellbar. Das Warenbild ist wesentlich brillanter und weist nur einen schwachen Grauschleier auf. Alle Waschmuster sind besser als die der Naßvernetzung. Mit zunehmender Vernetzermenge läßt sich das Ergebnis steigern.

Die Trockenvernetzung zeigte eine sehr starke Abhängigkeit von der Einsatzmenge. Hier ist die niedrige verwendete Menge unzureichend. Das Warenbild ist nach 25 Wäschen vergleichbar mit dem von Versuch bei der Naßvernetzung mit hoher Einsatzmenge. Das gewaschene Muster zeichnet sich durch Glanz und Farbbrillanz aus. Die Gewebefestigkeit ist klar zu erkennen. Grauschleier ist nicht feststellbar.

Die Trockenvernetzung mit hoher Einsatzmenge liefert das beste Ergebnis aller Ausrüstungen mit Knittex FA konz. Es hat den höchsten Glanz und das klarste Warenbild. Ungewaschenes Material unterscheidet sich abgesehen von der veränderten Farbnuance kaum. Allerdings weist es an einigen Stellen bereits Lochbildung auf. Dies läßt auf eine hohe Scheuerfestigkeitseinbuße im nassen bzw. feuchten Zustand schließen.

Beim eingesetzten Gewebe aus Lyocell-Rotorgarn tritt das Faserspleissen deutlicher hervor als beim Ringgarn.

Die Muster der Naßvernetzung zeigen auch hier ein mattes Warenbild. Zahlreiche Scheuerstellen sind sichtbar, sie nehmen mit höherer Einsatzmenge ab.

Die Feuchtvernetzung verhindert Schwielenbildung gut, läßt man die niedrige Einsatzmenge außer acht. Die gewaschenen Muster weisen v.a. mit hohen Vernetzermengen deutlich mehr Glanz auf.

Das trockenvernetzte Muster hat leichte Schwielen und infolge des großflächigen Grauschleiers ein stumpfes Aussehen. Wie beim Ringgarn erhält man mit höherer Ausrüstung ein gutes Warenbild ohne Schwielen, jedoch mit ausreichend Glanz und Brillanz. Das beste Ergebnis beim Rotorgarn lieferte wiederum die höchste Ausrüstung, die auch hier nach 25 Wäschen sowohl Schwielen und Grauschleier verhindert, als auch den Warenglanz und die Farbbrillanz erhält.

Die Ergebnisse der Spleissprüfung an Einzelfasern und der Waschprüfung lassen folgendes Ergebnis zu:

Je geringer die Faserquellung während der Vernetzung, desto weniger neigt die Faser zum Fibrillieren.

Spleissnoten unter 2 reichen aus, um nach 25 Wäschen ein gutes Warenbild zu ergeben. Nach Ausrüstung mit Knittex FA konz. ist bei den Noten „1,25“ oder „1“ keine Veränderung durch Waschen in Bezug auf das Warenbild festzustellen.

Die Effekte der 3 üblichen Hochveredelungsverfahren v.a. auf Lyocell-Gewebe wurden mit dem formaldehydfreien Harz „Knittex FA konz.“ der Firma Pfersee durch Naß-, Feucht- und Trockenvernetzung in jeweils 3 unterschiedlichen Einsatzmengen kondensiert. Zum Vergleich erfolgte die Ausrüstung auf Gewebe aus CV, CMD und Bw.

Besonders interessant war die Auswirkung auf die Fibrillierneigung und die resultierende Festigkeit. Auch dieser Versuch verdeutlichte die Tatsache, daß das verwendete Rotorgangewebe erheblich stärker zum Fibrillieren neigt als das verwendete Gewebe aus Lyocell-Ringgarn. Weiter stellte sich heraus, daß mittels Naßvernetzung die Festigkeit des Gewebes relativ gut erhalten bleibt und das Faserspleissen vermindert werden kann. Diese Verbesserung reicht allerdings nicht aus, um ein Vergrauen der Ware, das daraus resultierende stumpfe Warenbild und Schwielenbildung zu vermeiden. Das Resultat bei hoher Einsatzmenge ist besser als das mit niedriger Einsatzmenge, dennoch genügt es den Anforderungen nicht. Auf die erzielte Festigkeit hat die unterschiedliche Einsatzmenge nur sehr geringen Einfluß.

Bei der Feuchtvernetzung zeigte sich nach der Waschprüfung bei allen 3 Vernetzerkonzentrationen ein besseres Warenbild als bei der Naßvernetzung. Die hohe Einsatzmenge lieferte das beste Ergebnis. Aufgrund des deutlich schwächeren Säurekatalysators und der sehr niedrigen Temperatur zum Trocknen auf Restfeuchte war die Ausrüstung so schonend, daß hier die höchsten Festigkeitswerte erreicht wurden. Mit höherer Einsatzmenge sinkt die Festigkeit etwas ab.

Die Trockenvernetzung brachte das beste Resultat hinsichtlich Spleissverminderung. Da hier die eingesetzten Vernetzermengen sehr stark differierten, ist es nicht verwunderlich, daß auch große Unterschiede im Ergebnis die Folge waren. Die niedrige Vernetzermenge hatte nur geringen Einfluß auf die Festigkeit, konnte das Faserspleissen aber nur ungenügend verhindern. Bereits bei der mittleren Einsatzmenge ergibt sich ein gutes Warenbild, bei dem jedoch auch schon eine um etwa 30 % niedrigere Festigkeit zu verzeichnen ist. Die hohe

Einsatzmenge lieferte ein sehr positives Ergebnis hinsichtlich Faserspleissen. Die gewaschenen Muster waren, abgesehen von der geänderten Farbnuance und dem anderen Warengriff, nicht mehr von den ungewaschenen zu unterscheiden. Die hohe Einsatzmenge bringt aber auch einen sehr starken Festigkeitsverlust mit sich.

Kationisch modifiziertes Harz, formaldehydfreies Harz

Auf dem Markt sind die formaldehydarmen Vernetzer vom Typ DMDHEU am weitesten verbreitet. Ein Vertreter aus dieser Gruppe (Knittex FA konz.) hat gezeigt, daß er Faserspleissen effektiv vermindern kann. Allerdings brachte diese Ausrüstung auch erhebliche Nachteile. So nahm z. B. die Reißfestigkeit der ausgerüsteten Proben erheblich ab. Auch die Scheuerfestigkeit verminderte sich drastisch.

Die Fa. Sandoz ist seit einiger Zeit u. a. mit einem formaldehydarmen Vernetzer vom Typ Glyoxalurein-Polyalkylenpolyamin auf dem Markt. Dieses polyfunktionelle Stickstoff-Derivat mit dem Handelsnamen „Finish KKR fl.“ reagiert in saueren Flotten aufgrund Quaternierung des Stickstoffs kationisch. Gleichzeitig besitzen Zellulosefasern in wässrigen Flotten eine negative Oberflächenladung. Diese beiden Ladungen treten in Wechselwirkung zueinander. Dadurch wird verhindert, daß beim Trocknungsprozeß das noch nicht kondensierte Harz an die Faseroberfläche migriert und diese somit verspröden könnte. Als Vorteile dieser Ausrüstung werden vom Hersteller u. a. geringere Reiß- und Scheuerfestigkeitsverluste genannt.

Ein weiterer Nachteil der Ausrüstung mit DMDHEU-Vernetzern ist ihr Formaldehydgehalt. Deshalb wird, aufgrund der in manchen Ländern teilweise sehr strengen Vorschriften bezüglich Formaldehyd, auch noch die Wirkung eines formaldehydfreien Harzes geprüft. Das bei der Fa. Hoechst erhältliche Akoxif V 3751 ist laut Hersteller ein Glyoxalumsatzprodukt.

Die erhaltenen Spleissnoten ließen vermuten, daß mit diesen beiden Vernetzertypen nur eine unzureichende Verminderung der Fibrillierneigung erreicht werden kann. Da jedoch nicht unbedingt von der Spleissnote auch auf das Warenbild nach dem Waschen geschlossen werden kann, werden dennoch die Waschprüfung und auch die textilmechanischen Prüfungen, wie Scheuerprüfung, Querfestigkeitsprüfung nach Elmendorf und Knittererholungswinkel, durchgeführt.

Deutlich besser, aber immer noch unzureichend, war das Bild, das man mit dem formaldehydfreien Produkt erhielt. Die Waschproben zeigten weniger helle Scheuerkanten. Dafür waren sie großflächig sehr stark vergraut. Es ist allerdings anzunehmen, daß man bei einer weiteren Erhöhung der Einsatzmenge das Ergebnis noch deutlich steigern kann.

Bei der Waschprüfung wurde weiterhin festgestellt, daß die jeweils niedrigen Einsatzmengen zu einem ungenügenden Wash-and-Wear-Verhalten führten.

Zusammenfassung

Neben hervorragenden Fasereigenschaften, wie z. B. hoher Reißfestigkeit, sehr gutem färberischen Verhalten, neigt die neuartige Zellulosefaser Lyocell in wässrigen Behandlungsmedien zum Fibrillieren. Darunter versteht man das Ablösen von einzelnen Randfibrillen von der Faser. Fibrillierung kann durch Naßscheuerung, unter anderem während des Färbens in Strangform oder bei der Wäsche in Haushaltswaschmaschinen, auftreten.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Fibrillierneigung von Lenzing-Lyocell durch unterschiedliche Ausrüstungsvarianten der Hochveredlung zu vermindern. Dazu boten sich die zahlreichen auf dem Markt befindlichen formaldehydarmen Reaktantvernetzer an. Die Untersuchungen wurden mit einem formaldehydarmen Harz, mit einem kationisch modifizierten und mit einem formaldehydfreien Harz durchgeführt.

Weiterhin befaßt sich die Arbeit mit einer, in den USA entwickelten, formaldehydfreien Vernetzung durch Polycarbonsäuren.

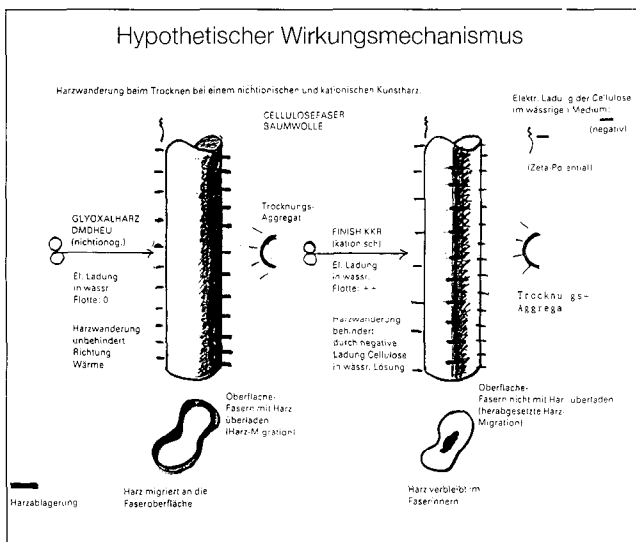
Unter den theoretisch verwendbaren Polycarbonsäuren hat sich nach Betrachtung der preislichen und verfahrenstechnischen Seite, darunter versteht man auch ökologische Aspekte, die 1.2.3.4.-Butantetracarbonsäure (BTCA) in Kombination mit Natriumhypophosphit-Monohydrat als Reaktionskatalysator angeboten.

Neben den beiden Geweben aus Lyocell-Ring- bzw. -Rotorgarn noch Gewebe aus Viskose, Modal und Baumwolle mit ausgerüstet, um Vergleiche zu den herkömmlichen Zellulosefaserstoffen ziehen zu können.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Additiven stellte sich heraus, daß die besten Spleissnoten mit einer Polysiloxan-Microemulsion erzielt werden können. Dieses Produkt mit der Handelsbezeichnung Ultratex 7308 brachte bei der Waschprüfung ein sehr gutes Warenbild, welches jedoch durchaus auch mit anderen Weichmachern auf Polysiloxanbasis erreicht werden konnte. Das Produkt Ultratex FSL, eine Mischung aus Polydimethylsiloxan mit Polyalkylen, überzeugte dazu noch durch einen angenehmen Warengriff.

Literaturverzeichnis:

- [1] Dr. L. Vollbracht: „Cellulose - einige Charakteristika und ihr Einsatz beim Viskose- bzw. alternativen Verfahren“ Chemiefasern/Textilindustrie, 39./91. Jahrgang, September 1989, S. 935-942
- [2] Dr. J. Lenz, Prof. Dr. J. Schurz, Ing. E. Wrentschur: „Vergleichende Untersuchungen zur Faserbildung aus Lösungen von Zellulose in organischen Lösungsmitteln und Cellulosederivaten in Natronlauge“ Holzforschung 42. Jahrgang, 1988/12, S. 683-689



Hinsichtlich Spleissverminderung zeigte das kationisch modifizierte Harz nur ungenügende Wirkung. Nach 25 Wäschen bei 60 °C wiesen alle Muster einen deutlichen Grauschleier und unansehnliche Scheuerkanten auf. Teilweise waren sogar größerflächige Hellscheuerungen aufgetreten.

- [3] Dr. H. Firgo: „Lyocell-Fasern und ihre künftigen Möglichkeiten“ Sonderdruck Lenzinger Berichte
- [4] Textilservice Ciba-Geigy
- [5] F. Reinert: „Neuester Stand der Vernetzer für die Pflegeleichtausrüstung von cellulosehaltigen Textilien“ Textilveredlung 25 (1990), S. 322-327
- [6] BASF-Ratgeber: Textilausrüstung
- [7] SVCC Rigi-Kurs Herbst 1988; Dipl. Ing. Cherrl. T. Robinson, Sandoz, Basel: „Dimensionsstabilität von Web- und Maschenware“, S. 184 - 188, 195 - 197
- [8] Vortrag von Dr. D. Lämmermann, Hoechst AG, Frankfurt/Main (D) anlässlich der 30. Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn (A), 1991 „Neue Möglichkeiten zur formaldehydfreien Vernetzung von cellulosischen Fasern“
- [9] C. M. Welch: „High Speed Crosslinking - Durable Press Finishing without Formaldehyd“ Textile Chemist and Colorist, Vol. 22/5, Mai 1990, Seite 13-16
- [10] C. M. Welch: „Crosslinking Catalysts - Formaldehyd-Free Durable Press Finishing with BTCA in the Presence of Polar Nitrogenous Additives“ Textile Chemist and Colorist, Vol. 23/3, März 1991, Seite 29-33

KRITISCHE FRAGEN ZUR ZUKUNFT DER NMMO-TECHNOLOGIE

H. Firgo, M. Eibl, W. Kalt, G. Meister, Lenzing AG, Lenzing
 Vortrag, September 1994, Rudolstadt

Die 4 Fragen

- „Braucht die Zukunft überhaupt eine weitere cellulosische Faser?“
- „Ist die NMMO-Technologie für die künftigen ökologischen Anforderungen geeignet?“
- „Ist die NMMO-Technologie sicherheitstechnisch im kommerziellen Maßstab beherrschbar?“

werden sehr kritisch untersucht und nach eingehender Diskussion der involvierten Problematik positiv beantwortet.

The 4 questions

- „Does the future need an additional cellulosic fiber?“
- „Is the NMMO-technology suitable for the ecological demands of the future?“
- „Is the NMMO-technology flexible enough to meet the different market requirements?“
- „Is the NMMO-technology for safety reasons usable at a commercial production scale?“

are investigated in a critical manner and after a thorough discussion of the problems involved, a positive answer is reached for all of them.

Lenzing ist in Viskose weltweit die „Nummer 1“. Mit 268.000 to Jahresproduktion nimmt die Lenzing AG bei 1,7 Mio to weltweitem Verbrauch einen Marktanteil von 15 % ein.

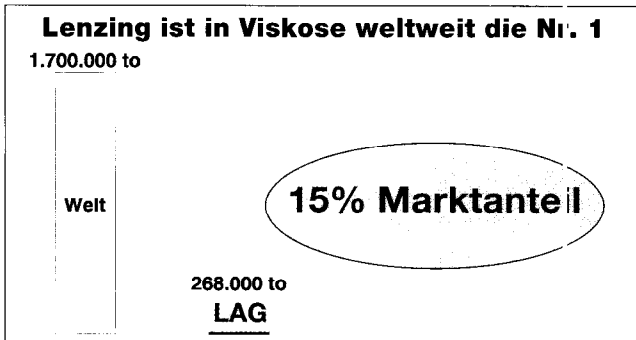


Abb. 1

Diese Marktführerposition wurde durch den Bau und Ausbau der South Pacific Viscose (SPV) in Indonesien und den Erwerb der Lenzing Fibers Corporation (LFC) in den USA erreicht.

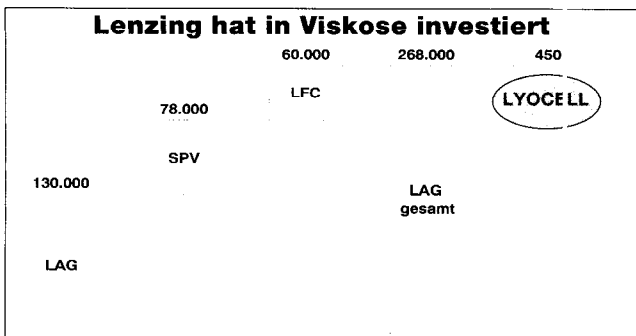


Abb. 2

Auch am Umweltsektor tätigte die Lenzing AG massive Investitionen, was die Lenzinger Zellstoff- und Viskoseproduktion zweifellos zur umweltverträglichsten weltweit machte.

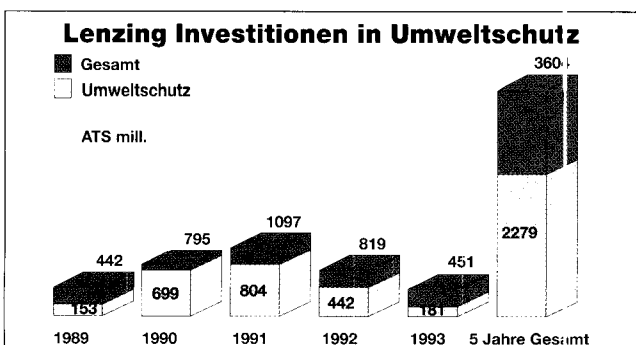


Abb. 3

Die Tatsache, daß sich Lenzing trotz dieses starken Bekenntnisses zur Viskosefaser zusätzlich mit der Entwicklung einer neuen man-made Cellulosefaser beschäftigt, führt gleich zur 1. kritischen Frage für die künftige Entwicklung der NMMO-Technologie:

„Braucht die Zukunft überhaupt eine weitere cellulosische Faser?“

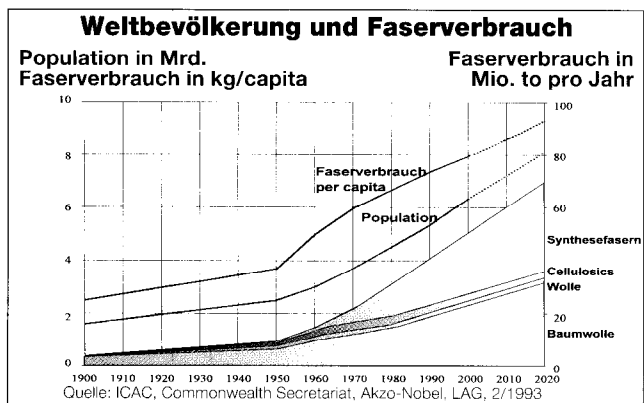


Abb. 4

In Abb. 4 sind das Wachstum der Weltbevölkerung, die Entwicklung des Gesamtfaserverbrauches und des „pro-Kopf-Faserverbrauches“ gegenübergestellt. Der enorme Zuwachs im Faserverbrauch ab 1950 geht im wesentlichen mit dem steilen Wachstum der Weltbevölkerung Hand in Hand. Der weltweite „pro-Kopf-Verbrauch“ hat sich in derselben Periode weltweit zwar mehr als verdreifacht, verursacht wird dieser Zuwachs aber vorwiegend durch die reichen Industriestaaten, wie Abb. 5 zeigt.

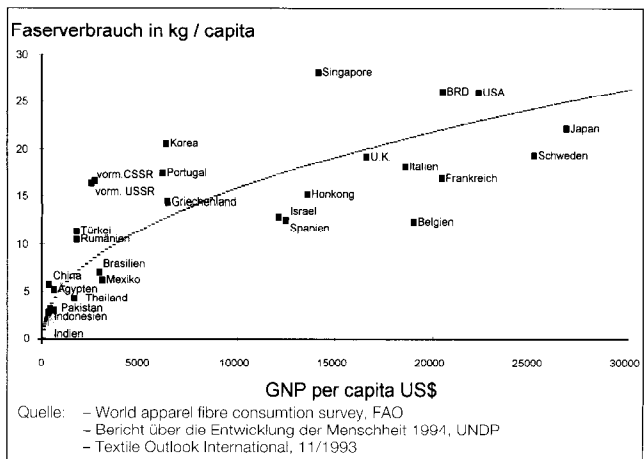


Abb. 5

Es gibt, wenn auch innerhalb einer großen Bandbreite, einen klaren Zusammenhang zwischen den Einkommensverhältnissen (hier ausgedrückt in GNP per capita) und dem Faserverbrauch, wobei offensichtlich zusätzlich auch größere Unterschiede in der nationalen „Textilkultur“ existieren.

Zur Beantwortung der Frage nach der Notwendigkeit einer zusätzlichen Cellulosefasergattung ist es an dieser Stelle natürlich interessant, sich den Anteil des Cellulosefaserverbrauchs (hier der Einfachheit halber nur des Baumwollverbrauchs) am pro-Kopf-Faserverbrauch anzusehen. Die Zusammenhänge sind auf den ersten Blick (Abb. 6) nicht sehr überzeugend, man könnte sie aber doch folgend interpretieren:

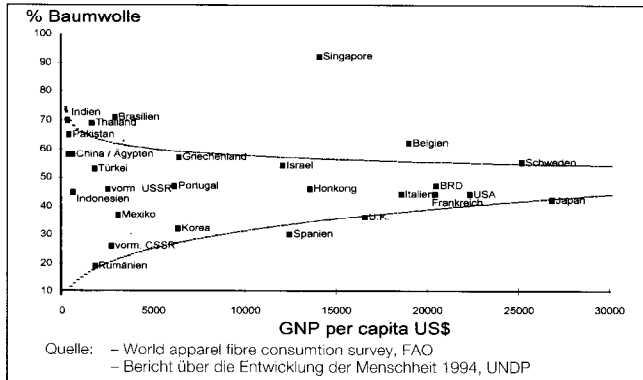


Abb. 6

In Ländern mit hohem Lebensstandard liegt der Baumwollverbrauch irgendwo zwischen 40 % und 55 %. Mit diesem Verhältnis Cellulosefasern / Synthefasern von ca. 1 : 1 werden dort die Marktbedürfnisse offensichtlich optimal abgedeckt.

In Ländern mit niedrigerem Einkommen ist der Cellulosefaseranteil eher abhängig von der Möglichkeit zur eigenen Baumwollproduktion, dem Grad der Industrialisierung und der Verfügbarkeit von Devisen für Baumwollimporte. So ist z. B. für große Baumwollproduzenten wie Indien, Pakistan, China die Cellulosefaser Baumwolle die vorwiegend verwendete Faser, in Ländern wie der ehemaligen Tschechoslowakei, Korea oder Mexiko machen die Synthefasern weit mehr als die Hälfte des Faserverbrauches aus. Interessant in diesem Zusammenhang sind die Verhältnisse in Deutschland. 1985 lag der BW-Anteil in W-Deutschland bei 43 %, der gesamte Anteil an Cellulosefasern (also Baumwolle plus „Cellulosics“) bei 52 %, während in O-Deutschland diese Anteile bei 22 % bzw. 59 % lagen.

Man kann über diese Interpretation verschiedener Auffassung sein, fest steht, daß sich beim Erreichen mittlerer bis hoher Bruttosozialprodukte die optimale Befriedigung der Marktbedürfnisse bei einem Verhältnis Synthefasern zu Cellulosefasern von ca. 1 : 1 einpendelt.

In Abbildung 4 sind die Daten bis zum Jahr 2000 der einschlägigen Literatur entnommen. Extrapoliert man in dieser Darstellung die Steigungen der Faserverbräuche linear, kommt man für 2020 weltweit zu einem Gesamtfaserverbrauch von etwa 70 Mio to, davon werden von Baumwolle ca. 32 Mio to (46 %) abgedeckt. Extrapoliert man in einem anderen Ansatz die Kurve für den pro-Kopf-Verbrauch unter Einbeziehung des Schätzwertes von 2002 (Quelle: Textile Outlook International 11/93) resultiert ein pro-Kopf-Verbrauch von ca. 9,2 kg, was bei 8,1 Mrd Menschen und z. B. 40 - 55 % Baumwollanteil in diesem Fall einen Baumwollbedarf von 30 - 41 Mio to bedeuten würde (Gesamtfaserverbrauch 75 Mio to).

Wie schon zuvor erwähnt, sind Prognosen über das Jahr 2020 äußerst spekulativ, aber man darf aus diesen Überlegungen doch folgendes ableiten:

Wenn der in den Industriestaaten übliche Komfort bei Textilien gehalten werden, und in den Entwicklungs- und Schwellenländern zumindest ein bescheidener Zuwachs im Faser-pro-

Kopf-Verbrauch stattfinden soll, müßte die Weltbaumwollproduktion in den nächsten 25 Jahren in der Größenordnung von mindestens 50 % steigen.

Solche Steigerungen waren in der Vergangenheit durch Erhöhung des Flächenertrages bei weitgehend gleichbleibender Anbaufläche ohne weiteres möglich. Auch wenn die ehrgeizigen Ziele verschiedener Länder, ihre Hektarerträge in der Baumwollproduktion zu erhöhen, erreicht werden sollten, wird eine derart große Erhöhung der Baumwollmenge allerdings wohl ohne Ausweitung der Anbauflächen nicht mehr möglich sein. Angesichts der Bevölkerungsentwicklung und der Abnahme an natürlichen Ressourcen gerade in einigen großen „Baumwollländern“ ist zu bezweifeln, ob dies wirklich machbar ist - beziehungsweise es stellt sich die Frage, ob dies sehr intelligent wäre. Immerhin wird sich bei den derzeitigen Wachstumsraten die Bevölkerung z. B. in Indien bis zum Jahr 2027 oder in Pakistan bis zum Jahr 2017 verdoppeln und die Produktion der „Naturfaser“ Baumwolle ist mit nicht unbeträchtlichem Ressourceneinsatz verbunden, wie Abb. 7 zeigt.

	USA	GRIECHENLAND	TÜRKEI	SYRIEN
Bewässerung (m ³ / kg BW)	bis 8 regional stark verschieden	2,4 - 3,6	n. a.	7,3 - 11,3
(% d. Anbaufläche)	10 - 100	93	73	100
Düngung				
N (kg / kg BW)	~ 0,08	~ 0,18	~ 0,16	~ 0,22
P (kg / kg BW)	~ 0,03	~ 0,07	~ 0,08	~ 0,16
K ₂ CO ₃ (kg / kg BW)	~ 0,02	~ 0,08	n. a.	--
Kalk (kg / kg BW)	bis 1,0	--	--	--
Pestizide / Herbizide / Entlaubungsmittel (kg / kg BW)	~ 0,013 bis 0,026	~ 0,012	~ 0,02	n. a.
Ertrag (kg BW / ha)	~ 750	~ 900	~ 910	~ 800

Quelle: The world of cotton, Conti Cotton 1989

Anbaufläche weltweit:	32,17 mio ha)	
Durchschnittsertrag weltweit:	593 kg / ha)	SAISON
Maximalerträge:	~ 1600 kg / ha (Australien, Israel))	1993/94
Minimalerträge:	~ 200 kg / ha (Tansania))	
	~ 280 kg / ha (Indien))	

Abb. 7

Die Hektarerträge sind regional sehr unterschiedlich und sind v. a. dort sehr hoch, wo bei trockenem Klima intensiv bewässert wird. Der Einsatz an Wasser ist vielerorts beträchtlich und erreicht in manchen Gegenden durchaus die unglaubliche Menge von einigen m³ Wasser pro kg Baumwolle. Angesichts dieser Zahlen wird die ökologische Katastrophe im Bereich des Aralsees durchaus verständlich.

Auch der Einsatz von Düngemitteln ist - wie die angeführten Beispiele zeigen - beachtlich, ganz zu schweigen vom beträchtlichen Einsatz von Pflanzenschutzmitteln, Unkrautvernichtungsmitteln und Entlaubungsmitteln, die die maschinelle Ernte erleichtern.

Zieht man dann noch die Reinigung und Bleiche der Baumwolle ins Kalkül, bleibt von der Natürlichkeit der „Naturfaser Baumwolle“ eigentlich nur mehr die Tatsache, daß sie am Acker wächst (und natürlich die gute Tragephysiologie, die allen Cellulosefasern gemeinsam ist).

Man darf bei dieser kritischen Betrachtung freilich nicht übersehen, daß gleichzeitig mit der Baumwolle eine große Menge an Baumwollsamens, dessen Öl einen wertvollen Rohstoff darstellt, produziert wird und die Baumwollproduktion und -verarbeitung in vielen, v. a. armen Ländern, auch ein wichtiger Arbeitgeber ist (Nahrungsmittelproduktionen - oder andere - könnten dort denselben Zweck allerdings vermutlich ebenso erfüllen).

Die Baumwollindustrie trägt diesen Umständen in den letzten Jahren auch vermehrt Rechnung und bemüht sich verstärkt z.B. biologischen Pflanzenschutz, Einsatz von Pheromonen und gentechnisch schädlingsresistent gemachte Sorten sowie verbesserte Bewässerungsmethoden einzuführen.

Ob diese „weicheren“ Produktionsmethoden nachhaltig erfolgreich sind, v. a. ob die gewohnt hohen Hektarerträge bei ähnlichen Produktionskosten gehalten werden können, bleibt abzuwarten.

Die Frage nach der Notwendigkeit einer neuen cellulosischen Faser kann angesichts dieser zumindest nachdenklich stimmenden Entwicklungen aus unserer Sicht daher zweifellos mit ja beantwortet werden.

Damit ergibt sich nahtlos der Übergang zur 2. kritischen Frage:

„Ist die NMMO-Technologie für die künftigen ökologischen Anforderungen geeignet?“

Zukünftige Technologien müssen besonders den Aspekten Ressourcenschonung und ökologische Verträglichkeit genügen.

	Baumwolle Arizona / Kalifornien	Southern Pine (USA) / Lyocell	Eucalyptus (Brasilien) / Lyocell	Eucalyptus (Spitzenwerte) / Lyocell
Flächenertrag kg / ha . a	~ 1200	2000 - 3000	6500 - 8400	9100 - 11000
Wasserverbrauch l / kg Faser	bis ~ 8000 Bewässerung	< 100 Zellstoff- + Lyocellproduktion (ohne Kühlwasser)		
Chemikalieneinsatz kg / kg Faser	~ 0,10 N ~ 0,02 P ~ 0,002 K ₂ CO ₃ ~ 0,17 Kalk ~ 0,018 Fungizide, Insektizide, Herbizide	~ 0,026 S ~ 0,023 MgO ~ 0,049 NaOH ~ 0,009 H ₂ O ₂ ~ 0,017 O ₂ ~ 0,002 O ₃ < 0,03 NMMO < 0,01 Hilfschemikalien		Zellstoff- produktion (Lenzing AG 1993) Lyocell- Produktion
Emissionen kg / kg Faser	Bodenbelastung? Grundwasser- belastung? Bleicheierabwasser?	~ 0,025 S (als SO ₄ ²⁻) Abwasser. ~ 0,014 Mg ²⁺) ~ 0,028 Na ⁺) ~ 0,007 CSB) nach ARA < 0,002 NMMO) < 0,001 NMM + M) < 0,004 CSB) nach ARA	< 0,0025 SO ₂ Abluft Zellstoff < 0,0008 NMM/M Abluft Lyocell	

Abb. 8

Holz ist ein erneuerbarer Rohstoff und Zellstoff bzw. LYOCCELL kann daraus, wie in Abb. 8 ersichtlich, mit ungleich besseren Hektarerträgen als Baumwolle produziert werden. Die dafür erforderliche entsprechende Plantagenwirtschaft ist heute bereits in ökologisch akzeptabler Art und Weise möglich. Der Einsatz von Düngemitteln und Pflanzenschutzmitteln ist bei der Holzproduktion im Vergleich zur Baumwolle vernachlässigbar. Gekoppelt mit Lenzinger Zellstoffherstellungstechnologie modernster Art und dem NMMO-Verfahren zur Faserherstellung ist LYOCCELL zweifellos eine ökologisch interessante Alternative zur Baumwolle, die nicht nur die wertvollen Ressourcen Agrarfläche und Wasser wesentlich weniger beansprucht, sondern auch bei den Emissionswerten sehr niedrig liegt. Zu den ökologischen Auswirkungen des Chemieeinsatzes bei der Baumwollproduktion auf Boden und Grundwasser bzw. nachfolgender Reinigungsschritte (z. B. Bleiche) liegen uns leider keine quantitativen Zahlen vor. Ein fundierter wissenschaftlicher Vergleich zwischen Holz- / Zellstoff- / LYOCCELL-Produktion einerseits und Baumwolle andererseits in einer Ökobilanz wäre jedenfalls sehr interessant; die wenigen Eckdaten, die hier präsentiert werden, können naturgemäß nur Anhaltspunkte sein, die Denkanstöße geben können und sollen (dasselbe gilt sinngemäß auch für Synthesefasern petrochemischer Provenienz).

Jedenfalls wird bei Betrachtung der Zahlen in Abb. 8 deutlich, warum wir der Meinung sind, daß die NMMO-Technologie eine sehr umweltverträgliche, ressourcenschonende Möglichkeit zur Cellulosefaserherstellung ist.

Auch wenn die spezifischen Zahlen für den Einsatz von N-Methylmorpholinoxid sehr klein sind, und dementsprechend klein auch die Emissionen aus einer LYOCCELL-Produktionsanlage, ergeben sich hochgerechnet auf Großproduktionsanlagen doch nicht vernachlässigbare Mengen, die in die Umwelt entlassen werden. Deshalb haben wir uns schon sehr früh mit den toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften von NMMO befaßt.

Einige Angaben zur Toxizität von NMMO

- **Akute orale Säugetiertoxizität (Ratte):** LD₅₀ > 10.000 mg / kg [Hüls AG]
- **Akute Fischtoxizität:** LC₀ 28,8 g / l; LC₅₀ 31,2 g / l (96 h); *Salmo gairdneri* R.; ÖNORM M6263 Teil 2; [Österr. Bundesanstalt für Wassergüte]
- **Bakterientoxizität:** EC₁₀ 14.900 mg / l (16 h) an *Pseudomonas putida* [Hüls AG]
- **Daphnientoxizität:** EC₅₀ 10.000 mg / l; EC₅₀ 14.000 mg / l; ÖNORM M 6264; [Österr. Holzforschungsinstitut Wien]
- **Algentoxizität:** Keine Wachstumshemmung von *Selenastrum capricornutum* durch Abwasser mit 5 g / l NMMO; OECD 201; [Österr. Bundesanstalt für Wassergüte]
- **Mutagenität:** nicht mutagen im DNA Repair-Test und Ames-Test
- **Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser:** log P_{OW} -1,8; OECD 107; [Lenzing AG]
- **Biologische Abbaubarkeit:**
 - < 5 % O₂-Verbrauch nach 20 d im BSB₂₀-Test [Hüls AG]
 - 18,8 % DOC-Eliminierung im Coupled Units Test [Hüls AG]
 - < 20 % CSB-Eliminierung im Zahn-Wellens-Test [Lenzing AG]
 - In Laborkläranlagen max. 25 % Eliminierung (alleinige C-Quelle) [Lenzing AG]

Abb. 9

Abb. 9 zeigt einige wichtige Daten zu diesem Thema, welche die Grundlage für die Einstufung in die Wassergefährdungsklasse 1 boten. Die Zahlen machen deutlich, daß es sich bei NMMO um eine wenig toxische Verbindung handelt, gegen deren Verwendung in großem Umfang zumindest gegenwärtig nichts spricht.

Die Einstufung von NMMO in Wassergefährdungsklasse 1 erfolgte dabei nicht wegen irgendwelcher toxischer Eigenschaften, sondern wegen der schlechten biologischen Abbaubarkeit in Standardtests wie dem Zahn-Wellens-Test oder dem OECD-Screening-Test.

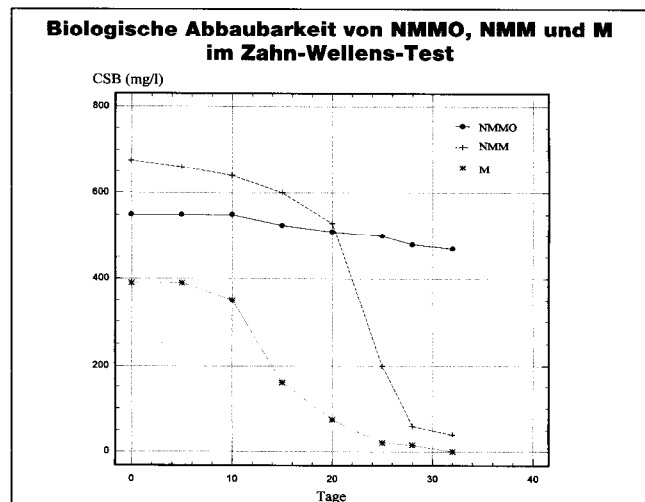


Abb. 10

Abbildung 10 zeigt den Abbau der 3 Hauptsubstanzen im Abwasser einer LYOCCELL-Produktionsanlage im Zahn-Wellens-Test durch nicht adaptierten Belebtschlamm.

Während Morpholin (M) nach einer Adaptionphase von ca. 10 Tagen gut abgebaut wird (Abbau nach 28 Tagen > 90 %) und auch N-Methylmorpholin (NMM) nach zwar wesentlich längerer Adaptionzeit von ca. 20 Tagen sehr gut (ebenfalls > 90 %) eliminiert wird, ist bei N-Methylmorpholinoxid (NMMO) auch nach 32 Tagen noch nicht einmal ein 20 %iger Abbau erreicht, sodaß NMMO unter diesen Versuchsbedingungen als persistente Verbindung bezeichnet werden muß.

Diese scheinbar schlechte Bioeliminierbarkeit in Standardtests verursachte bei uns doch einige Bedenken bezüglich der Eignung dieses Lösungsmittels für eine zukünftige Großtechnologie.

Nicht zuletzt auch wegen einer Vorschreibung unserer Wasserrechtsbehörde untersuchten wir deshalb das Abbauverhalten von NMMO in einer 2-stufigen Pilotkläranlage, die ein Abbild unserer neuen, hochmodernen biologischen Abwasserreinigungsanlage in Lenzing ist.

Ziel des Pilotkläranlagenversuches war es zu untersuchen, ob unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in der ARA-Großanlage vorliegen, eine Adaption des Klärschlammes gelingt, und ob bzw. wie weit NMMO sowie dessen Reaktionsprodukte NMM und M unter diesen Bedingungen abgebaut werden.

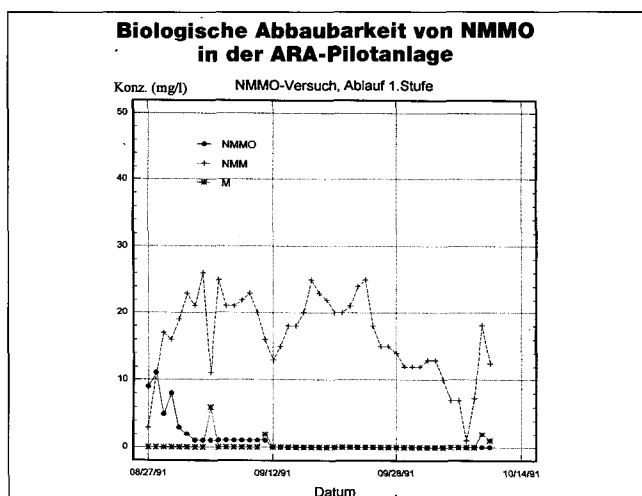


Abb. 11a

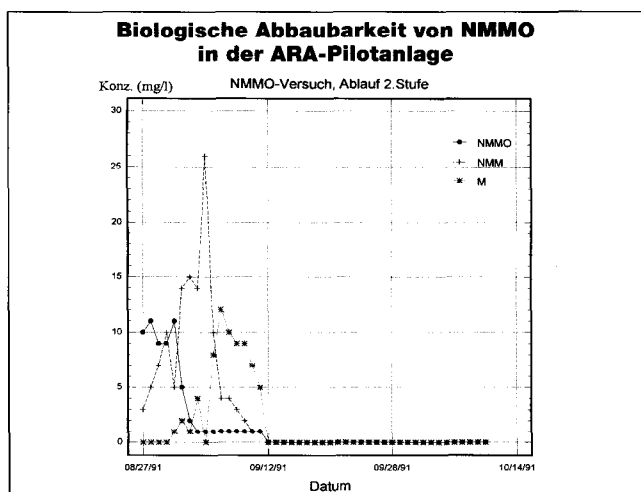


Abb. 11b

In Abbildungen 11 a) b) ist das erfreuliche Ergebnis dieser Untersuchungen dargestellt. Die Pilotkläranlage besteht aus 2 voneinander unabhängigen, identischen Straßen, wobei eine Straße mit dem aktuellen Abwasser unserer Zellstoff- / Viskoseproduktion gefahren wurde (Straße 2), die andere (Straße 1) mit demselben Abwasser, aber mit einer NMMO-Dosierung von ca. 27 mg / l, was in etwa dem doppelten Erwartungswert einer 20.000 - 30.000 jato LYOCCELL-Anlage am Standort Lenzing entsprechen würde.

Die ersten 14 Tage des Versuchszeitraumes können als Adaptionphase betrachtet werden. In dieser Zeit fiel die NMMO-Konzentration im Ablauf der 1. Stufe ständig ab (Abb. 11 a), bis schließlich kein NMMO mehr nachgewiesen werden konnte. Bis auf wenige Ausnahmen konnte auch Morpholin nicht nachgewiesen werden. Schon aus Vorversuchen war

bekannt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der NMMO-Eliminierung der Abbau von Methylmorpholin sein dürfte. NMM war demnach auch die einzige der 3 betrachteten Verbindungen, die während des gesamten Versuchszeitraumes im Ablauf der 1. Stufe in meßbarer Konzentration vorhanden war.

Im Ablauf der 2. Stufe (Abb. 11 b), die der Emission in den Vorfluter entspricht, ändert sich das Bild dahingehend, daß nach ca. 14 Tagen keine einzige der 3 Verbindungen mehr nachweisbar war. Schön erkennbar ist die schrittweise Adaption an den NMM- und anschließend den M-Abbau.

Ein Vergleich der Gesamt-CSB-Abbauleistungen der beiden Straßen zeigte, daß durch die NMMO-Dosierung die Abbauleistung hinsichtlich der anderen Inhaltsstoffe der Zellstoff- und Viskosefaserproduktion nach der Adaptionphase absolut nicht negativ beeinflusst wurde.

Auf Grund der Bewertung der toxikologischen Eigenschaften von NMMO, der positiven Befunde zur Abbaubarkeit und der vergleichsweise geringen spezifischen Umweltbelastung einer LYOCCELL-Produktion kann damit wohl auch die zweite Frage positiv beantwortet werden.

Die 3. kritische Frage ist eine in Fachkreisen besonders häufig und manchmal auch emotional geführte:

„Ist die NMMO-Technologie flexibel genug, um den differenzierten Marktanforderungen zu genügen?“

Manche Cellulose- und Faserexperten sind der Meinung, daß bei der Faserherstellung nach der NMMO-Technologie zu wenige Möglichkeiten der Einflußnahme auf die Fasereigenschaften existieren. Bei der Viskosefaser hat man von der Viskosezusammensetzung (DP, Alkaliverhältnis, CS₂-Einsatz, Reife, Modifier) über Spinnbadparameter (H₂SO₄-, ZnSO₄-, Na₂SO₄-Konzentrationen, Temperatur) bis zu den Spinnparametern (Düsenlochdurchmesser, Verzug, Verstreckung, 2. Bad usw.) eine Vielzahl an Parametern zur Verfügung, die man fast beliebig kombinieren kann. Damit ist eine große Anzahl verschiedener Fasertypen herstellbar.

Beim NMMO-Verfahren ist man vermeintlich auf wesentlich weniger Parameter beschränkt und nach dem derzeit gängigen Luftspaltspinnverfahren resultiert im wesentlichen immer dieselbe Faser, wobei sich lediglich das Niveau der Faserdaten in Abhängigkeit von der Güte des Zellstoffs ändert: LYOCCELL-Fasern haben eine sehr hohe relative Naßfestigkeit (> 80 %), hohen Naßmodul, hohe Schlingenfestigkeit und - last not least - sie fibrillieren. Die ersten drei genannten Eigenschaften, die LYOCCELL gerade von den Viskosefasern so positiv abheben, sollen eigentlich gar nicht verändert werden, ganz im Gegenteil diese Eigenschaften sollen erhalten bleiben.

Verändert werden soll lediglich das Fibrillierungsverhalten von LYOCCELL und zwar in der Art und Weise, daß der Fibrillierungsgrad gezielt gesteuert werden kann. Die Fibrillierungsneigung der Faser ist - wie wir mittlerweile wissen - in vielen Anwendungsgebieten eine durchaus erwünschte Eigenschaft.

Obwohl wir erst am Anfang der NMMO-Technologie stehen, haben wir doch schon einige Parameter gefunden, mit denen man die Fibrillierbarkeit der Faser ganz wesentlich beeinflussen kann.

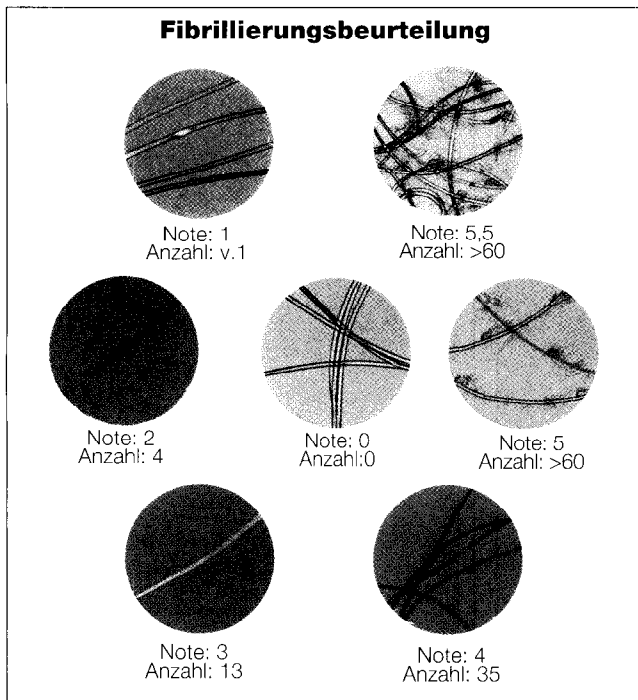


Abb. 12

Abb. 12 zeigt unsere Lenzing-intern verwendete „Fibrillierungsskala“.

Die Fasern werden geschnitten, in kleinen Fläschchen in Wasser auf einem Laborschüttler unter definierten Bedingungen geschüttelt und anschließend unter dem Mikroskop beurteilt.

Dabei wird

- a) die Fibrillenanzahl auf einer bestimmten Faserlänge ausgezählt und
- b) das Aussehen der Fibrillen benotet

Abb. 13 zeigt z. B. den großen Einfluß des eingesetzten Zellstoffes auf das Fibrillierungsverhalten von LYOCELL Fasern.

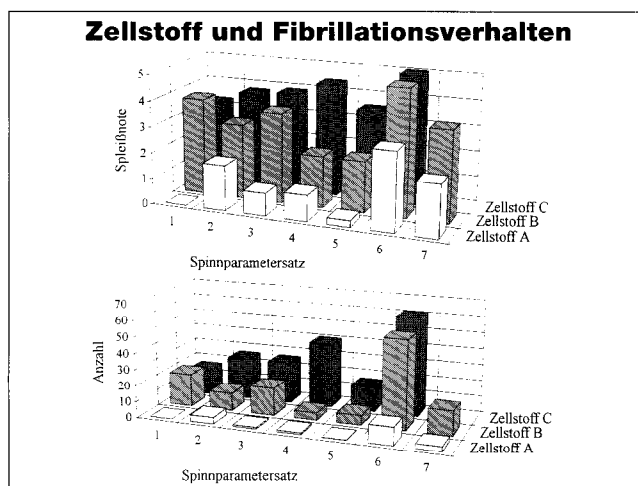


Abb. 13

Man sieht deutlich, daß der Zellstoff A bei 7 verschiedenen Spinnparametersätzen, sowohl bei der Spleißnote als auch bei der Fibrillenanzahl wesentlich besser abschneidet als der Zellstoff B, Zellstoff C liegt unter den meisten Bedingungen am schlechtesten.

In Abb. 14 ist der Zusammenhang Fibrillierungsneigung mit einigen der in Abb. 13 verwendeten Spinnparametern dargestellt, wobei die einzelnen Einflußgrößen nicht absolut sondern innerhalb des jeweiligen Untersuchungsintervalls normiert

von 0 bis 1 aufgetragen sind (dementsprechend sind die Steigungen der Geraden auch nicht absolut zu sehen). Fibrillierungsarme Fasern sind demnach bei minimalem Lochausstoß, maximaler Luftfeuchtigkeit im Luftspalt, maximaler Luftspalllänge und maximaler Modifikerkonzentration erhältlich.

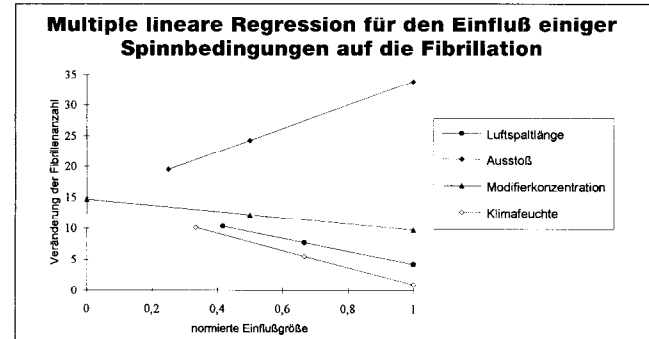


Abb. 14

Eine andere Möglichkeit der Fibrillierungsverringering ist die chemische Vernetzung der Cellulosefibrillen. Aus der Hochveredelungschemie der Baumwolle und der Cellulosegeneratfasern ist schon sehr lange bekannt, daß man mit verschiedensten Hydroxylgruppenreaktiven Verbindungen durch Fibrillenvernetzung z. B. die Knittereigenschaften von Cellulosetextilien verbessern kann. Auch die Vernetzung der Fibrillen von Fasern, die nach dem NMMO-Verfahren hergestellt werden, wurde bereits 1983 beschrieben ¹⁾.

Will man die Fibrillenvernetzung zur Verringerung der Fibrillierung ausnützen, hängt es allerdings stark von der Art des Vernetzungsmittels und den Vernetzungsbedingungen ab, ob man die LYOCELL-Faser mit einer solchen Behandlung verbessert oder aber mehr oder weniger „zerstört“.

Abb. 15 zeigt am Beispiel DHDMI, einem bekannten formaldehydfreien Vernetzer, den äußerst starken Einfluß der Vernetzungsbedingungen auf die Fasereigenschaften.

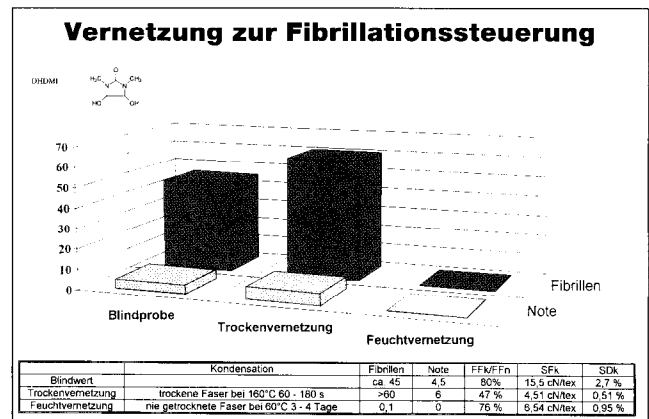


Abb. 15

Die unbehandelte Faser liegt bei Spleißnote 4,5 und ca. 45 Fibrillen. Eine Trockenvernetzung bei 160 °C verschlechtert nicht nur die physikalischen Faserdaten (rel. Naßfestigkeit unter 50 %, Rückgang der Schlingenfestigkeit auf 30 %), sondern verstärkt die Fibrillierungsneigung noch deutlich (Note 6, Fibrillen > 60). Im Gegensatz dazu wird bei einer Feuchtvernetzung die Fibrillierung von LYOCELL auf Null gedrückt, wobei zumindest die hohe relative Naßfestigkeit weitgehend erhalten bleibt. Die Schlingenfestigkeit sinkt auch hier auf 40 %, hat aber noch akzeptables Niveau.

Abb. 16 zeigt den dramatischen Unterschied zwischen diesen beiden Bedingungen, wie sie sich nach dem Schüttelttest unter dem Mikroskop präsentieren. Offensichtlich führt die Feuchtvernetzung zu interfibrillärer Vernetzung, die Trockenvernetzung vorwiegend zu intrafibrillärer Vernetzung, es kommt hier bei mechanischer Beanspruchung im nassen Zu-

stand teilweise zu einer echten Desintegration der Faser in Fibrillen. Dies könnte durchaus einmal interessant werden, falls - für welche Zwecke immer - sehr hohe Fibrillierungsneigung erwünscht wird.

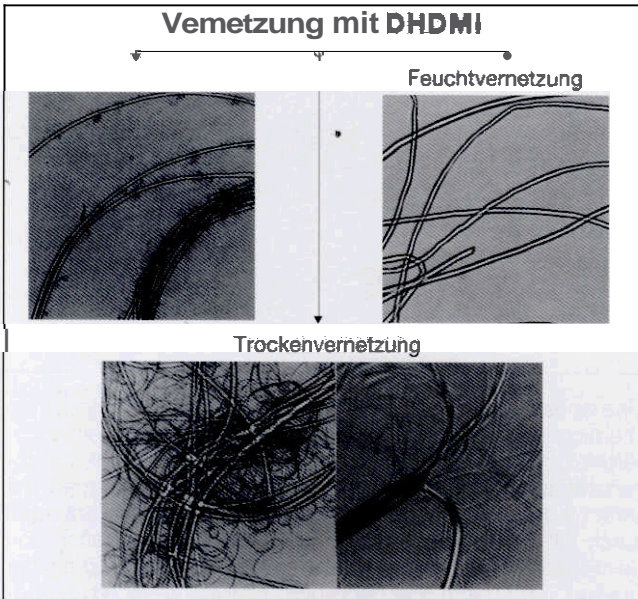


Abb. 16

Ein weiterer interessanter Zugang zur Fibrillierungsproblematik sind Additive, die - an verschiedenen Stellen des Faserherstellungsprozesses und unter bestimmten Bedingungen eingesetzt - teilweise eine sehr starke Verringerung der Fibrillierung bewirken. Über die Mechanismen der Wirkungsweise dieser „Modifizier“ sind wir uns leider noch nicht im klaren, es existieren nur gewagte Arbeitshypothesen.

In Abb. 17 ist die Auswirkung eines solchen „Modifizier“ dargestellt.

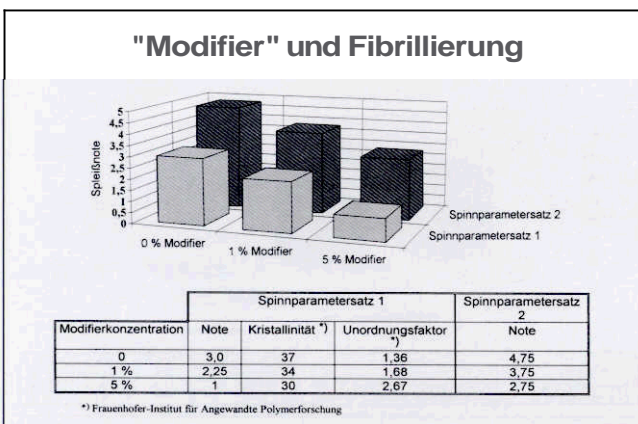
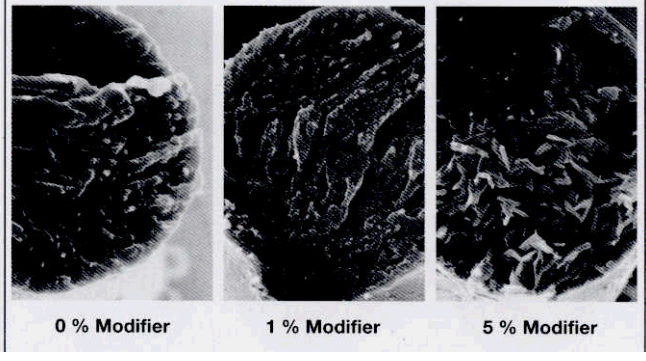


Abb 17

Zunehmende Menge an Additiv bewirkt stärkere Abnahme der Fibrillierung. Bei geeigneten Spinnparametern (Parametersatz 1) sind ohne weiteres Fibrillierungsnoten von 1 erreichbar. Strukturuntersuchungen, die am Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung (Teltow Seehof) an diesen Proben durchgeführt wurden, zeigen abnehmende Kristallinität und zunehmende Unordnung mit stsgender Modifizierkonzentration. An den Ergebnissen des Spinnparametersatzes 2 erkennt man, daß der „Modifizier“ hier zwar auch positiv wirkt, daß zur Herstellung von wirklich fibrillierungsarmen Fasern aber mehr als nur „Modifizier“ notwendig sind.

Auf Abb. 18, auf der die elektronenmikroskopischen Faserquerschnitte zu sehen sind, erkennt man ebenfalls den großen Einfluß, den Additive unter bestimmten Bedingungen auf die Faserstruktur haben können.

"Modifizier" und Fibrillenstruktur



Die angeführten Beispiele zeigen, daß bereits nach relativ kurzer Forschungszeit eine ganze Reihe von Möglichkeiten gefunden wurde, mit denen das Fibrillierungsniveau beeinflußt werden kann.

Last not least sei zum Thema Flexibilität der NMMO-Technologie noch erwähnt, daß hinsichtlich der Rohstoffauswahl gegenüber dem Viskoseverfahren ganz beträchtliche Vorteile bestehen. Anders als beim Viskoseverfahren scheint auch der Einsatz sehr billiger Zellulosequellen realisierbar, die hohen Anforderungen an die Reinheit und Reaktivität des Chemiezellstoffes werden im Fall der NMMO-Technologie nicht gestellt.

Beispiele von Rohstoffalternativen für die NMMO-Technologie

	LAG-Buchensulfitt Rohstoff 1)	Strohzellstoff 75 % α -Cell.	Fichtensulfitt Papierzellstoff	Altpapier deinkt 2)	Putzlappen I (alte Geschirrtücher) 3)	Putzlappen II (alte Unterwäsche) 3)
FFk (cN / tex)	36	31	39	20	31	37
FDk (%)	11	10	11	10	11	10
FFn (cN / tex)	30	23	30	n.b.	26	32
FDn (%)	13	13	13	n.b.	15	14
NM (cN/tex/5%)	11	8	11	n.b.	8	11
SF (cN / tex)	12	12	16	n.b.	11	14

1) nicht extrahierter, ungebleichter Rohstoff für Chemiezellstoff
 2) Aus Lenzing AG - Papierfabrik
 3) Nicht gereinigt.

In Technikumsversuchen (Abb. 19) erhielten wir auch aus sehr billigen Papierzellstoffen, ungebleichtem Chemiezellstoff und sogar noch aus deinktem Altpapier Fasern mit sehr beachtlichen physikalischen Eigenschaften. Sogar die stoffliche Wiederverwertung von 100 % Baumwoll- bzw. Cellulosegeneratfasern scheint mit der NMMO-Technologie machbar. Die notwendige Reinheit der Cellulosequelle wird sich an den Produktanforderungen des Marktes und den Problemen der Lösungsmittelrückgewinnung orientieren.

Jedenfalls scheint der Einsatz solcher Rohstoffe für Nonwovens Produkte, billige Folien oder Formkörper, sowie Fasern im höheren Titerbereich durchaus denkbar.

Nach diesem kleine Exkurs in die Möglichkeiten der Fibrillierungsbeeinflussung und der Rohstoffauswahl kann man die Frage nach ausreichender Flexibilität der NMMO-Technologie wohl ebenfalls mit einem eindeutigen „Ja“ beantworten.

Ein weiterer kritischer Punkt, der hin und wieder als Argument gegen die NMMO-Technologie verwendet wird, ist die thermische Labilität des Lösungsmittels NMMO. Hier stellt sich die vorerst letzte kritische Frage:

„Ist die NMMO-Technologie sicherheitstechnisch im kommerziellen Maßstab beherrschbar?“

Schon seit NMMO als Lösungsmittel für Cellulose vorgeschlagen wurde, ist bekannt, daß in solchen Lösungen sowohl NMMO selbst als auch die Cellulose abgebaut wird.

Ein großer Fortschritt wurde gemacht, als Brandner / Akzo 1980²⁾ erkannte, daß mit Antioxidantien wie GPE der Celluloseabbau ganz wesentlich gebremst werden kann. Es folgten eine Reihe von anderen Publikationen, die sich mit der Stabilisierung von NMMO und Cellulose beschäftigten. Es wurden Phosphate / Phosphonate (Courtaulds)³⁾, Basen (VEB Schwarzta)⁴⁾, substituierte Phenole (VEB Schwarzta)⁵⁾ und Reduktionsmittel wie Hydroxylamin und ähnliche (VEB Schwarzta)⁶⁾ vorgeschlagen. Als Maß für die Stabilisierung wurde immer der Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose und der Verlust an NMMO verwendet. Das Thema Exothermien bzw. Explosionen wird in diesen Veröffentlichungen nicht behandelt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei einer wirklich effektiven Stabilisierung immer drei Aspekte zu berücksichtigen sind (Abb20):

Zweck der Stabilisierung

- Vermeidung von NMMO-Verlusten (ökonomischer Aspekt)
- Vermeidung des Zellstoffabbaus, Erreichen von rheologischer Konstanz an der Spinnmaschine (Aspekt der Produktqualität)
- Vermeidung von Exothermien, Verpuffungen, Explosionen (Arbeitssicherheits- und ökonomischer Aspekt)

Abb. 20

Man kann ohne weiteres behaupten, daß im Labor- und Technikumsmaßstab alle 3 Ziele mit den publizierten Methoden erreicht werden können, wenn darauf geachtet wird, daß keine katalytisch wirksamen Initiatoren durch Unachtsamkeit ins System gelangen.

Auch im großtechnischen Maßstab sind alle 3 Probleme zu lösen (immerhin betreibt Courtaulds eine 18.000 jato-Anlage, die Lenzing AG eine 1,2 tato Anlage), hier ist allerdings die Vermeidung von exothermen Zwischenfällen schon wesentlich kritischer. Buijtenhuijs⁷⁾ war der erste (1986), der öffentlich darauf aufmerksam machte, daß unter bestimmten Bedingungen (höhere Temperaturen und Kontamination mit Kupfer) eine „thermal runaway reaction“ nicht ausgeschlossen werden kann.

Abb. 21 veranschaulicht dieses auch bei Eisenverunreinigungen auftretende Phänomen anhand von Messungen in einem Sicherheitskolorimeter. Man sieht deutlich, daß bereits bei 10 ppm die Temperatur, bei der die Proben temperatur schneller steigt als die Heizungs temperatur, von ca. 152 °C auf ca. 140 °C sinkt, bei 60 ppm Eisen sogar auf 131 °C.

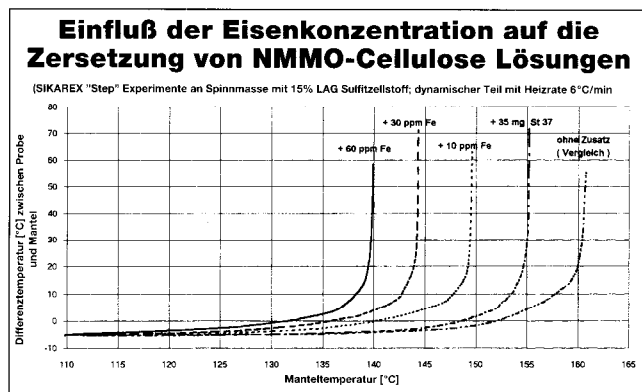


Abb. 21

Damit steht man vor dem Problem, daß man ein gegen Eisen empfindliches Medium großtechnisch in Stahlapparaten herstellen und transportieren muß und dies bei einem Verfahren, das zur Lösungsherstellung und -verarbeitung durchaus Temperaturen von 80 bis 130 °C erfordert.

Weiters erschwerend kommt hinzu, daß die Verweilzeit des hochviskosen Mediums bei höherer Temperatur einen beträchtlichen Einfluß auf die Thermostabilität hat, wie Abb. 22 zeigt.

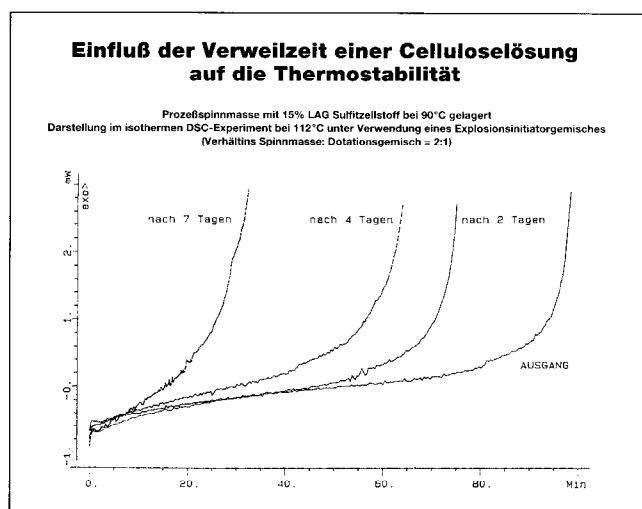


Abb. 22

Die immer kürzer werdende Zeit bis zum Eintritt der Exothermie bei warmgelagerten Proben bedeutet, daß die Abbauprodukte einer NMMO / Cellulose Lösung zu einer zusätzlichen Destabilisierung des Systems führen. Der Abbau bzw. die Zersetzung solcher Lösungen besitzt damit die Merkmale einer selbstbeschleunigenden Reaktion.

Eine zusätzliche Steigerung der Problematik besteht darin, daß es in großtechnischen Anlagen bei Auslösung einer katalytischen Reaktion in einem kleinen Volumenelement wegen der sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit der Cellulose Lösung zu einem Wärmestau kommen kann, der dann zu Temperaturen führt, bei denen NMMO per se nicht mehr stabil ist.

Eine ausreichende Stabilisierung von NMMO / Cellulose Lösungen ist daher nur durch ein Paket von Maßnahmen zu erreichen, das sich nicht alleine auf die Zugabe von geeigneten Chemikalien beschränken kann (Abb. 23):

Thermische Stabilisierung		
Technische Maßnahmen	Metallionenmanagement	Chemische Stabilisierung
<ul style="list-style-type: none"> • rasche, schonende Lösungsherstellung im Filmtruder • optimiertes Verweilzeit- und Temperaturprofil in der Anlage • speziell auf die Problemstellung angepaßte Apparate und Aggregate 	<ul style="list-style-type: none"> • optimale Werkstoffauswahl • ständiges Edukt-screening 	<ul style="list-style-type: none"> • DP-Stabilisierung • NMMO-Stabilisierung • Stabilisierung gegen Exothermien

Abb. 23

Da immer alle 3 Maßnahmen gleichzeitig erforderlich sind, sind Stabilisierungssysteme sehr komplex und können (nicht auch zuletzt aus Geheimhaltungsgründen) hier nicht detailliert erläutert werden.

Die folgenden Beispiele aus unseren Arbeiten zu diesem Thema sollen zeigen, wie man mit chemischen Methoden den DP der Cellulose sowie NMMO stabilisieren und dabei gleichzeitig noch die Stabilität gegen Exothermien erhöhen kann. Dies ist keineswegs selbstverständlich.

Es ist anzunehmen, daß ein exothermes Durchgehen der Lösung mit einer Radikalkettenreaktion gekoppelt ist.

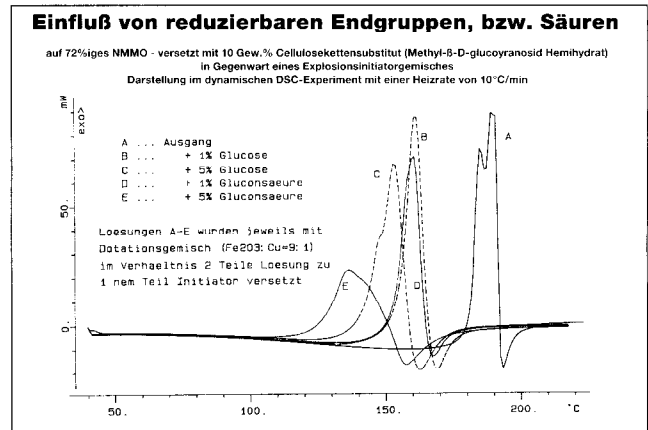


Abb. 25

Die Zugabe von Glucose stabilisiert zwar den DP der Cellulose (siehe ²⁾), auf die thermische Stabilität der Lösung hat sie aber wie Abb. 25 zeigt, einen sehr negativen Effekt.

Die ebenfalls dargestellte Auswirkung von Gluconsäure auf die Thermostabilität zeigt einerseits deutlich, welche fatalen Folgen Säuren bzw. Säurebildung im System haben, andererseits aber auch, daß Komplexbildner für Metallionen nicht in jedem Fall positiv wirken.

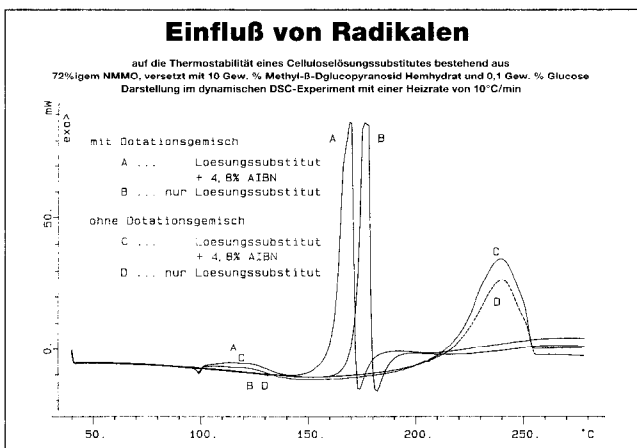


Abb. 24

Abbildung 24 zeigt den Einfluß des Radikalstarters AIBN (Azoisobutyronitril) auf die thermische Stabilität einer Modellösung bei der anstelle von Cellulose eine Mischung von Methyl-D-Glucopyranosid und Glucose verwendet wird.

Interessant ist, daß die Erzeugung von Radikalen ohne weiteren Initiator keine auffällige thermische Destabilisierung der Lösung bewirkt.

Einen wesentlich stärkeren Einfluß als der Radikalstarter hat die Zugabe unseres Initiatorgemisches, das aus Fe₂O₃ und Cu im Verhältnis 9 : 1 besteht. Fügt man einer AIBN-haltigen NMMO-Lösung zusätzlich noch diesen Initiator hinzu, kommt es zwar zu einer weiteren, aber nur kleinen Absenkung der Zersetzungstemperatur.

Radikalbildung alleine ist demnach für Exothermien bei tiefen Temperaturen noch nicht ausreichend. Zusätzlich ist noch Metallkatalyse notwendig, die dann allerdings zu noch tieferen Zersetzungstemperaturen führt.

Reduktionsmittel, die in der Literatur als Stabilisatoren angeführt sind, sind im Hinblick auf die Stabilisierung gegen Exothermien auch nicht unproblematisch.

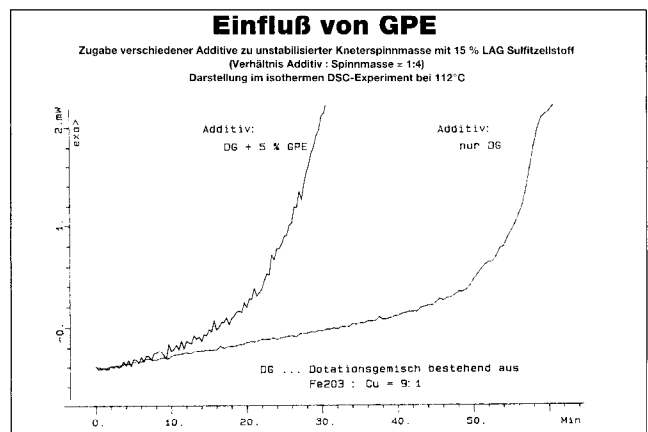


Abb. 26

Die positive Wirkung von Basen auf den NMMO-Abbau ist ebenfalls bekannt ⁴⁾, allerdings kommt es bei reiner Basenstabilisierung insbesondere bei größeren Verweilzeiten und höheren Konzentrationen zu verstärktem DP-Abbau.

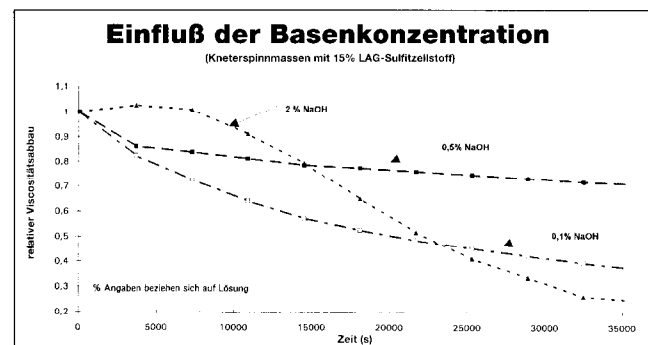


Abb. 27

Abb. 27 zeigt die Abnahme der Viskosität, gemessen in einem Rotationsviskosimeter, bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen. Die Ergebnisse sind nicht absolut zu verstehen, sondern hängen von der Qualität des eingesetzten NMMO ab. In diesem Fall ist beim Übergang von 0,1 % NaOH auf 0,5 % NaOH eine Verbesserung der DP-Stabilisierung zu sehen, bei Steigerung auf 2 % NaOH tritt nach einer Anfangsphase (ca. 2 Stunden) mit sehr guter Stabilisierung ein anschließend umso schnellerer Abbau auf.

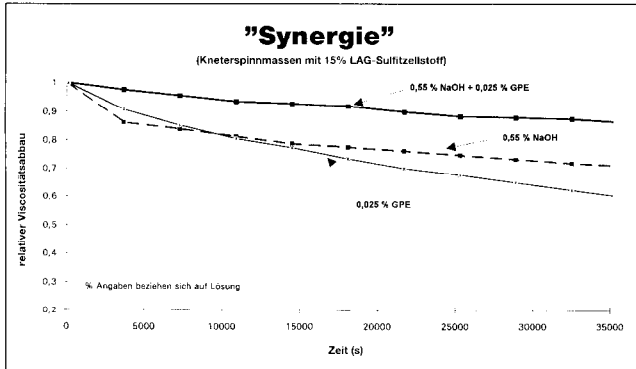


Abb. 28

Anders sieht es aus, wenn die Basenstabilisierung mit einer Stabilisierung mit Antioxidans kombiniert wird. Abb. 28 zeigt, daß eine solche Kombination sogar in einem als synergistisch zu bezeichnenden Effekt auf die DP-Stabilisierung resultiert.

Die thermische Stabilität, gemessen an der Zeit, nach der ein exothermes Durchgehen der Lösung bei einer Temperatur von 112 °C mit dem Initiatorgemisch erzwungen wird, wird durch die Kombination Base / GPE ebenfalls deutlich gesteigert, wie Abb. 29 veranschaulicht.

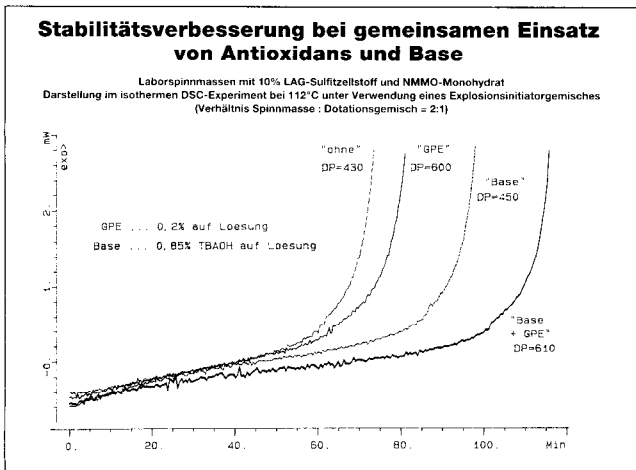


Abb. 29

Dieses Beispiel zeigt zudem, daß es auch im System NMMO / Cellulose durchaus gerechtfertigt ist, von primärer und sekundärer Stabilisierung zu sprechen. Primäre Stabilisierung wird demnach durch den Einsatz von pH-Regulatoren erreicht, während das Antioxidans als Sekundärstabilisator aufgefaßt werden kann, wobei gleichzeitig eine in der DP-Stabilisierung erkennbare synergistische Wirkung erzielt wird.

An Hand dieser Beispiele wird klar, daß bei der chemischen Stabilisierung gegen Exothermien ein weites Forschungsfeld offen ist und daß hier viel Optimierungspotential existiert. Es muß jedoch noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß ohne entsprechende technische Maßnahmen ein sicherer Betrieb von kommerziellen Anlagen aus unserer Sicht nur eingeschränkt möglich ist. Wenn allerdings die Kombination Chemie / Technik vernünftig gelöst ist, ist auch die vierte und letzte kritische Frage positiv zu beantworten.

Somit kommen wir zu dem Schluß, daß LYOCELL auf Grund der hervorragenden physikalischen und tragephysiologischen Eigenschaften und der umweltfreundlichen Herstellungsmöglichkeit die Cellulosefaser der Zukunft ist.

Literatur:

- 1) M. Dubè, R.H. Blackwell, Precipitation and crystallisation of cellulose from aminoxide solutions, TAPPI International Dissolving and Speciality pulps conference 1983, Boston.
- 2) A. Brandner und H. G. Zengel (AKZO G.m.b.H.), Molding and spinning compositions based on cellulose with a low content of low-molecular-weight degradation products, Eur. Pat. Appl. 47929, 1982; Chem. Abstr. 97 7727d CA.
- 3) P. R. Laity, Polymer solutions, PCT Int. Appl. 8304415, 1983; Chem. Abstr. 100 122267wCA.
- 4) H. Franz, P. Reusche, W. Schoen, E. Wiesener, E. Taeger, H. Schleicher und B. Lukanoff (VEB C Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“), Thermally stable pulp-amine oxide solution for preparation of fibers, films, and molded articles from regenerated cellulose, Ger. (East) 218104, 1985; Chem. Abstr. 103 162088gCA.
- 5) Ch. Michels und H. Mertel (VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“), Stable cellulose solutions, Ger. (East) 229708, 1985; Chem. Abstr. 104 226573sCA.
- 6) B. Lukanoff und H. Schleicher (Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerchemie), Reduction of cellulose decomposition in amine oxide containing cellulose solutions, Ger. (East) 158656, 1983; Chem. Abstr. 98 217475s CA.
- 7) F. A. Buijtenhuijs, M. Abbas und A. J. Witteveen, Papier (Darmstadt) 40 (1986) Nr. 12, S. 615-619.
- 8) O.I. Aruoma, A. Murcia, J. Bulter und B. Halliwell, J. Agric. Food Chem. 41 (1993) Nr. 11, S 1880-1885.

ERFAHRUNGEN BEI DER VERSPINNUNG VON LYOCELLFASERN

Johann Leitner, Lenzing AG

Untersuchungen aus der Spinnerei an Hochleistungsmaschinen haben gezeigt, daß Lyocellfasern sich im Spinnverhalten wenig von Modal und Viscosefasern unterscheiden. Höhere Festigkeiten und Haarigkeit könnten unter anderem Ansatzpunkte für neue Entwicklungen sein.

Investigations of fiber spinning at high performance machinery have shown that Lyocellfibers differ little from viscose and modal fibres. Higher tensile strength and hairyness could however, show possibilities for new developments.

Faserentwicklungen bzw. neue Fasern werden mit dem Bestreben entwickelt, bekannte Eigenschaften zu verbessern (z. B. bessere Garnqualität durch Einsatz feinerer Fasern) oder neue Fasern bzw. Produkteigenschaften anzubieten (z. B. Griffverbesserungen durch Mikrofasern).

Bei der Entwicklung neuer Fasern werden neben der laufenden Kontrolle der Faserparameter immer wieder Weiterverarbeitungsversuche der textilen Anwendung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit den Kennwerten von Fasern und Garnen marktüblicher Rohstoffe verglichen, ehe erste Verarbeitungen auf industrieller Basis durchgeführt werden.

In unseren anwendungstechnischen Labors werden für derartige Versuche ausschließlich Hochleistungsmaschinen eingesetzt, da wir die Auffassung vertreten, daß neue Fasern den Ansprüchen von Hochleistungsmaschinen zu entsprechen haben, um am Markt reüssieren zu können.

Bei der aktuellen Entwicklung unserer Lyocellfasern wird diese Vorgangsweise ebenfalls eingehalten.

Aufgrund der konstanten Verarbeitungsbedingungen und der Prüfbedingungen in unseren Labors erhalten wir über lange Zeiträume repräsentative Ergebnisse über den aktuellen Stand von Entwicklungen, speziell auch im Vergleich zu Lenzing Viscose- und Lenzing Modalfasern.

Am Vergleich der Garnqualität, welche aus Viscose-, Modal- und Lyocellfasern aus dem Hause Lenzing der Faserfeinheit 1,7 und 1,3 dtex hergestellt wurden, lassen sich im wesentlichen folgende Erkenntnisse gewinnen:

Ringgarne:

Die Garngleichmäßigkeit von Lyocell-Garnen ist vergleichbar mit den Garngleichmäßigkeiten von Garnen aus Viscose und Modal gleicher Faserfeinheit. Bei den Imperfektionen (Garnfehler in Form von Dünnstellen oder Garnquerschnittüberschreitungen) zeigen, daß Lyocell hier im Vergleich zu Viscose und Modal noch überhöhte Werte bringt.

Ein Vergleich der Haarigkeit von Garnen aus Viscose, Modal bzw. Lyocell zeigt einen graduellen Anstieg der Garnhaarigkeit in der genannten Rohmaterialfolge.

Viscosegarne zeigen die geringste, Lyocellgarne die größte Haarigkeit gemäß Uster. Sehr klar ist der Einfluß eines feinen Fasertiters auf die Garnhaarigkeit erkennbar.

Bei allen Vergleichsuntersuchungen haben Garne aus 1,3 dtex Fasern die geringsten Haarigkeiten gezeigt.

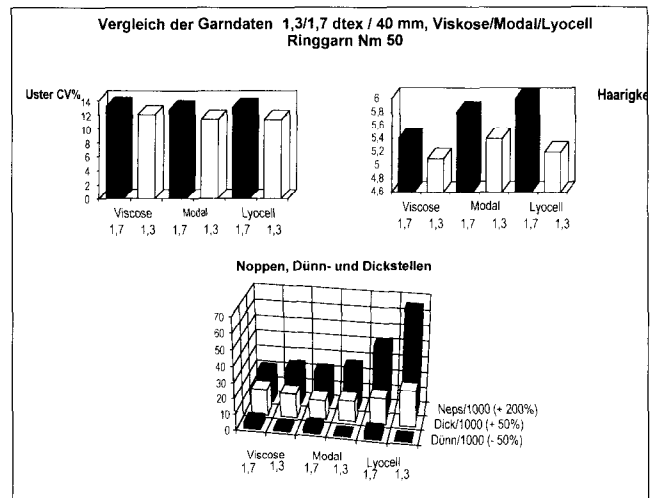


Fig. 1

Dies ist auf die noch nicht optimierten Bedingungen bei der Faserproduktion zurückzuführen, da diese Ergebnisse auch durch Versuchsfahrweisen bei der Faserherstellung, die ebenfalls spinn technisch überprüft werden, beeinflusst wurden.

Interessant ist deshalb auch der Vergleich unserer Verarbeitungsversuche mit den Daten von Praxisversuchen, bei denen Fasern konstanter Qualität im Großmaßstab verarbeitet werden.

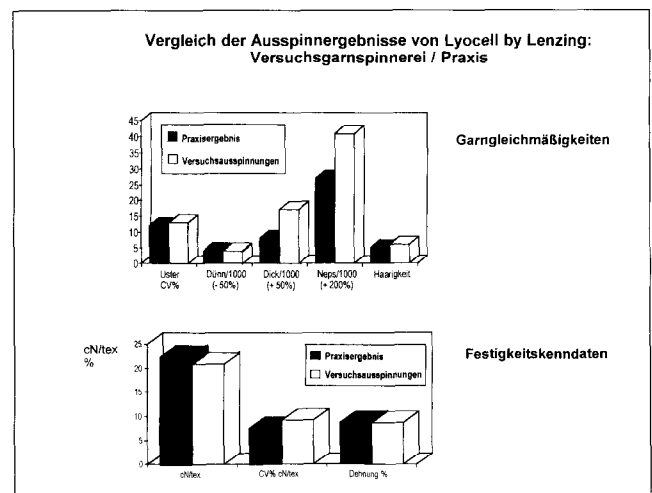


Fig. 2

Interessant ist der Vergleich der Garnfestigkeiten zwischen Viscose, Modal und Lyocell.

Wie aufgrund der Faserfestigkeit zu erwarten, zeigen Viscosegarne die geringsten Garnfestigkeiten. Der Einsatz von Modalfasern führt zu einem Anstieg der Garnfestigkeit um ca. 25 %. Die Festigkeiten der Garne aus Lyocell liegen über den Festigkeitswerten vergleichbarer Garne aus Lenzing Modal.

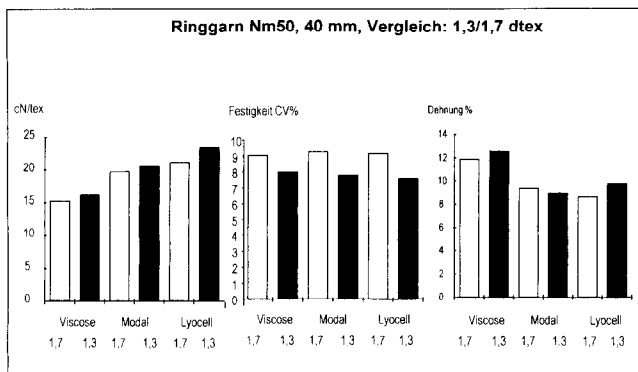


Fig. 3

Da bei unseren Versuchen Lyocellfasern des Typs Lyocell K eingesetzt worden sind, deren Faserfestigkeit mit Modal vergleichbar ist, lassen diese Ergebnisse den Schluß zu, daß Lyocellfasern eine höhere Substanzausnutzung bieten als Viscose- bzw. Modalfasern.

Die Dehnung der Viscosegarne war erwartungsgemäß am höchsten, während Garne aus Lyocell- bzw. Modalfasern vergleichbare Dehnungswerte im Garn erbrachten.

Klar erkennbar ist der Vorteil, den feine Fasern bezüglich Festigkeit, Gleichmäßigkeit und deren Variationen bringen, und damit bessere Verarbeitungseigenschaften garantieren.

Rotorgarne:

Die bei den Vergleichsausspinnungen nach der Ringspinn-technologie gewonnenen Erfahrungen mit Viscose-, Modal- bzw. Lyocellfasern wurden im wesentlichen auch bei Ausspinnungen auf Rotorspinnmaschinen festgestellt.

Wie bei Ringgarnen bewegen sich auch bei Rotorgarnen die Garngleichmäßigkeiten zw. Viscose-, Modal- und Lyocellgar- nen auf einem vergleichbaren Niveau.

Ein Vergleich der Garnfestigkeiten von Rotorgarnen aus Viscose-, Modal- bzw. Lyocellfasern zeigt erneut, daß Garne aus Viscose die geringste, Garne aus Lyocell die höchsten Garn- festigkeiten aufweisen.

Wie bei den Ringausspinnungen bestätigt sich auch bei Rotor- ausspinnungen, daß die Substanzausnutzung von Garnen aus Lyocellfasern höher liegt als bei Viscose- bzw. Modalfasern.

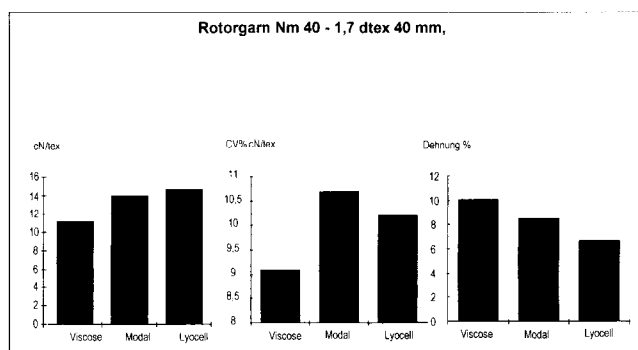


Fig. 4

Die Garndehnungen der Rotorgarne bestätigten die Erfah- rungen aus der Ringspinnerei.

Viscose-Rotorgarne besitzen die höchsten Garndehnungen, während Garne aus Modal- bzw. Lyocellfasern deutlich ge- ringere Dehnungswerte aufweisen.

Einsatz von Lyocellgarnen:

Die Aktivitäten Lenzings bei der Entwicklung von Lyocellfasern erstrecken sich selbstverständlich auch auf die Entwicklung marktgerechter Produkte.

Hierbei werden sowohl interne als auch externe Entwick- lungen in beträchtlichem Umfang durchgeführt, um das Markt- potential dieser Fasertypen zum frühestmöglichen Zeitpunkt zu erkennen.

Unsere Produktentwicklungen decken schwerpunktmäßig den modischen Bereich, sowie Sport-, Freizeitbekleidung und technische Einsatzgebiete ab.

Selbstverständlich sind wir bestrebt die Eigenschaften von Garnen aus Lyocellfasern so zu nutzen, daß die Produktion neuer bisher nicht bekannter Endprodukte ermöglicht wird.

Um die Potentiale von Lyocellfasern erkennen zu können, ha- ben wir Drehungsreihen durchgeführt, bei der die Garnwerte bei Garn Drehungen zw. m 100 und m 300 untersucht wurden. Die Ergebnisse des Versuches sind insofern interessant, da offensichtlich bei Garnen aus Lyocell das Festigkeitsoptimum bei einem Spinnalpha im Bereich von m 130 erreicht wird, während bei Viscose das Festigkeitsoptimum bei m 100 liegt.

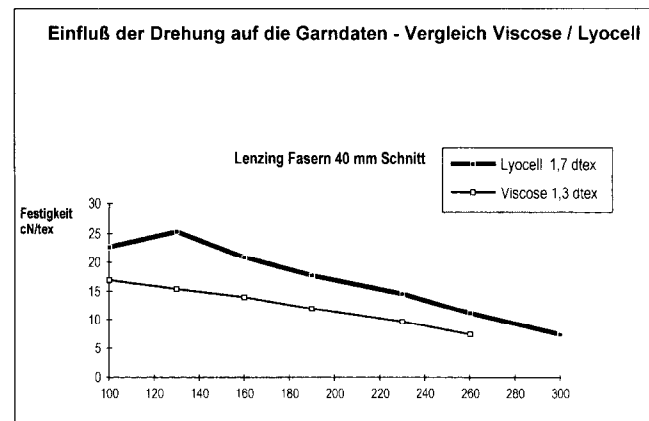


Fig. 5

Der Festigkeitsverlauf der Viscosegarne im untersuchten Drehungsbereich fällt von m 100 zu m 260 konstant ab.

Aufgrund der Mindestforderungen des Marktes an die Weiter- verarbeitungseigenschaften von Kreppgarnen ist klar ersicht- lich, daß bei m 220 mit einer Festigkeit von ~ 10 cN/tex für Vis- cosegarne der kritische Garnfestigkeitsbereich erreicht wird.

Die Festigkeit des Garnes aus Lyocellfasern liegt bei diesem Drehungsalph bei etwa 15,5 cN/tex.

Dies bedeutet, daß - wenn vom Markt benötigt - Kreppgarne mit einer wesentlich höheren Drehung aus Lyocellfasern an- geboten werden könnten. Diese Flächengebilde aus Lyocell werden auch optisch, grifflig völlig neue Gestaltungsmög- lichkeiten bieten.

Bei dieser Drehungsreihe waren die Differenzen zwischen der Garnhaarigkeit gemäß Uster von Lyocell bzw. Viscosefasern erneut sehr klar erkennbar.

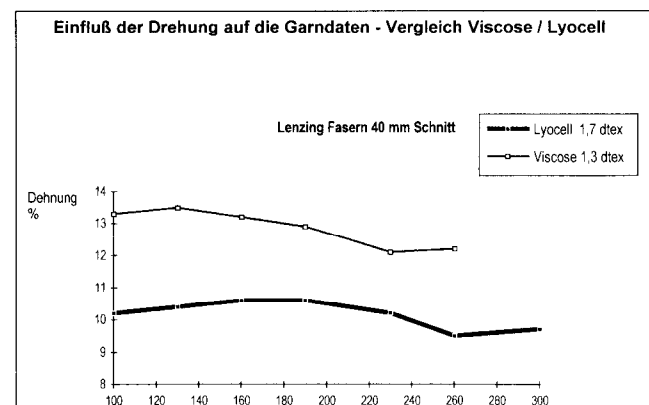


Fig. 6

Zusammenfassung:

Die bei den bisherigen Erfahrungen bei der Verarbeitung von Lenzing Lyocellfasern gewonnenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß diese Fasern interessante Potentiale für die textile Verarbeitung bieten.

Denken wir im Bereich Spinnerei an die höhere Substanzausnutzung dieser Fasern, die wir bei unseren bisherigen Versuchen in Labor und Praxis feststellen konnten.

Aus diesem Bericht geht klar hervor, daß die Entwicklung der Feintierfasern erhebliche Vorteile gegenüber den ursprünglichen Faserfeinheiten bringt.

Von außerordentlichem Interesse für die textile Verarbeitung wird das aufgezeigte Potential dieser neuen Fasergeneration speziell in Hinblick neuer Technologien und Produkte sein.

Lyocellfasern werden für Hochleistungsspinnverfahren aufgrund ihrer Eigenschaften eine bedeutende Rolle bei der Erschließung weiterer Einsatzgebiete spielen.

„BIO-POLISHING™ – EIN NEUER ALTERNATIVER VEREDELUNGSPROZESS FÜR CELLULOSEFASERN“

Dipl. Ing. (FH) Michael Schmidt, Novo Nordisk A/S, Dänemark
 Vortrag, September 1994, Rudolstadt

Nach einer kurzen Erläuterung der Enzymtechnik werden die mittlerweile seit ca. vier Jahren gemachten Erfahrungen bei der Baumwollveredelung aber auch zusätzliche Anwendungsgebiete aufgezeigt.

Die Kupferviskose scheint durch den Einsatz von Cellulasen eine wahrhaftige Renaissance erlebt zu haben.

Für Lyocell mit einen, für klassische textile Anwendungen, entscheidenden Nachteil, nämlich das Fibrillieren in wässrigen Milieu, stellt der Einsatz von Cellulasen eine der wenigen Möglichkeiten dar, dieses Problem entscheidend zu minimieren.

Für gewisse, modische Effekte, wie z. B. den „Pfirsichhaut-Griff“ („Peach Skin“) scheint das Fibrillieren auf den ersten Blick nicht störend zu wirken. Betrachtet man diese Sache jedoch näher, so beobachtet man, daß auch hier eine Cellulasenbehandlung zu sehr viel besseren und gleichmäßigeren Effekten führen kann.

Almost four years of experience with finishing cotton with enzymes, which are here explained, have led to additional application areas.

Cuprovise has gained a new impetus due to the treatments with cellulase.

For Lyocell, having the disadvantage of fibrillation for some end-uses, cellulase offers a possibility to minimize this problem.

For some fashion effects, such as „peach skin“ fibrillation is no issue. Nevertheless, a treatment with cellulase shows improvements.

Enzyme sind Biokatalysatoren. Sie ermöglichen Reaktionen, die ansonsten nur z. B. unter erhöhten Temperaturen ablaufen würden. Durch eine stetige Entwicklung in der Enzymherstellung hat sich diese, bis vor wenigen Jahren fast nur im High-Tech Bereich gegenwärtige Biotechnologie, auf industrielle Anwendungen, wie z. B. die Textilveredelung, ausgedehnt.

Enzymherstellung

Aus diesem Grund erscheint uns, den Enzymherstellern, eine Aufklärung der Enzymanwender – in diesem Falle den Textilveredlern und im weitesten Sinne den Konsumenten von Textilgütern – als sehr wichtig. Nicht selten hört man in den Textilfabriken von kleinen Lebewesen, die z. B. Celluloseflusen „fressen“. Enzyme sind keine Lebewesen – sie sind lediglich das Werkzeug, von Mikroorganismen oder Schimmelpilzen erzeugt, um ein bestimmtes Substrat abzubauen oder zu modifizieren.

Bei der Enzymherstellung, oder Fermentation, verwendet man ausschließlich natürliche Stoffe, wie z. B. Kartoffelmehl, Sojamehl, Maisinweichmittel, Salz und Zucker. Diese Stoffe werden mit einem bekannten Mikroorganismus (Agar-Medium), d. h. von dem man weiß, welche Enzyme er produziert, zusammengebracht. Man spricht bei diesem Vorgang von Impfung, d. h. der Mikroorganismus soll so auf seine Arbeit – die Fermentation (siehe Abb. 1.) – vorbereitet oder adaptiert werden. Ferner benötigt man für die Fermentation Sauerstoff, da es sich um einen aeroben Prozeß handelt. Man bringt diesen Sauerstoff mittels Einbringen von sterilisierter Luft in das System.

Nachdem der Mikroorganismus nun die Arbeit, also die Produktion von Enzymen, welche als Werkzeuge zum Abbau des Nährmediums dienen, begonnen hat, wird die gesamte Kultur auf einen viel größeren Maßstab übertragen. In einem solchen Fermenter, der bis zu 30 Tonnen Nährmedium fassen kann, wird jetzt unter genau kontrollierten Bedingungen (wie z. B. pH-Wert, Temperatur und Druck) die Enzymproduktion fortgesetzt.

Wenn genügend Enzyme produziert worden sind, wird der Prozeß gestoppt. Die erzeugten Enzyme müssen jetzt in sehr aufwendigen Reinigungs- bzw. Trenntechniken (durch z. B. Trommelfiltrationen und verschiedene Ultrafiltrationstechniken) isoliert werden, um sie dann anschließend standardisieren zu können und so auf den Markt bringen zu können. Diese Reinigungstechniken (siehe Abb. 2) unterscheiden sich je nach dem, ob es sich um flüssige oder granuliert Enzymprodukte handelt.

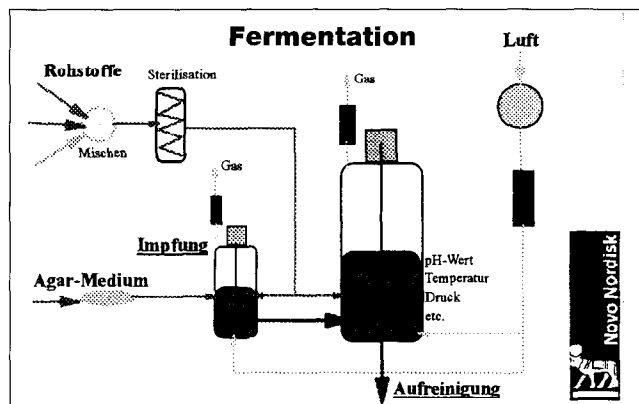


Abb. 1

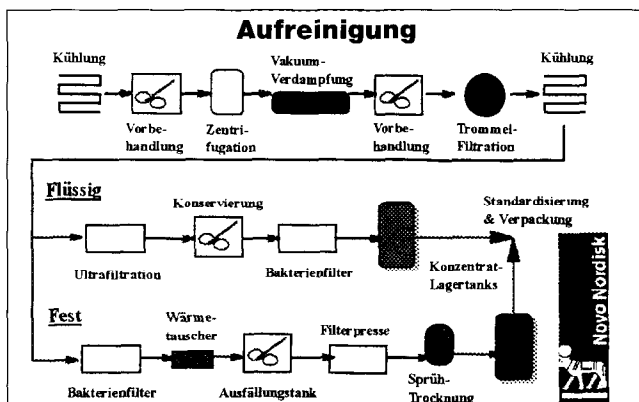


Abb. 2

Novo Nordisk verwendet bei allen festen Enzymen spezielle Granulierungstechniken, um ein Stauben der Produkte und damit verbundene mögliche Kontaktallergien, hervorgerufen durch Proteine, zu verhindern. Bei diesen Granulaten ist das Enzym mit einer Schutzhülle überzogen. Granulate besitzen eine ausgezeichnete Lagerstabilität, d. h. sie haben selbst nach 1 - 2 Jahren trockener Lagerung noch relativ hohe Aktivität. Bei flüssigen Enzymprodukten beträgt die Lagerstabilität heute durch geeignete Formulierungen ca. 3 - 12 Monate, je nach Lagerbedingungen, wie z. B. Lagertemperatur.

Die zurückbleibende, sterilisierte Biomasse wird zum größten Teil als Düngemittel eingesetzt. Fast alle verwendeten Rohstoffe befinden sich in einem Recyclingprozeß, was die Umweltfreundlichkeit der Enzymherstellung unterstreicht.

Bio-Polishing

Dieses Veredelungsverfahren ist eigentlich nicht so neu, denn die Anfänge gehen bis ins Jahr 1988 zurück (siehe Abb. 3).

Bio Polishing
Geschichte

- 1988/89: Einführung in Japan: v.a. Weichmachung von CO durch Gewichtsreduzierung > Mikrofaser
- 1991: Behandlung von Maschenwaren/ Frottée (CO und CO-Mischungen) zur Flusen/Pilling-Entfernung
- 1992: Behandlung von Cu-Viskose, Viskose, Lyocell; Defibrillierung, Oberflächeneffekte, Weichgriff („peach skin“, „supersoftness“)

TITK 94-09-07

Abb. 3

Im folgenden soll auf einige Anwendungen näher eingegangen werden. In Kombination mit geeigneter Maschinenteknik und dem Einsatz von entsprechenden Weichmachungsmittel lassen sich sogenannte „Supersoft“-Effekte auf z. B. Baumwolle, Viskose oder Cupro erzielen. Die Cellulasenbehandlung kann vor oder nach der Färbung stattfinden. Es werden im allgemeinen saure Cellulasen eingesetzt (Abb. 4).

Die Effekte sind desto stärker, je höher die Waschmechanik ist, d. h. Jet's oder Airjet-Maschinen sind besonders gut geeignet.

Bio Polishing – „Supersoftness“

Vorbehandeln

↓

1-2% saure Cellulase
 pH 4.5-5.5, 50-60°C, 30-60 Minuten
 Inaktivierung bei 75°C oder pH > 8

↓

Färben

↓

Weichmachen

TITK 94-09-07

Abb. 4

Bio Polishing – „Peach Skin“

Vorbehandeln

↓

2-3% neutrale Cellulase
 pH 6-7, 50-60°C, 30-45 Minuten
 Inaktivierung bei 75°C oder pH > 9

↓

Färben

↓

Weichmachen

TITK 94-09-07

Abb. 5

Durch Anstrengungen von seitens der Faserhersteller hat sich eine echte Alternative zur Viscosefaser, die Lyocell-Faser, entwickelt. Diese Faser hat jedoch, neben vielen Vorteilen, einen entscheidenden Nachteil, nämlich daß sie im nassen Zustand fibrilliert.

Dieses Problem läßt sich heute eigentlich nur durch den Einsatz von Cellulasen zur Defibrillierung oder durch eine vorbeugende Behandlung lösen (Abb. 6). Im Einsatz befinden sich derzeit vor allem saure Cellulasen, die sich jedoch vor allem aus wirtschaftlichen Gründen nicht als optimal erwiesen haben (Abb. 7). Novo Nordisk arbeitet deshalb intensiv an einer Weiterentwicklung, um eine für Lyocell optimale Cellulase zu finden.

Bio Polishing – „Defibrillierung von Lyocell“

Vorbehandeln

↓

4-5% saure Cellulase
 pH 4.5-5.5, 50-60°C, 60-120 Minuten
 Inaktivierung bei 75°C oder pH > 8

↓

Färben

↓

Weichmachen

TITK 94-09-07

Abb. 6

„Defibrillierung von Lyocell“

- zu hohe Enzymeinsatzmengen
- zu lange Behandlungszeiten

Entwicklung einer Cellulase
speziell für Lyocell

TITK 94-09-07

Abb. 7

Ein weiterer Effekt ist der Pfirsichhautgriff oder „Peach Skin“ genannt (Abb. 5). Hierbei eignet sich eine im neutralen pH Bereich arbeitende Cellulase besser, da dieser Enzymtyp im Faserflaum zurückbleibt, der für diesen Griffeffekt notwendig ist. Diese Effekte lassen sich noch durch mechanische Vor- und Nachbehandlungen, wie z. B. Schmirgeln, steigern. Geeignete Substrate sind vor allem Cupro, Viskose, aber auch Baumwolle.

Reaktionsmechanismus von Cellulasen

Wenn man sich den Reaktionsmechanismus der Cellulasen vor Augen führt (Abb. 8) und somit die Spaltung der beta-1,4-glucosidischen Bindungen erkennt, dann scheint es etwas verwunderlich, daß selbst bei bewußter Reduzierung der Festigkeiten eines Substrates, der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) sich nicht reduziert (Abb. 9 und 10).

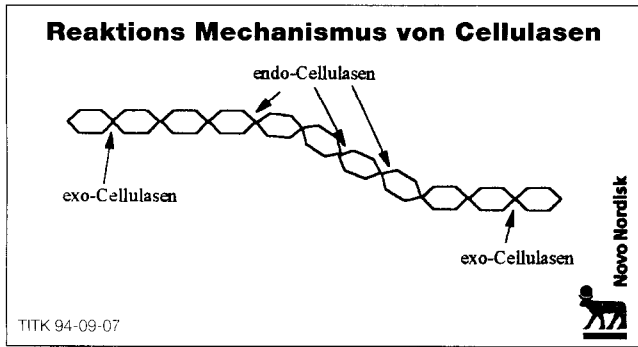


Abb. 8

Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung ist, daß die Cellulasenmoleküle zu groß sind um tatsächlich in die inneren, kristallinen Bereiche der Cellulose vorzudringen. Ihre Wirkung beschränkt sich auf amorphe, zwischenkristalline Bereiche, was zu einer Herabsetzung der Faser-Faser Reibung und damit der Festigkeit führt. Da der DP aber ein Durchschnittswert ist und man immer noch die relativ langen Ketten der kristallinen Bereiche vorliegen hat, findet keine DP-Erniedrigung statt.

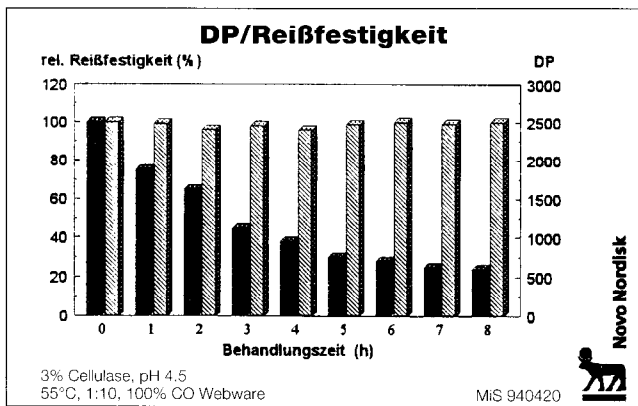


Abb. 9

Die mit Bio-Polishing verbundenen Festigkeitsverluste, sowie die Gewichtsverluste lassen sich durch geeignete Prozeßführung durchaus im Rahmen halten. Wichtig bei allen diesen Behandlungen ist also eine genau kontrollierte Behandlung, d. h. Temperatur, pH-Wert, Behandlungszeit und Enzymsatzmenge. Die Behandlungszeit stellt dabei sicher den wichtigsten Faktor dar, d. h. das Enzym muß nach entsprechender Behandlungszeit entweder durch Temperaturerhöhung oder durch pH-Erhöhung inaktiviert werden. Die Festigkeitsverluste liegen in der Regel zwischen 3 und 10% und die Gewichtsverluste betragen zwischen 3 und 5%.

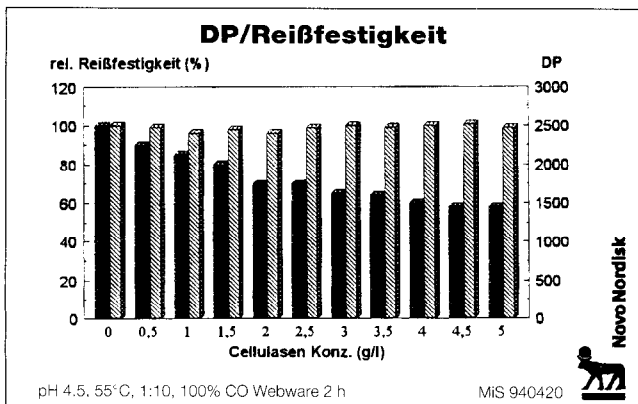


Abb. 10

Resümee

Abschließend kann man also sicher sagen, daß Bio-Polishing ein echtes alternatives Veredlungsverfahren darstellt. Dies zeigt sich nicht zuletzt an den stetig wachsenden Umsätzen im Bereich der Cellulasen für die Textilindustrie (Abb. 11).

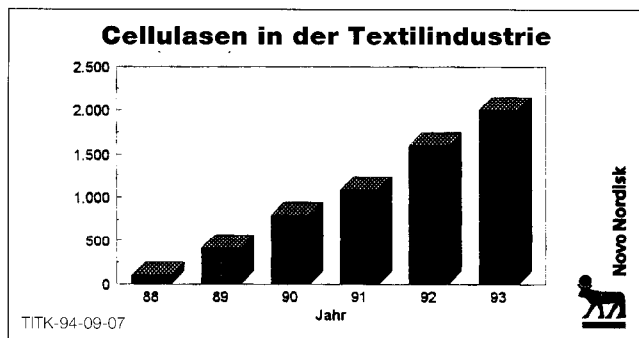


Abb. 11

DIE VEREDLUNG VON LYOCELLFASERN – EIN ERFAHRUNGSBERICHT

Rudi Breier, Textilchemie Dr. Petry GmbH

Praktische Erfahrungen zur enzymatischen Behandlung von Lyocell-Fasern werden aufgezeigt und über erste Erfolge mit einem maßgeschneiderten System wird berichtet.

Practical experience for the treatment of Lyocell fibres is shown and a first success with a specially developed system is reported.

Mit der zunehmenden Verbreitung der Lyocellfaser steigt auch die Zahl der Veredlungsbetriebe, welche sich mit der neuen Faser beschäftigen.

Als cellulosische Faser bereitet Lyocell grundsätzlich keine färberischen Schwierigkeiten - wenn da nicht die Besonderheit der Fibrillation wäre.

Gerade aber diese für den Textilveredler auf den ersten Blick problematische Eigenschaft macht die neue Faser für die Mode so interessant.

Die Fibrillationstendenz der Lyocellfaser bietet völlig neue und hochinteressante Möglichkeiten in Griffgebung und Oberflächengestaltung.

Doch nicht nur im modischen Segment findet Lyocell seinen Platz. Aufgrund der überlegenen technologischen Eigenschaften wird Lyocell mehr und mehr auch als interessante Alternative zu den herkömmlichen Regeneratfasern im klassischen Oberbekleidungssektor eingesetzt.

Die nachfolgenden Ausführungen sollen dem Textilveredler einen Überblick geben über Möglichkeiten, Chancen und Grenzen bei der Verarbeitung von Lyocell

Lyocell - eine neue Faser mit besonderen Eigenschaften

Die Bezeichnung Lyocell steht als Gattungsbegriff für eine neue Generation von Cellulosefasern. Tencel (Courtaulds) und Lenzing-Lyocell (Lenzing) sind dabei die bekanntesten Handelsbezeichnungen. Kernstück der Lyocellherstellung ist ein neuer Spinnprozeß, bei dem Zellstoff in NMMO aufgelöst und diese Lösung gesponnen wird. Das verwendete Lösungsmittel wird nahezu vollständig zurückgewonnen. Durch diese umweltschonende Herstellung ergeben sich für das Endprodukt einige technologische Besonderheiten.

Als wichtigste Unterschiede zu herkömmlicher Viskose sind dabei zu nennen:

- wesentlich höhere Naßreißfestigkeit
- geringerer Schrumpf
- völlig neuartige Griffeigenschaften
- hoher Anteil kristalliner Faserbereiche, hohe Orientierung
- Fibrillation

Unter Fibrillation versteht man das bei der Naßveredlung durch Faserquellung und mechanische Biegearbeit hervorgerufene Abspleißen von Einzelfibrillen entlang der Faseroberfläche. Dabei ist zwischen langstapeliger, ungleichmäßiger Primärfibrillation und kurzfasriger, gleichmäßiger Sekundärfibrillation zu unterscheiden.

Kontrollierte Fibrillation

Die Fibrillationstendenz einer Lyocell-Stückware wird vor allem durch die Parameter Faserquellung und mechanische Beanspruchung bestimmt. Daneben gibt es aber eine Reihe weiterer Einflußfaktoren, welche die Fibrillation verstärken bzw. verringern können.

Bedingungen, welche die Fibrillation verstärken:

- geringe Garndrehung, offene Warenstruktur
- hohe Temperatur
- alkalischer pH-Wert
- starke mechanische Beanspruchung
- geringes Flottenverhältnis

Bedingungen, welche die Fibrillation verringern:

- hohe Garndrehung, dichte Webeinstellung
- geringe Temperatur
- geringe Mechanik
- Einsatz von Faltenverhüter-/Gleitmittelsystemen wie z.B. PERILAN RFC/PERILAN VF
- hohes Flottenverhältnis
- sengen vor oder nach dem Färben
- schmirgeln vor oder nach dem Färben
- enzymatische Behandlung mit hochspezifischen Cellulasekombinationen vor oder nach dem Färben (Defibrillierung)
- Hochveredlung mit reaktiven Vernetzersystemen verhindert das Auftreten der Fibrillationserscheinung völlig und dauerhaft

Die Primärfibrillation tritt in der Regel als Nebeneffekt während des Waschens, Bleichens oder Färbens der Lyocellfaser auf.

Es gibt nur eine Möglichkeit, die Fibrillation völlig und dauerhaft auszuschalten - die sofortige Ausrüstung mit reaktiven Vernetzersystemen.

Da dies in den allermeisten Fällen nicht machbar bzw. nicht gewünscht sein wird, ist es notwendig, die Besonderheit des Fibrillierens während der Naßveredlungsprozesse zu berücksichtigen.

Kontrollierte Fibrillation, d. h. die Abstimmung von Wareneinstellung, Maschinenpark und Veredlungsweg auf das angestrebte Ausrüstziel ist die Grundvoraussetzung für gute und reproduzierbare Qualität.

Vor allem in der Strangbehandlung bereitet die Primärfibrillation mitunter Schwierigkeiten, da hier durch ungeeignete Maschinen schnell Faltenmarkierungen und Scheuerstellen resultieren. Bei der Veredlung von Lyocell im Strang haben sich die neuen aerodynamischen Systeme eindeutig als vorteilhaft erwiesen.

Die gute Faltenverlegung und der schonende Warentransport dieser Maschinen ermöglichen eine gleichmäßige Fibrillation und damit eine gute Reproduzierbarkeit. Then-Airflow, Thies-Luftroto, Henriksen-Air Jet oder vergleichbare Maschinen sind die derzeit am häufigsten eingesetzten Aggregate bei der Strangbehandlung von Lyocell.

Der Einsatz eines Faltenverhinderungs-/Gleitmittelsystems hat sich bei der Strangbehandlung als unerlässlich erwiesen. Dabei hat sich gezeigt, daß eine Kombination aus Faltenverhinderer (z. B. PERILAN RFC) und Gleitmittel (z. B. PERILAN VF) eine deutlich bessere Wirksamkeit zeigt als die jeweiligen Einzelprodukte.

Dies liegt daran, daß in einem solchen System der Faltenverhüter die innere Weichheit der Ware verbessert, also der Naßstarre entgegenwirkt, und das Gleitmittel die Gewebeerfläche vor zu hoher mechanischer Belastung schützt.

Ein kombinierter Einsatz von Faltenverhüter und Gleitmittel reduziert und vergleichmäßigt die mechanische Beanspruchung der Ware und wirkt damit lokaler Überfibrillation entgegen.

Enzymatische Defibrillierung / PETRY-LYOZYM-VERFAHREN

Um die während des Waschens, Bleichens oder Färbens ausgelöste Primärfibrillation zu entfernen, ist die Behandlung mit speziellen Enzymen (Cellulasen) erforderlich.

Cellulasen sind Proteine, welche in der Lage sind, die 1,4-glukosidischen Bindungen der Cellulose katalytisch zu spalten.

In Verbindung mit kontrollierter Mechanik kann durch eine Enzymbehandlung eine vollständige und nachhaltige Defibrillierung der Faser erzielt werden. Eine ursprünglich verflusste Ware weist nach einem optimalen enzymatischen Prozeß eine absolut klare Oberflächenstruktur auf.

Entscheidend ist neben der Verwendung geeigneter Aggregate (Strang/aerodynamische Systeme) vor allem der Einsatz von speziell auf die Lyocellfaser abgestimmten Enzymkomplexen.

Die Lyocellfaser weist im Vergleich zur Baumwolle und anderen cellulosischen Fasern eine andere Morphologie auf.

Dies erklärt die in vielen Praxisversuchen gesammelte Erfahrung, daß handelsübliche, bislang auf Cellulosefasern erfolgreich eingesetzten Cellulasen, bei Lyocell keine ausreichende Effektivität zeigen.

Zur optimalen Defibrillierung von Lyocell müssen hochspezifische Enzymkomplexe eingesetzt werden.

Ein solches Produkt ist PRIMAFAST 100.

PRIMAFAST 100 erlaubt eine sehr effektive und nachhaltige Defibrillierung. Schwierig wird es, wenn Fasermischungen, insbesondere mit Baumwolle, enzymatisch defibrilliert werden sollen. Die hohe Enzymaktivität, welche für eine effektive Behandlung von Lyocell erforderlich ist, führt auf der mitverwendeten Faser schnell zu einem überproportionalen Abbau und damit zu nicht mehr tolerierbaren Festigkeitsverlusten.

Bei Fasermischungen ist es daher wichtig, das Enzymprodukt auf die Erfordernisse der Begleitfaser abzustimmen.

Kontrollierte Fibrillierung und enzymatische Defibrillierung sind die Schlüsselprozesse bei der Naßveredlung von Lyocell und bedürfen daher besonderer Sorgfalt.

Das PETRY-LYOZYM-VERFAHREN steht als Oberbegriff für eine Reihe von praxiserprobten enzymatischen Prozessen und den dazugehörigen Cellulaseprodukten.

Hochspezifische Enzyme zur Defibrillierung von Lyocellfasern und deren Mischung

PRIMAFAST 100	<ul style="list-style-type: none"> * speziell auf Lyocell abgestimmte Cellulasenkombination * hohe Wirksamkeit * nachhaltige Defibrillierung * sehr guter Weichgriff
PERIZYM LCM	<ul style="list-style-type: none"> * speziell auf Lyocell/Cellulose-Mischungen abgestimmte Cellulasekombination * hoher Nutzeffekt bei bestmöglicher Schonung des Celluloseanteils * guter Weichgriff
PERIZYM CLS	<ul style="list-style-type: none"> * für Lyocell/Leinen-Mischungen * guter Nutzeffekt bei bestmöglicher Schonung des Leinenanteils * guter Weichgriff

Zusätzlich werden Hilfsmittel wie Netzmittel, Gleitmittel und Puffersysteme optimal auf die jeweilige Warenqualität und den Maschinentyp abgestimmt.

Neben der Wahl der richtigen Enzymkombination sind die strikte Einhaltung der jeweils vorgeschriebenen Prozeßparameter (pH-Wert, Temperatur) und die Anpassung der Behandlungsdauer auf die Erfordernisse des Artikels Grundvoraussetzung für gute und reproduzierbare Ergebnisse.

Mögliche Veredlungsrouten

Marktbeobachtungen haben gezeigt, daß die Verarbeitung von Lyocell gegenwärtig grob in fünf Ausrüstziele/Modetrends unterteilt werden kann.

Classic touch

klare Warenstruktur, unvergleichlicher Griff und Fall, Oberbekleidungsstoffe in leichten bis mittleren m²-Gewichten

Silk touch

Seidenweiche Griffeffekte, Pfirsichhautoberfläche und Sandwashlook, für modische Oberbekleidung

Soft denim

Luftig leichte Jeansstoffe für Blusen, Hemden und Sommerjeans, oftmals in Mischung mit Baumwolle

Wash-out look

Pigmentgefärbte, auf perfekte used-Optik gewaschene Garments, sportiver Bekleidungssektor

Maschenstoffe

sportive Unterwäsche

In der Stückveredlung kommen je nach gewünschtem Warenausfall sowohl Breit- als auch Strangbehandlung in Frage (Fig. 1).

Für klassische Finisheffekte wird man aus Kostengründen die Breitbehandlung wählen.

Zum endgültigen Stopp der Fibrillation sind etwa 3 % fixierter Vernetzer, vorzugsweise eine formaldehydarme oder -freie Ty-pe, ausreichend.

Zur Steuerung des Weichgriffes werden vor allem hochwertige Silikonweichmacher (z. B. PERISOFT SV) und Silikonmikroemulsionen (z. B. PERISOFT MV) eingesetzt. Solche Produkte unterstützen den eleganten Fall der Ware und vermitteln kernweiche elastische Griffeffekte. Die Strangbehandlung führt generell zu einem weicheren, voluminöseren Griffausfall.

Grenzen der Strangbehandlung liegen bei mittleren bis schweren, dichtgeschlagenen Geweben, weil hier die hohe Naßstarre unlösbare Faltenmarkierungsprobleme aufwirft.

Eine Sonderstellung bei den Strangbehandlungsmaschinen nehmen Airo 1000, Thies-Rototumbler oder andere vergleichbare Aggregate ein. Diese mit hohen Laufgeschwindigkeiten und starker Mechanik arbeitenden Maschinen bieten nahezu ideale Voraussetzungen, um auf einer zunächst enzymatisch defibrillierten Ware die Sekundärfibrillation herauszuarbeiten.

Auf diesem Wege können, bei Einsatz von entsprechenden Silikonweichmachern, superweiche, voluminöse Peach-Skin-Effekte erzeugt werden.

Ein guter Teil der gegenwärtig verarbeiteten Lyocellfasern geht - mit oder ohne vorherige Bearbeitung in der Stückveredlung - in den Garment-Wash-Sektor.

Hier bedarf die Naßstarre der Nähte und die damit verbundene Gefahr lokaler Überfibrillation (Beschädigung) besonderer Berücksichtigung.

Bei der Veredlung von Maschenstoffen ist vor allem die mit der offenen Warenstruktur zusammenhängende Tendenz zur Nachfibrillation von Bedeutung. Ohne Hochveredlung ist hier keine optimale Waschpermanenz erzielbar. Die vorstehenden Erläuterungen sowie die aufgeführten Trendms und möglichen Veredlungsrouten zur Erzielung bestimmter Ausrüsteffekte können und sollen nur einen groben Überblick bieten.

Die Entwicklung neuer Artikel - insbesondere im Bereich der Fasermischungen - ist allorts im Gange, so daß hier in Zukunft sicher noch manche Neuigkeit hinzukommen wird.

Ausblick

Lyocell bietet dem innovationsfreudigen Textilveredler vielfältige Möglichkeiten.

Durch Variation von Warenkonstruktion, Veredlungsrouten, chemische oder mechanische Nachbehandlung können die unterschiedlichsten Griff- Oberflächen- und Optikeffekte erzeugt werden.

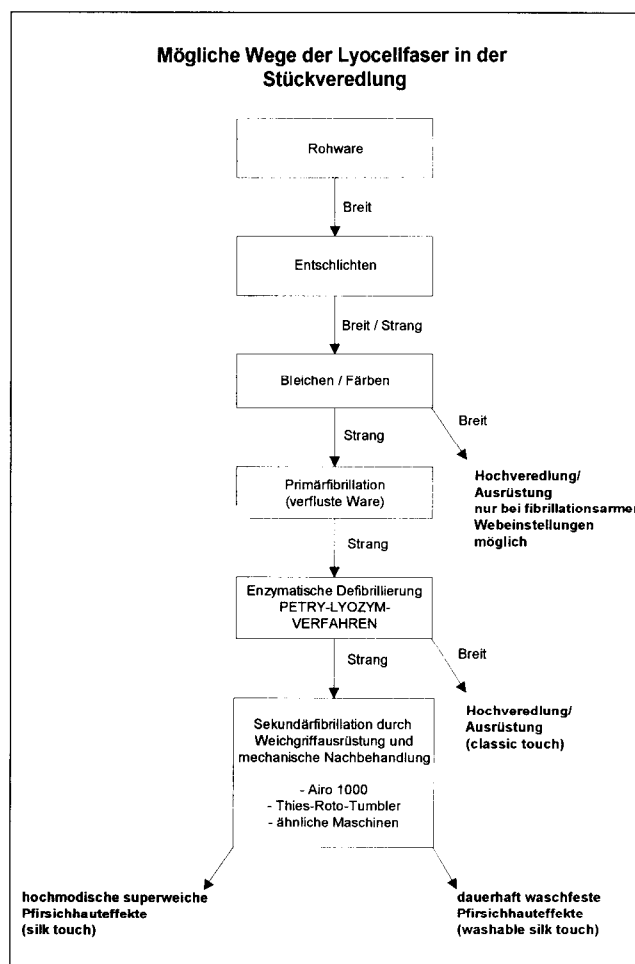


Fig. 1

Diese universellen Gestaltungsmöglichkeiten in Verbindung mit den guten Textiltechnologischen Eigenschaften und dem umweltverträglichen Herstellungsprozeß lassen die Prognose zu, daß Lyocell als weitere bedeutende cellulosische Faser neben Baumwolle, Viskose und Modal ihren festen Platz im Markt finden wird.

JET-FÄRBen VON GEWEBEN AUS LENZING-LYOCELLFASER MITTELS AIRFLOW-JET

Friedrich Brauneis, Lenzing AG, Österreich,
Dipl.-Ing. (FH) Christine Feuchtner, Hoechst AG, Deutschland

Auf der Suche nach schonenden Färbeverfahren, die der Fibrillierneigung der Lyocellfasern Rechnung tragen, wurden vielversprechende Ergebnisse mittels Airflow-Jet erhalten.

In looking for proper dyeing processes, which, are able to cope with the tendency of Lyocell fibers to fibrillate, promising results were obtained via Airflow-Jet.

Aufgabenstellung

Die Fibrillierungseigenschaften von Lyocell-Fasern bieten dem Veredler in der Textilindustrie die Möglichkeit Waren ausgesprochener Weichheit und Geschmeidigkeit herzustellen. Dadurch ist neuerdings eine Erweiterung des textilen Spektrums an Griff/Optik-Kombinationen möglich.

Marini 1) hat in einer früheren Publikation gezeigt, daß die im Labormaßstab hergestellten Lyocell-Fasern prinzipiell unterschiedliche Fibrillierungsgrade aufweisen können. Generell gilt aus textiltechnologischer Sicht für die Strangbehandlung: je höher der Fibrillierungsgrad, desto schwieriger wird die Beherrschung im Jet. Da Oberflächenvergrauung und Streifenmarkierung auftreten können, scheinen hier Airflow-Jets bessere Voraussetzungen für das Färben dieser Faser mitzubringen.

Aufgabe dieser Arbeit:

1. Reduktion der Streifenmarkierung und Vergrauung durch Anwendung eines Airflow-Jet
2. Vergleich von Fasern mit unterschiedlichen Fibrillierungsgraden

Ergebnis:

Mit Lyocell-Gewebe aus Fasern der Fibrillierungsnote < 4,5 kann ein streifen- und vergrauungsfreies Oberflächenbild unter Anwendung eines Airflow-Jets erzielt werden.

Die Fasereigenschaften von Lenzing Lyocell für den Veredler

Die Eigenschaften der lösungsmittelgesponnenen cellulosischen Lyocell-Faser sind in einigen wichtigen Punkten neu und von großem Interesse speziell für den Textilveredler.

Neben der sehr guten Farbausbeute sind vor allem die ausgezeichnete Faserfestigkeit sowohl im trockenen, aber vor allem im nassen Zustand der Faser hervorzuheben. Im Tragekomfort dürfte sich die hohe Faserfestigkeit bei hoher Feuchtigkeitsaufnahme ebenfalls günstig auswirken.

Die Trockenfestigkeit liegt über dem Wert einer Baumwolle von mittlerer Qualität, die Naßfestigkeit in etwa auf dem gleichen Niveau wie bei Baumwolle. Die hohe Naßfestigkeit und der hohe Naßmodul (nach BISFA) der Lyocellfaser ermöglichen eine bisher nicht gekannte hohe Stabilität bei der Naßverarbeitung.

Die Konsequenz daraus ist, daß in der Naßveredelung geringe Dehnungen der Textilien, hervorgerufen durch Warenaufspannung, auftreten und dadurch ausgezeichnete Restschumpfwerte leicht erzielt werden können.

Besonderheit: Fibrillierung der Faser im nassen Zustand

Wie schon darauf hingewiesen, besteht eine besondere Fasereigenschaft in der Fibrillation im nassen gequollenen Zustand, und zwar dann, wenn mechanische Einflüsse quer und schräg zur Faserlängsachse vorhanden sind. Dieses Fibrillieren der Faser wird vornehmlich bei mittleren und dunkel gefärbten Textilien durch eine Aufhellung, und somit Vergrauung der Oberfläche sichtbar. Erschwerend wirkt dabei auch das starke Quellverhalten dieser Faser, das zu einer besonderen Naßstarre führt und das Laufverhalten dadurch beeinflußt. Andererseits ermöglicht diese Fibrillierungstendenz der Lyocellfaser eine Vielzahl von optischen und grifflichen Varianten, wie z.B. Silk-washed- oder Peach-skin-Effekte.

Die Behandlung in Strangform, d.h. vor allem der Färbung mittels Jet oder Haspelkufe kann hier durch unkontrollierte Faltenmarkenbildung und Vergrauung zu unerwünschtem Warenbild führen.

Bei Veredelung in Breitfahrweise tritt ein Fibrillieren der Faser nicht auf. Diese Vorgangsweise ist jedoch aus Griffgründen oder auch von der maschinellen Ausstattung des Veredelungsbetriebes her oft keine Alternative.

Das Färben von Webware in Strangform

Die normal üblichen Jet- und Overflowtypen zeigen mehr oder weniger deutlich, je nach Maschinentyp, Konstruktion des Textils und Farbton, eine Vergrauung sowie eine helle bzw. dunkle Streifenbildung auf dem Textil nach dem Färben. Durch Färbungen auf dem Then-Airflow im Technikum der Hoechst AG in Frankfurt konnte ein Weg gefunden werden, eine Strangfahrweise beim Färben anzuwenden, womit eine zufriedenstellende Optik der Gewebeoberfläche erreicht werden kann.

Durchführung der Versuche

Das Flächengewicht der verwendeten Gewebe betrug ca. 140 g/m² aus 100% Lenzing Lyocell-Faser mit unterschiedlichen Fibrillierungsnoten.

Gewebebindungsvarianten: Leinwand und Köper
Garnkonstruktionen: Ringgarn Nm 50/1,
Rotorgarn Nm 40/1 bei Fasertiter
1,7 dtex und Nm 60/1 bei Fasertiter
von 1,3 dtex.

Die Versuche wurden im Technikum/Textilfarbstoffe der Firma Hoechst AG / Frankfurt am Main an folgenden Maschinen durchgeführt:

- 1- Jet ohne aerodynamisches System
- 2- Then Airflow

Vergleiche dazu Abb. 1

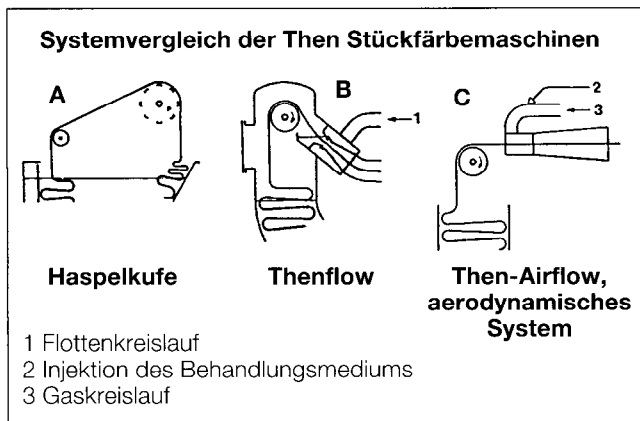


Abb. 1

Gefärbt wurde ein Marineblauton mit Remazol-Schwarz B gran. 133, bei einer Färbetemperatur von 60°C.

Das Seifen und Spülen erfolgte ebenfalls auf dem Airflow. Die Warenumlaufgeschwindigkeit betrug im Airflow während der gesamten Färbe- und Spülprozesse gleichbleibend ein Strangumlauf pro 45 Sekunden.

Das Entschlichten der Gewebe erfolgte in Breitform auf Jigger.

Ergebnisse der Färbeversuche auf Jet Then-Airflow:

Färbungen mit gleicher Gewebekonstruktion im Jet mit und ohne aerodynamischem System zeigen, daß beim Airflow eine deutlich geringere Vergrauung der Gewebeoberfläche sichtbar wird, sowie auch nur sehr gering ausgeprägte Streifen und Falten, so daß eine Warenoptik, welche für eine 1. Qualität notwendig ist, erreicht werden konnte. Gewebe mit einer um eine Note verbesserten Fibrillierung zeigen eine sichtbar ruhigere Gewebeoptik. Die wahrscheinliche Ursache dafür ist, daß auf dem Airflow-Jet durch das Aerosolgemisch die Verlegung der Ware besser und gleichmäßiger erfolgt als vergleichbar bei einem Jet oder Overflow der üblichen Bauweise.

Diese Versuche zeigen, daß mit Textilien aus Lenzing-Lyocell, bei Einsatz der richtigen Apparate und Maschinen sowie der entsprechenden Veredelungsverfahren eine einwandfreie Ware erzielt werden kann. Bei Variation der obigen Einstellungen konnten vorerst keine gravierenden Konstruktionseinflüsse festgestellt werden, dies sollte trotzdem Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, da die Praxis oft zeigt, daß die Konstruktion über den Fasereinfluß dominieren kann.

Quellen:

1) Dr. I. Marini, Lenzing AG, Chemiefasern / Textilindustrie, 43. 95. Jahrgang, November 1993

BISHERIGE ERFAHRUNGEN MIT LENZING-LYOCELL IN DER HOCHVEREDLUNG

M. Geubtner, Pfersee Chemie GmbH

Untersuchungen aus der Spinnerei an Hochleistungsmaschinen haben gezeigt, daß Lyocellfasern sich im Spinnverhalten wenig von Modal und Viscosefasern unterscheiden. Höhere Festigkeiten und Haarigkeit könnten unter anderem Ansatzpunkte für neue Entwicklungen sein.

Investigations of fiber spinning have shown that Lyocellfibers differ little from viscose and modal fibres. Higher tensile strength and hairyness could, however, show possibilities for new developments.

1. Allgemeines

Die Fa. Lenzing AG hat unter dem Markenzeichen LYOCELL BY LENZING eine cellulosische Faser entwickelt, die mit der NMMO-Technologie hergestellt wird.

Bei diesem Verfahren wird der Zellstoff in einer Mischung aus N-Methyl-Morpholin-oxid (NMMO) und Wasser gelöst und versponnen.

Der große Vorteil besteht darin, daß das Lösemittel nahezu vollständig zurückgewonnen werden kann und belastende Abwässer nicht anfallen.

Derzeit ist eine 1,7 dtex sowie eine 1,3 dtex Faser im Technikkmaßstab verfügbar.

2. Fasereigenschaften

LYOCELL weist im Vergleich zu Viskose- bzw. Modal-Fasern folgende Vorteile auf:

- neuartiger, baumwollähnlicher Griff
- seidiger Glanz
- hohe Schlingenfestigkeit
- hohe relative Naßfestigkeit (85%)
- hoher Naßmodul (höher als Baumwolle)
- tiefe Anfärbung bei hoher Badausnutzung

Auf folgende Punkte fokussiert sich unser Hauptaugenmerk:

- die Fibrillierneigung
- die erhöhte Abscheuerung nach erfolgter Hochveredlung

Unter Fibrillierung versteht man das Ablösen von Fibrillen entlang der Faseroberfläche von in Wasser gequollenen Einzelfasern durch mechanische Beanspruchung.

Diese Fibrillierneigung tritt bei Naßbehandlungen auf, sofern die Behandlung im Strang erfolgt; dies ist jedoch nicht zu beobachten, wenn die Vorbehandlung sowie das Färben kontinuierlich breit erfolgt.

Nach erfolgter Hochveredlung mit Zellulosevernetzern ist die Quellung des Materials soweit reduziert, daß eine Fibrillierung nach Wäschen nicht mehr eintritt.

Da LYOCELL eine sehr kristalline Faser darstellt, erfolgt durch eine Hochveredlung eine im Vergleich zu Viskose bzw. Modal stärker negative Beeinflussung der Abscheuerung. Dieses Negativum kann jedoch durch Verfahrensführung sowie Rezeptierung bei der Hochveredlung beeinflußt werden.

3. Einsatzgebiete der LYOCELL-Faser

Die Einsatzgebiete für die LYOCELL-Faser ergeben sich hauptsächlich aus den unter Punkt zwei genannten Eigenschaften.

LENZING-LYOCELL wird primär nicht in Bereichen eingesetzt, die gegenüber Abscheuerung besonders exponiert sind (z. B. Hosen).

LENZING-LYOCELL ist eine Faser, deren Einsatz in erster Linie für modische Artikel im DOB-Bereich vorgesehen ist, wobei gegenüber Abscheuerung empfindlichen End-uses (z.B. Hosen) besonderes Augenmerk geschenkt werden muß.

Die Fibrillierung der Faser ist für bestimmte Oberflächeneffekte erwünscht.

Geradezu prädestiniert ist LYOCELL zur Erzielung von Oberflächeneffekten, die Warenausfälle wie peach-skin effect, sand washed, soft touch, Schmirgeloptik oder used-look erlauben. Zur Erzielung derartiger Warenausfälle hat sich eine enzymatische Behandlung mit Cellulasen in Kombination mit mechanischen Maßnahmen bewährt; in Verbindung mit weichen Fluoropolymerisaten ist zusätzlich auch die Einstellung öl- und wasserabweisender Effekte für den Sport- und Freizeitbereich möglich.

4. Einfluß einer Hochveredlung auf LYOCELL

Zur Ermöglichung eines direkten Vergleiches wurden jeweils Gewebe der gleichen Einstellung aus LYOCELL, Viskose und Modal gegenübergestellt.

Folgende Rezepturen kamen dabei zur Anwendung:

1. 40 g/l KNITTEX FEL
12 g/l KNITTEX KAT. MO
1 ml/l Essigsäure 60°
40 g/l ULTRATEX FSA
2. 50 g/l KNITTEX FEL
15 g/l KNITTEX KAT. MO
1 ml/l Essigsäure 60°
40 g/l ULTRATEX FSA
3. 70 g/l KNITTEX FEL
15 g/l KNITTEX KAT. MO
1 ml/l Essigsäure 60°
40 g/l ULTRATEX FSA
4. 90 g/l KNITTEX FEL
27 g/l KNITTEX KAT. MO
1 ml/l Essigsäure 60%
5. appreturbereit
6. wasserbehandelt.

Durchführung: Foulardpassage mit 90% Flottenaufnahme
Trocknung 110 - 130°C
separate Kondensation 5 min. bei 150°C in der Kondensiermaschine

Die verwendeten Ausrüstungsprodukte können wie folgt charakterisiert werden:

KNITTEX FEL

Extrem formaldehydarker Reaktanvernetzer auf Basis eines modifizierten Dimethyloldihydroxyethylenharnstoffes; erlaubt Formaldehydwerte von < 75 ppm nach Japan Law 112 auf der ausgerüsteten Ware.

KNITTEX-KATALYSATOR MO

Katalysator auf Basis von Magnesiumchlorid

ULTRATEX FSA

Vernetzbares Silikonelastomer neben einem Polyethylensäurewachs

Die ermittelten technologischen Werte können beiliegenden graphischen Darstellungen entnommen werden.

4.1 Kommentierung der technologischen Werte

a) Griffausfall

LYOCELL kommt dem Baumwollgriff am nächsten und wirkt trockener und weniger seifig als Modal und speziell Viskose.

b) Trocken- und Naßknitterwinkel

Hier ist feststellbar, daß LYOCELL hervorragende Werte liefert und durch Vornahme einer Hochveredlung am stärksten positiv beeinflusst wird.

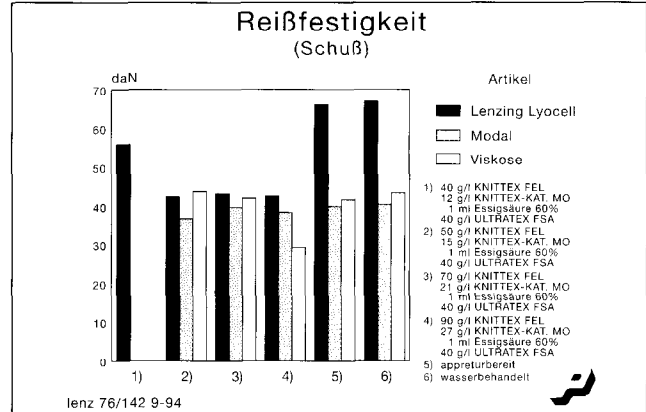
Analoges gilt für Naßknitterwinkel, auch hier zeigt LYOCELL deutlich das günstigste Verhalten.

LYOCELL liegt nach Vornahme einer Hochveredlung in der Trocken- und Naßentknitterung auf einem Niveau, das bisher nur in Mischungen zellulosischer Fasern mit Synthetiks erreicht werden konnte.

c) Reißfestigkeiten

Die Festigkeiten von Lenzing-LYOCELL im appreturbereiten Zustand liegen auf einem deutlich höheren Niveau im Vergleich zu Viskose bzw. Modal.

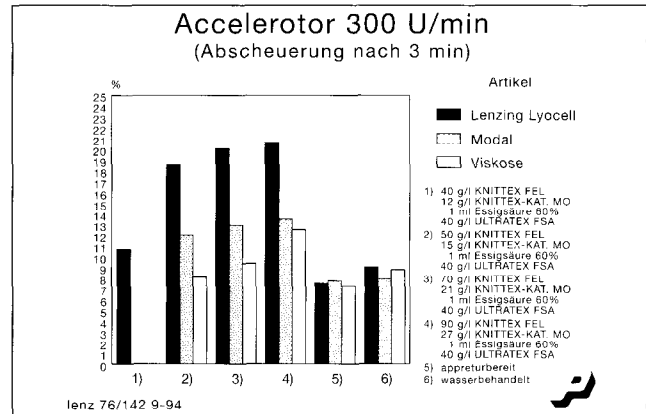
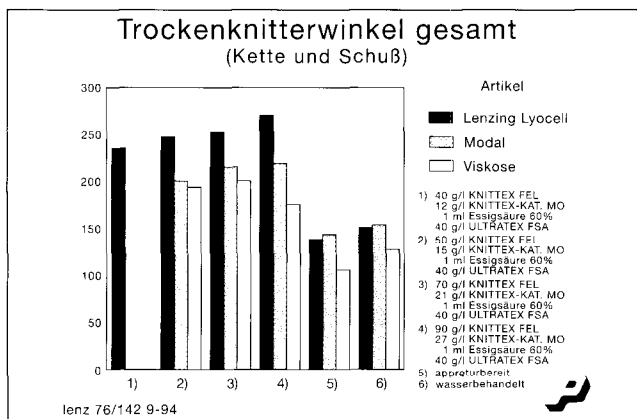
Durch die Hochveredlung erfolgt eine Abnahme, trotzdem liegt nach erfolgter Ausrüstung das Festigkeitsniveau deutlich über Viskose bzw. Modal; hier ist die Menge an aufgebrachtem Zellulosevernetzer eine wichtige Einflußgröße.



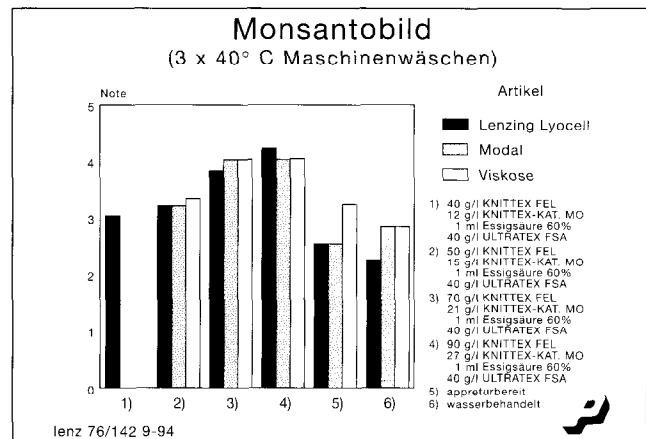
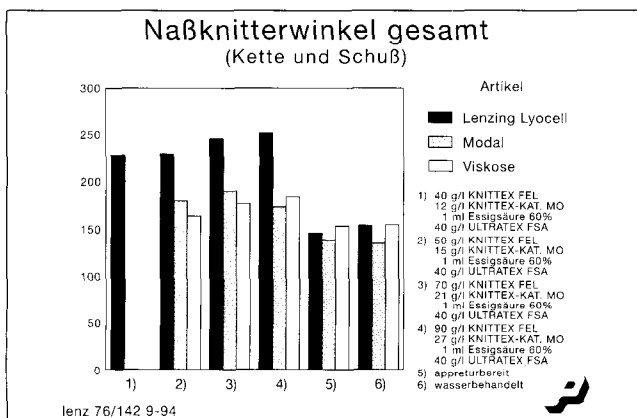
d) Abscheuerung

Wenn mit vergleichsweise geringeren Mengen an Zellulosevernetzer (z. B. 40 g/l KNITTEX FEL) gearbeitet wird, erreicht man ein gutes Niveau, das jenem von trockenvernetzter Baumwolle entspricht (Accelerator-Werte von 10 - 12%).

Hier ist, ähnlich wie bei der Reißfestigkeit, die Menge an eingesetztem Zellulosevernetzer von großer Bedeutung. Im allgemeinen sind 40 g/l Zellulosevernetzer (konzentrierte Type) zur Eindämmung der Fibrillierung (Vergrauung) während der Haushaltswäsche ausreichend.



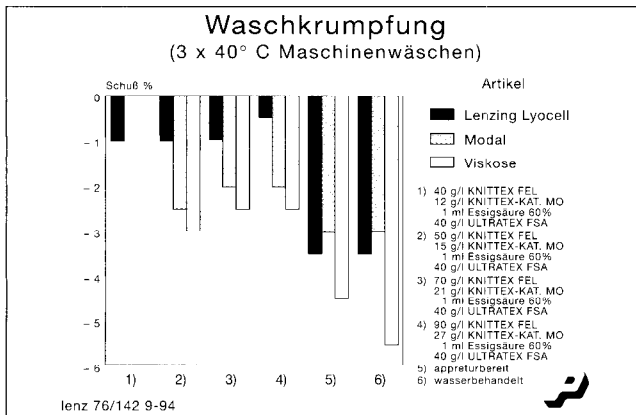
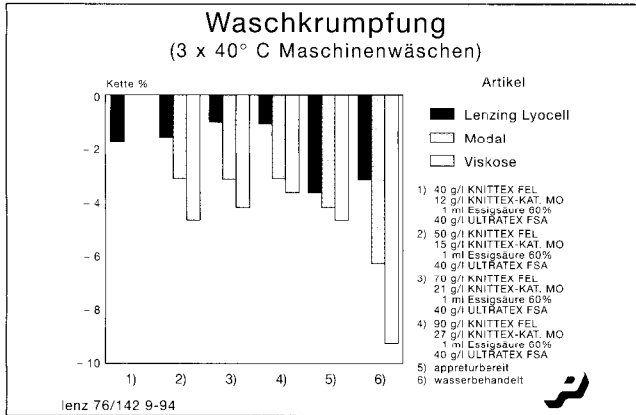
e) Wash and wear-Verhalten



Das entsprechende Monsanto-Bild nach Durchführung von 3 x 40°C Maschinenwäschen ist in etwa vergleichbar, die ermittelten Werte befinden sich im üblichen Schwankungsbereich und lassen keine Differenzierung zu.

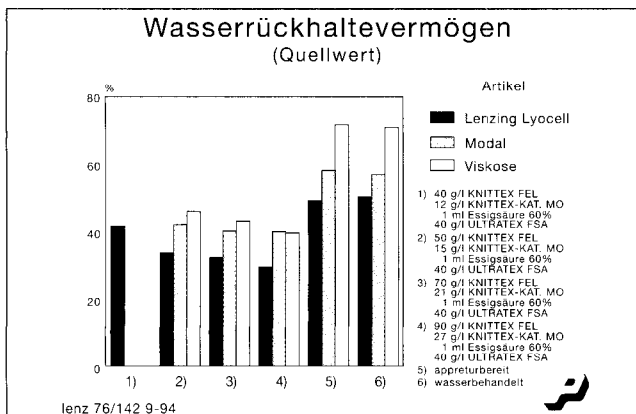
f) Waschkrumpfung (Kette und Schuß)

die Waschkrumpfung von LYOCELL befindet sich auf einem hervorragenden Niveau, bereits in appreturbereitem Zustand werden diesbezüglich schon sehr gute Werte erzielt. Die Maßstabilität ist als großer Vorteil für die LYOCELL-Faser zu werten, derart günstige Effekte sind durch die bisher im Einsatz befindlichen zellulosischen Fasern nicht möglich.



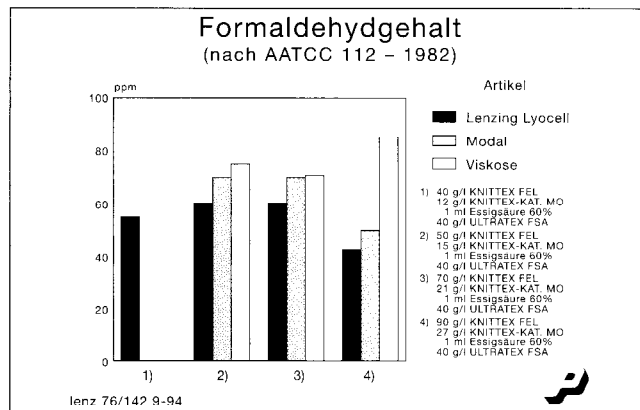
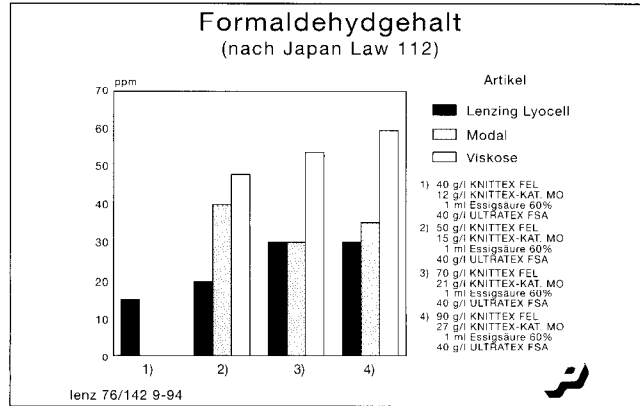
g) Wasserrückhaltevermögen (Quellwert)

LYOCELL hat bereits im appreturbereiten Zustand ein deutlich niedriges Wasserrückhaltevermögen als Modal und insbesondere Viskose. Durch die Hochveredlung erfolgt in allen Fällen eine deutliche Reduzierung des Quellvermögens, LYOCELL kommt dabei dem Quellungsbereich der Baumwolle relativ nahe.



h) Formaldehydgehalt

Der Formaldehydgehalt liegt in allen Fällen auf einem günstigen Niveau und erlaubt die Erfüllung der derzeit gültigen Öko-Standards mit Werten von unter 75 ppm nach Japan Law 112.



Zusammenfassung

LENZING-LYOCELL zeigt nach Hochveredlung ein hervorragendes Entknitterungsverhalten und bietet deutliche Vorteile in der Maßstabilität.

LENZING-LYOCELL bietet hinsichtlich Trocken- und Naßentknitterung sowie im Krumpfverhalten ein Effektniveau, das bisher nur bei Mischungen zellulosischer Fasern mit Synthetiks bekannt ist; trotzdem wird durch das im Vergleich zur Baumwolle höhere Wasseraufnahmevermögen ein sehr gutes tragephysiologisches Verhalten erzielt. Diesbezüglich ist zu erwarten, daß die Tragephysiologie der Baumwolle noch übertroffen wird.

Die Fibrillierneigung kann durch entsprechende Maßnahmen (Breitbehandlung, Einsatz von Zellulasen) reduziert werden, bietet jedoch auch Chancen zur Schaffung von neuen, modischen Oberflächeneffekten.

LENZING-LYOCELL ist eine Faser, die in besonderer Weise für die Erzielung von Schmirgeleffekten, sand washed Optiken sowie used look geeignet ist. Speziell in diesen Bereichen wird ein Haupteinsatzgebiet für LENZING-LYOCELL gesehen.

Neben den rein technologischen Besonderheiten dieser Fasern sollte der ökologische Aspekt bei der Faserherstellung nicht vergessen werden; durch Recycling des eingesetzten Lösungsmittels sind hier Vorteile gegeben, die in Zukunft sicher noch an Bedeutung gewinnen.

Sofern die technologischen Eigenschaften dieser Faser berücksichtigt werden und daraus auch ein sinnvoller Einsatz in den entsprechenden end-use-Bereichen resultiert, stellt LYOCELL eine Bereicherung für den Textilbereich dar.

LYOCELL BY LENZING ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Lenzing AG.

KNITTES, KNITTEX-KATALYSATOR, ULTRATEX sind eingetragene Warenzeichen der CIBA GEIGY AG bzw. der Pfersee Chemie GmbH.