

LENZINGER BERICHTE

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Fachkolloquium anläßlich der Pensionierung von Herrn Prof. Dr. Hans Krässig	5
Neue Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Hochpolymeren Prof. Dr. H. Mark, Polytechnic Inst. of New York, Brooklyn, N.Y., U.S.A.	7
Molekulare Uneinheitlichkeit und Lösungsinhomogenität als Kenngrößen von Spinnmassen Prof. Dr. J. Schurz, Inst. f. Phys. Chemie d. Universität Graz, Graz, Austria	12
Silylderivate der Cellulose Prof. Dr. Ing. G. Greber, Dr. techn. O. Paschinger, Inst. f. Chem. Technologie org. Stoffe, Technische Universität Wien, Wien, Austria	20
Das Fließverhalten wäßriger Dispersionen von technischer Hemicellulose aus dem Viskoseprozeß in Abhängigkeit von der Konzentration, dem pH-Wert und von Metallzusätzen Dr. J. Lenz, J. Bauer, Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing, Austria	26
Untersuchungen zur Maßhaltigkeit von Geweben aus Modalfasern Dr. F. Puchegger, Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing, Austria	32
Elektrisch leitfähige Folien und Folienverbunde Dr. Dipl. Ing. K. Weinrotter, Dr. Dipl. Ing. E. Zenker, Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing, Austria	39
Untersuchungen der Cellulose/LiCl/Dimethylacetamid- und Cellulose/LiCl/N-Methyl-2-Pyrrolidinon-Lösungen durch ^{13}C NMR-Spektroskopie Dr. Adel El-Kafrawy, ITT Rayonier Inc., Eastern Res., N.J., U.S.A.	44
Inserentenverzeichnis	48

Fachkolloquium in Lenzing anläßlich der Pensionierung von Herrn Prof. Dr. Hans Krässig



Prof. Dr. H. Krässig (links) im Fachgespräch mit Prof. Dr. G. Greber, Universität Wien (Mitte) und Prof. Dr. J. Schurz, Universität Graz (rechts)

Wenn ein bedeutender Wissenschaftler seine Tätigkeit als Forschungsdirektor in jüngere, bewährte Hände legt, um mehr Zeit zu finden, seine reiche Erfahrung zu veröffentlichen, dann ist es verständlich, daß sich die Fachwelt zu einem Kolloquium trifft, um über neue und neueste Ergebnisse zu diskutieren.

Dieses Heft enthält Vorträge, die zu diesem Anlaß in Lenzing zu Ehren von Herrn Professor Dr. Hans Krässig gehalten wurden und Sachkreisen entnommen sind, mit denen sich Herr Professor Dr. Hans Krässig zeitlebens auseinandergesetzt hat.

Mit Kondensationsreaktionen, mit ihrem Reaktionsablauf, mit den dabei entstehenden Substanzen sowie deren Molekülgröße und chemischer Konstitution beschäftigte sich Herr Professor Dr. Hans Krässig während seiner Freiburger-Zeit bei Professor Dr. Staudinger.

Die meisten seiner Arbeiten waren aber der Cellulosechemie gewidmet. Vor allem das Problem der Beziehungen zwischen Morphologie und Feinstruktur einerseits und den chemisch-physikalischen sowie mechanischen Eigenschaften von Cellulose und Cellulosefasern andererseits interessierte ihn immer wieder. Seiner Meinung nach handelt es sich bei den sogenannten Schwachstellen im Cellulosemolekül nicht um native chemische Schwachstellen, sondern um Stellen, die aus morpho-

logischen Gründen bevorzugt dem chemischen Angriff unterliegen. Bei den Untersuchungen über den Einfluß molekularer und struktureller Faktoren auf die physikalisch mechanischen Eigenschaften von cellulosischem Textil machte er den vielbeachteten Versuch, die Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Ordnungszustand und Orientierungsgrad einerseits und Festigkeit, Dehnung sowie Steifigkeit andererseits quantitativ zu erfassen.

Der dritte Themenkreis seiner weitgestreuten Interessen, dem auch einige Vorträge des Kolloquiurns Rechnung getragen haben, liegt auf dem Gebiet der Textil- und Synthesefaserchemie. Für seine Leistungen auf diesem Gebiet wurde Herr Professor Dr. Hans Krässig 1982 vom Textile Institute, zusätzlich zu all seinen Auszeichnungen, über die wir im Heft 48 berichteten, zum *Fellow* (of The Textile Institute) ernannt.

Daß Herr Professor Dr. Hans Krässig in Zukunft neben seiner Lehrtätigkeit in Wien und Leoben und der weitergehenden beratenden Tätigkeit für die Chemiefaser Lenzing AG auch noch Zeit finden möge, sein reiches Wissen zu veröffentlichen, wünscht die

Redaktion der Lenzinger Berichte

Neue Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Hochpolymeren

Prof. Dr. H. Mark, Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, New York, U.S.A.

Der Autor bespricht drei neue Einsatzgebiete für Faserpolymere, die vom Standpunkt des klassischen Faserchemikers und -technologen extravagant sind und sehr wenig mit der Textil- oder mit der Papierchemie zu tun haben.

Kaum den Kinderschuhen entwachsen, ist eine Entwicklung von Fasern mit elektrischer Leitfähigkeit sowohl den metallischen als auch den Halbleitern verwandt. Es sind auch schon interessante Ansätze für weite Einsatzgebiete vorhanden.

Die zweite Entwicklung beschäftigt sich mit Fasern, die Licht transportieren und in das Gebiet der Faseroptik gehören. Sie werden für das Lichttelefon eingesetzt und wurden bereits in einzelnen Fällen praktisch verwendet.

Die im dritten Teil besprochenen Fasern werden zur Herstellung von Verbundstoffen in Thermoplasten und Duroplasten gebraucht. Obwohl diese Entwicklung hauptsächlich zukunftsorientiert ist, gibt es schon viele praktische industrielle Anwendungsgebiete, aus denen sie nicht mehr wegzudenken ist.

The author discusses three new applications for fibre polymers which from the point of view of the classical fibre chemist and technologist are extravagant and have little to do with either the textile or the paper industry.

Only very recently a development of fibres of electric conductivity related to both the metals and the semiconductors has occurred. There are also interesting signs of further applications. The second development deals with fibres transporting light and belongs to the field of fibre optics. They are used for the light-telephone and have already been used in practice.

The fibres discussed in the third part are used for the production of composites in thermoplasts and duroplast. Although this development is mainly geared to the future, there are already many practical applications in industry from which they are now indispensable.

Einleitung

Die Chemiefaser Lenzing ist in der Wirtschaft durch ihre Produkte weltberühmt und in der Wissenschaft durch ihr Forschungslaboratorium. Sowohl Forschung als auch Produktion haben hier immer in die Zukunft geblickt und sich rechtzeitig an Zukunftsentwicklungen orientiert, so daß ich Ihnen auch heute ganz neue, das heißt zukünftige Entwicklungen, vorstellen möchte. Es handelt sich dabei um drei neuartige Verwendungsgebiete von Hochpolymeren in Faserform, die vom Standpunkt des klassischen Faserchemikers und Fasertechnologen extravagant sind und sehr wenig mit Papier- oder Textilindustrie zu tun haben.

Elektrisch leitende Fasern

Ein Polymeres, das Polyacetylen, aus dem solche Fasern oder Filme hergestellt werden, ist in Abbildung 1 gezeigt. Es handelt sich dabei um ein polykonjugiertes lineares Kettenmolekül mit vielen Doppelbindungen deren π -Elek-

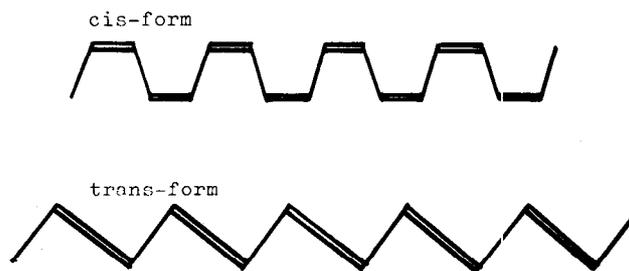


Abb. 1: Polyazetylen

tronen sich überlappen. Dadurch entstehen Elektronenwolken, deren quasi freie Elektronen den elektrischen Strom direkt leiten oder über Elektronendonatoren oder -akzeptoren. Das Polyacetylen, das in einer cis- und trans-Konfiguration erhalten werden kann, wie man auf dem Bild sieht, wurde erstmals 1958 von Natta hergestellt, wodurch der Anstoß zu diesen Entwicklungen gegeben wurde. Polyacetylen läßt sich nicht sehr gut verarbeiten, es ist beispielsweise nicht verspinnbar. Zur Herstellung von Polyacetylenfasern werden daher Glasfasern oder Kohlefasern verwendet, auf deren Oberfläche ein Ziegler- oder Natta-Katalysator aufgebracht wird; darüber wird Acetylen geleitet. Dabei überzieht sich die Faser oder Glasplatte augenblicklich mit einer silbrigen Schicht und man erhält dadurch eine polykonjugierte Faser auf einem Träger.

Es gibt eine ganze Reihe polykonjugierter Systeme (Abb.2). Beispielsweise kann man in das cis-polyacetylen eine -NH-Gruppe oder -S-Gruppe einführen und erhält dadurch neue Polymere. Es kann aber auch in das trans-Polyacetylen eine $-(CH_2)_3$ -Gruppe eingeschoben werden, und die Polykonjugation bleibt in allen diesen Fällen erhalten.

Es gibt heute ca. 20 lineare polykonjugierte Moleküle mit einem Molekulargewicht von 60 000 bis 100 000, je nach dem, was man braucht. Manche davon kann man direkt zu Fasern verspinnen, andere können nur mit Hilfe

Initial Polymer	Dopant	Dopant * Concentration	Conductivity (S/cm)	Ref.
	I ₂	0.10	550	5
	AsF ₅	0.10	1200	5
	(BF ₄) ⁻	0.25	100	6
	I ₂	0.10	3.4 x 10 ⁻⁴	7
	I ₂	~ 0.1	~ 0.1	3
	I ₂	0.07	150	5
	AsF ₅	0.10	400	5

*Moles of trioxide species, BF₄⁻, or arsenic fluoride species per $-C=C-C=C-$ unit in backbone, neglecting the possibility of other dopant states.

Abb. 2: Polyazetylen und analoge gedopte Polymere

eines Precursors in Faserform gebracht werden. Die Verarbeitung bereitet immer noch Schwierigkeiten, aber diese sind überwindbar.

Diese polykonjugierten Ketten stellen *conductivity bands* dar, die den *conductivity bands* in den Metallen entsprechen. Während aber bei den Metallen auch noch zusätzlich freie Elektronen vorhanden sind, fehlen diese hier bei den Polymeren. Das bedeutet, daß das zweite Element für die elektrische Leitfähigkeit, die freien Elektronen, von irgendwo anders hergenommen werden muß. Diese erhält man entweder in Form von tatsächlichen Elektronen mittels Elektronendonatoren oder in der Form von Löchern, das heißt durch Elektronenentzug. Diese zusätzlichen Elektronen werden also von Additiven oder Dopants geliefert. Diese Dopants können Verbindungen sein, die entweder Elektronen entziehen oder solche, die Elektronen abgeben.

Man braucht also ein polykonjugiertes Molekül, bringt es in einen brauchbaren Zustand, wie Film, Fasern oder in eine andere Form oder Gestalt, und setzt Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren zu. Auf diese Art und Weise gelingt es, den gewünschten Bereich der Leitfähigkeit zu erreichen.

MATERIAL	Conductivity at 300°K in reciprocal ohms cm
Pyropolymer 800°C + Na 0.45	7.5
Pyropolymer 800°C + Na 1.5	25
Pyropolymer 800°C + K 6.25	6.5
Pyropolymer 1000°C + Na 0.45	40
Pyropolymer 1000°C + Ca 0.45	120

Abb. 3: Leitfähigkeit von Pyropolymer

Die Abbildung 3 zeigt ein weiteres polykonjugiertes System, nämlich die Kohlefaser. Diese Kohlefasern sind ja im Grunde linearisierter Graphit — und Graphit ist polykonjugiert. Daher sind die Kohlefasern, die wir noch in ganz anderem Zusammenhang antreffen werden, auch hier eingeordnet und untersucht worden. Auch Kohlefasern müssen mit Elektronendonatoren behandelt werden, z.B. mit Natrium, das ein Elektron abgibt und selbst positiv geladen zurückbleibt. Das Elektron wird an die Kette abgegeben, und in der Kette entsteht durch die überlappenden π -Elektronen elektrische Leitfähigkeit.

In der Abbildung 4 ist eine Leitfähigkeitsskala gezeigt. An oberster Stelle stehen die guten Leiter, die Metalle, mit einer Leitfähigkeit von etwa 10^6 reziproken Ohm; ganz unten mit einer Leitfähigkeit von 10^{-18} reziproken Ohm, stehen die Isolatoren; im Zwischenbereich liegen die Halbleiter. In diesem Bereich der Semikonduktoren kann cis- oder trans-Polyacetylen eingeordnet werden, wenn es entsprechend dopiert wird. Man ist aber noch nicht in den Bereich der metallischen Leitfähigkeit vorgedrungen. Wenn sie beispielsweise cis-Polyacetylen mit einem elektronegativen Dopanten versetzen, wie z.B. AsF_5 , dann wird es ein guter Isolator. Wenn man zu diesem cis-Polyacetylen aber einen positiven Dopanten dazugibt, z.B. Natrium oder Lithium, dann wird es schon ein Halbleiter. Man besitzt also mit diesen Substanzen einen ungeheuren Freiheitsgrad, da man mit dieser einen Substanz vom Isolator bis zur halbmetallischen Leitfähigkeit alles erhalten kann, je nachdem man entweder einen Elektronendonator oder einen Elektronenakzeptor zusetzt.

Daß der Bereich der Halbleiter natürlich für die Konstruk-

MATERIAL	CONDUCTIVITY at 300°K IN RECIPROCAL ohms cm
Cu	6×10^5
Al, Fe	around 10^5
Bi	10^4
$\leftarrow SN \rightarrow_x$	up to 10^3
Graphite in the basis plane	7×10^2
cis-polyacetylene p-doped	up to 1200×10^3
trans-polyacetylene p-doped	up to 1000
cis-polyacetylene n-doped	up to 200
trans-polyacetylene n-doped	up to 80
Pyropolymers n-doped	up to 120
Charge transfer complexes	10 to 200
1nSb	50
Germanium	10^{-1}
trans polyacetylene	4.5×10^{-5}
Silicon	10^{-5}
cis polyacetylene	1.7×10^{-9}
Nylon	$\sim 10^{-11}$
Polyethylene	10^{-16}
Polystyrene	10^{-16}
Teflon	10^{-17}
Glas	10^{-18}

Abb. 4: Bereich der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien

tion von elektronischen Apparaten und Geräten sehr wichtig ist, brauche ich nicht besonders zu betonen.

Aus der Abbildung 4 geht aber auch weiters hervor, daß das cis-Polyacetylen eigentlich ein Isolator ist, während das trans-Polyacetylen schon zur Klasse der schlechten Semikonduktoren gehört. Wird nun dieses cis-Polyacetylen mit Elektronenakzeptoren versetzt, z.B. mit AsF_5 , also p-gedopt — man kann auch sagen, das cis-Polyacetylen wird mit 10% AsF_5 aktiviert —, so erhält man eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10^3 rec. Ohm. Es tritt also eine Veränderung gegenüber dem unaktivierten Polyacetylen um 12 Zehnerpotenzen ein. Dieses cis-Polyacetylen ist schon ein sehr brauchbarer Halbleiter. Mit Elektronendonatoren, z.B. Alkalimetalle, also mit einem n-gedopten cis-Polyacetylen, erreicht man Werte in der Größenordnung von 200.

Die Abbildung 5 zeigt einige Beispiele von Dopants. Für die Praxis kann nun folgendes gemacht werden: Man nimmt eine Polyacetylenfaser oder eine Faser aus einem anderen polykonjugierten System und versetzt ca. einen

Charge Transfer Complexes (CTC)

ELECTRON ACCEPTORS:	ELECTRON DONORS:
Tetra-cyano-Quinone	Alkali metals
Tetra-cyano-Ethylene	N^+ , P^+ , As^+ in aromatic systems
Tetra-cyano-Pyrene	Tetra-thio-fulvalene
Hexa-cyano-Butadiene	Tetra-thio-tetracene
Tetranitro-fluorenone	
Tetranitro-pyrene	

Abb. 5: Ladungsübertragungskomplexe

Millimeter dieser Faser mit einem p-Dopanten, d.h. mit einem Elektronenakzeptor. In diesem Bereich wird die Faser p-gedopt. Der nächste Millimeter wird n-gedopt. Hier entsteht also ein Elektronenüberschuß. Ein derartiges Übergangsstück nennt man eine Junction, und im Prinzip ist das ein Transistor.

Das Ziel dieser Bemühungen ist es also, daß man zu den gegenwärtig existierenden sowie gut ausgearbeiteten Halbleitern, wie z.B. Silizium oder Germanium, die im wesentlichen zu Chips verarbeitet werden, auf kleinen Flächen auch faserförmige Semikonduktoren, faserförmige Polyjunctions, erhält. Das ist für die Elektronik-ingenieure von großem Interesse, denn einen langen Faden, der auf jedem Millimeter einen Transistor trägt, kann man, im Gegensatz zu den Chips, einwickeln oder irgendwo herumwickeln. Die Einsatzmöglichkeiten der Chips sind ja gut bekannt; hier erhält man eine zweite Möglichkeit, Transistorsysteme aufzubauen. Allerdings befinden sich diese Entwicklungen noch im Laborzustand.

Das Lichttelefon

Diese Entwicklung besitzt bereits industrielle Anwendung. Es ist ja allgemein bekannt, daß Signale durch Licht übertragen werden können. Schon lange vor dem elektrischen Telefon hat man sich durch Lichtsignale verständigt, doch gab es dabei viele Störfaktoren, wie z.B. Nebel oder Dunst, denn Licht kann man nicht so leiten wie den elektrischen Strom.

Die Lichttelefonie hätte aber sehr viele Vorteile. Anstelle des Wechselstromes als Träger, der durch den Ton moduliert wird, z.B. durch ein Wort oder einen Satz, kann man auch eine Lichtwelle als Träger einsetzen und kann diese modulieren. Man kann einer Lichtwelle, die eine sehr hohe Frequenz von 10^{15} hat, niedrigfrequente Modulationen aufprägen, und zwar mit Hilfe eines Lasers. Die Lichtwelle mit dieser Modulation wird abgeschickt, und wenn nun irgendwo ein Detektor steht, der im Stande ist, diese Modifikation wieder herauszuholen, dann hat man ein Telefon.

Dieses Lichttelefon hat nichts mehr mit Elektrizität — es sei denn, wir gehen von der Voraussetzung aus, daß auch Licht Elektrizität ist, nämlich Elektrizität von sehr hoher Frequenz — zu tun, und das kann ein sehr großer Vorteil sein. Es treten keine elektromagnetische Induktionen in Erscheinung, es wird nirgends ein Magnetfeld erzeugt. Wenn zwei Leiter nebeneinander liegen, beeinflussen sie einander in keiner Weise, es gibt keinen *cross-talk*, und außerdem ist die Möglichkeit der Funkenbildung vollkommen ausgeschaltet. Es ist fast keine Isolation notwendig bzw. keine solche wie bei der Elektrizität.

Der weitere Vorteil besteht darin, daß man keine Metalle braucht, also relativ schwere Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht betrachtet, denn es sind hier nur Polymere eingesetzt, die relativ leicht sind. Wegen der hohen Frequenz der Lichtwelle können Tausende Gespräche auf einem Faden gleichzeitig übertragen werden, während man bei Wechselstrom mit 60—1000 Hertz sehr viel weniger Gespräche unterbringen kann. Dieser und die anderen Vorteile sind von großem praktischem Wert. Alles was dafür nötig ist, sind feine Fäden, die so durchsichtig sind, daß auch auf größere Distanzen, z.B. von mehreren Kilometern, noch genug Lichtintensität vorhanden ist.

Gegenwärtig werden für diese Zwecke auf besondere Weise hergestellte Glasfasern eingesetzt, welche sehr viel durchsichtiger sind als die besten Polymethylmetacrylatfasern. Doch sind diese leider brüchig und außerdem gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Trotzdem existiert bereits eine Lichttelefonleitung zwischen New York und Washington und weiters eine zwischen Sacramento und

San Diego. Fasern aus Polymethylmetacrylat sind zwar nicht so durchsichtig wie die speziellen Glasfasern, aber für kurze Distanzen können sie verwendet werden.

Es wird ein Bündel von Polymethylmetacrylatfasern mit einer plastischen Hülle umgeben, um Lichtverluste nach Möglichkeit zu verhindern. Die Brechungsindizes spielen dabei eine Rolle. Diese Faserbündel sind relativ robust, können gebogen werden, sind nicht feuchtigkeitsempfindlich und daher sehr praktisch in ihrem Einsatz.

Der Nachteil ihrer Verwendung ist der, daß man nur über 100 bis 500 Meter telefonieren kann, was aber für manche Fälle durchaus genügt. Beispielsweise werden solche Fasern schon mit großem Erfolg bei Rechenmaschinen verwendet. Innerhalb einer großen Rechenmaschine werden ja ständig Tausende von Telegrammen und Signalen intern über Distanzen übermittelt, welche vom Standpunkt der Lichttelefonie durchaus zu bewältigen sind.

In naher Zukunft wird es auch möglich sein, in Banken, Bürohäusern und Geschäftszentren die Lichttelefonie für interne Gespräche zu verwenden.

Laminate Verbundstoffe

Hochfeste Fasern mit hohem Modul und hoher Temperaturbeständigkeit sind seit langem bekannt und werden für die verschiedensten Verbundstoffe bereits seit langem eingesetzt. Zur Klasse dieser Fasern zählen aromatische Polyamide, aromatische Polyimide und andere Verbindungen dieser Art. Die Abbildung 6 zeigt eine Reihe von Fasern, die für Verbundstoffe eingesetzt werden:

MATERIAL	MODULUS		TENSILE STRENGTH	
	psi	Kpcm ⁻²	psi	Kpcm ⁻²
	x10 ⁶	x10 ⁶	x10 ³	x10 ³
E _g C	80	5.5	425	30
UTRC glass	20	1.4	770	53
Al ₂ O ₃	50	3.5	350	24
C-PAN	75	5.2	310	21
C-PAN	48	3.3	400	28
C-Rayon	78	5.3	380	26
C-Pitch	37	2.5	500	35
BN	40	2.8	300	20
	Theoretical value in Kp cm ⁻² about 5 - 7		Theoretical value in Kp cm ⁻² about 300 - 500	

Abb. 6: Typische Hochmodulfasern mit hoher Festigkeit und Wärmebeständigkeit

neben den klassischen Glasfasern stehen eine Reihe von Kohlefasern und einige weniger bekannte Fasern, wie die Aluminiumoxidfaser Al₂O₃. Diese Fasern haben den Vorteil, daß sie bei normaler Temperatur vollkommen unbrennbar sind, den elektrischen Strom nicht leiten und bis zu einem sehr hohen Temperaturbereich beständig sind. Die Abbildung 7 zeigt einige neuere Fasern mit ho-

MATERIAL	YOUNG'S MODULUS in Mpsi	TENSILE STRENGTH in Kpsi	DENSITY	SOFTENING POINT °C
FP fiber of Dupont	50 - 55	200	3.25	2054
Nextel 312 of 3M	42 - 48	250	2.70	1600
Al ₂ O ₃ fiber of Sunitomo	50 - 52	220	2.95	1400

Abb. 7: Mechanische Eigenschaften anorganischer hochfester Fasern

hem Modul, wie z.B. die FP-Faser von Du Pont oder die Aluminiumsilikatfaser von Sumitomo. Die letztere Faser ist sehr fein, kann zu Stapelfasern zerschnitten werden (mit einer Länge von 10 cm), und ihre mechanischen Eigenschaften sind durchaus vergleichbar mit denen der FP-Fasern und denen von Kevlar. Die Einsatzgebiete liegen aufgrund des Erweichungspunktes bei hohen Temperaturen.

Man hat bei diesen neuen Fasern mit hohen Modulen und großer Temperaturbeständigkeit die Möglichkeit, zwischen einer Reihe von Fasern, je nach den nötigen Einsatz- bzw. Verwendungszwecken, zu wählen.

Die Abbildung 8 zeigt einen Versuch, der vor ungefähr 12 Jahren von der Flugzeugindustrie ausgeführt wurde. Sie sehen hier zunächst den Längsschnitt durch einen Jet-Motor, z.B. einer Boeing 747. Das System besteht aus dem Jet selbst und der Gondel. Was in der Abbildung 8 dargestellt ist, ist die Gondel, welche aus einer speziellen Aluminiumlegierung hergestellt ist, die gut bearbeitbar sein muß und bestimmte mechanische Eigenschaften aufweisen muß. Diese Gondel, die Verpackung der Maschine sozusagen, war das Ziel einer Modernisierung.

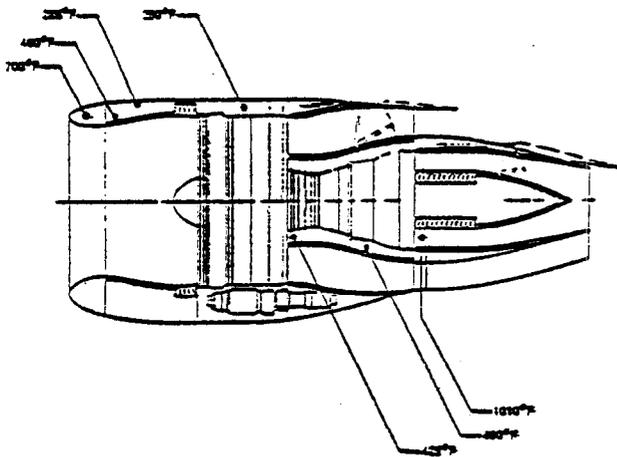


Abb. 8: Maschine neuester Technologie

Die Abbildung 9 zeigt, wie im Laufe der Zeit diese Modernisierung vor sich ging. Der Zeitpunkt Null sei bei 1970. Aufgetragen als 100%, sind das Standardgewicht und die normalen Kosten die einer gewöhnlichen Metallkonstruktion, einer Metallgondel im Jahre 1970. Das Experiment begann, indem Teile dieser Gondel durch glasfaserverstärktes Polyimid ersetzt wurden. Im Jahre 1974 waren aufgrund des *limited use of glass/PI-technologie* sowohl die Kosten als auch das Gewicht gefallen, weil die teure und schwere Aluminiumlegierung teilweise ersetzt worden war.

Im nächsten Schritt setzte man kohlefaserverstärktes Material ein. 1978 entspricht dem *limited use of advanced*

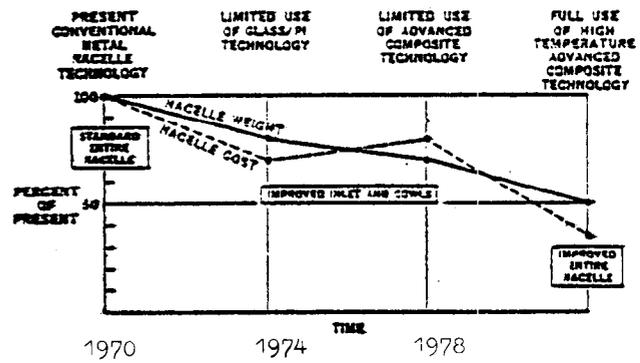


Abb. 9: Möglichkeiten des Einsatzes von Verbundstoffen für fluglinienförmige Konstruktionen

composite technology. Das Gewicht ist in diesem Fall wieder abgesunken, denn die Kohlefaser ist leichter als die Glasfaser, und man benötigt weniger, weil der Modul höher ist, aber sie ist teurer, was einen Kostenanstieg bewirkt hat. 1980 hat man sich dann entschlossen, die Gondel aus einer Mischung von Polymeren herzustellen, die mit Kevlar- und Kohlefasern verstärkt werden. Es wurde das gesamte Aluminium ersetzt, wodurch die Kosten bis unter die Hälfte der ursprünglichen Kosten und das Gewicht auf die Hälfte des vorherigen Gewichtes abgesunken sind.

In ähnlicher Weise wurde dann ein großer Versuch mit etwa 20 Maschinen gestartet, da natürlich mit der Gewichts-, Kosten- und Herstellungseinsparung auch eine Einsparung der Betriebskosten verbunden war. Daher wurden ab dem Jahre 1980 die neuen Flugzeuge, die Boeing 757 und 767, umdesignt, sodaß auch außerhalb der Gondel jetzt verschiedene Metallteile durch Verbundstoffe ersetzt wurden. Das hat dazu geführt, daß beispielsweise bei der Boeing 757, die, komplett aus Metall konstruiert, etwa 200 Tonnen wiegt, etwa 10 Tonnen durch den Einsatz von Verbundstoffen eingespart werden können, d.h. etwa 5% des Gewichtes; das bedeutet, daß beim Transport etwa um 100 Personen mehr transportiert werden können. Ist die Maschine durch die Passagiere nicht voll besetzt bzw. ausgelastet, so kann mehr Fracht aufgenommen oder Treibstoff gespart werden.

Neben den Fasern sind natürlich die Kunstharze der Verbundstoffe wichtig: es sind dies die klassischen Thermoplaste und Thermoharze, in die diese neuen Fasern eingelagert werden.

Es wird sich auch in Zukunft in der Faserwissenschaft noch vieles ändern. Mit der Verwendung neuer Materialien und der Erschließung neuer Einsatzgebiete muß die moderne Faserwissenschaft neue Herstellungs- und Prüfungsmethoden für die geforderten Eigenschaften anbieten können. Die Schwerpunkte sind verlagert, aber Entwicklungsmöglichkeiten sind durchaus vorhanden, und die Wissenschaft hat immer auch eine Aufgabe darin gesehen, ihre gesammelten Erkenntnisse den neuen Anforderungen anzupassen.

Molekulare Uneinheitlichkeit und Lösungsinhomogenität als Kenngrößen von Spinnmassen

Prof. Dr. Josef S c h u r z , Inst. f. Physikalische Chemie der Universität Graz, 8010 Graz, Österreich

Übermolekulare Gelteilchen können in Lösungen von Polymeren sowohl vom Partikellösungstyp als auch vom Netzwerklösungstyp auftreten. Größere Gelteilchen kann man durch Zählgeräte erfassen. Bei kleineren Gelteilchen setzt man als Untersuchungsmethoden Lichtstreuung und Rheologie ein. Insbesondere die Viskoelastizität von technischen Lösungen spricht auf den Gelteilchengehalt an. Auch elektronenmikroskopisch kann man die Gele nachweisen. Der Gelteilchengehalt wirkt sich als Störfaktor bei verschiedenen verfahrenstechnischen Vorgängen aus, wie beim Filtrieren, Regenerieren und ganz besonders beim Lösungsspinnen.

Super-molecular gel particles can occur in solutions of polymers both of the particle-solution type and of the network solution type. Major gel particles can be recorded by counters. For small-size particles, diffusion of light and rheology are used as examination methods. Especially the viscoelasticity of technical solutions responds to the gel particle content. Gels can also be detected by an electron-microscopic method. In various technical processes, such as, filtration, regeneration and especially solution-spinning, the gel particle content has an adverse effect.

1. Einleitung

Bei Lösungen von Hochpolymeren können wir grundsätzlich zwei Arten von Polydispersität unterscheiden, nämlich die molekulare Uneinheitlichkeit und die Lösungspolydispersität (Lösungsinhomogenität). Während die erste Größe eine Eigenschaft der gelösten Moleküle ist und beispielsweise durch das Verhältnis M_w/M_n angegeben werden kann, hängt die zweite mit dem Lösungszustand zusammen. Sehr wesentlich sind hier die Gelteilchen als übermolekulare Assoziante, deren Ausmaß für die Inhomogenität einer Lösung entscheidend ist. Der Beginn der Gelteilchenforschung ist etwa mit dem Jahr 1955 anzusetzen, als der Streit molekulare Lösung/mizellare Lösung noch keineswegs ausgefochten war.

Damals kamen auch die Gelteilchenzählgeräte¹ auf, die allerdings nur sehr große Gelteilchen erfassen, und W. B a k e r² hatte in seinem *Mikrogele* hochvernetzte und sehr dichte Makromoleküle von sehr hohem Molekulargewicht nachgewiesen. Wir haben uns dieser Frage seit 1958 gewidmet³, und erstmalig wurde uns die Wichtigkeit der Gelteilchen, insbesondere in Lösungen von Cellulose-Derivaten, bewußt, als wir in Cellulose-Trinitrat-Lösungen Gelteilchen von Sphärolithgestalt von 50 bis $100 \mu m$ nachweisen konnten⁴ (Abb. 1). Heute unterteilt man Lösungen von Polymeren in den Bereich der Partikel-Lösungen, in der isolierte Teilchen vorliegen, und in jenen der Netzwerk-Lösungen, bei der den Molekülen bzw. Teilchen so wenig Raum zur Verfügung steht, daß es zu Verschlaufungen bzw. Überlappungen kommt⁵. Die Abbildung 2 zeigt schematisch, wie man sich heute ideale und reale Polymerlösungen vorstellt.

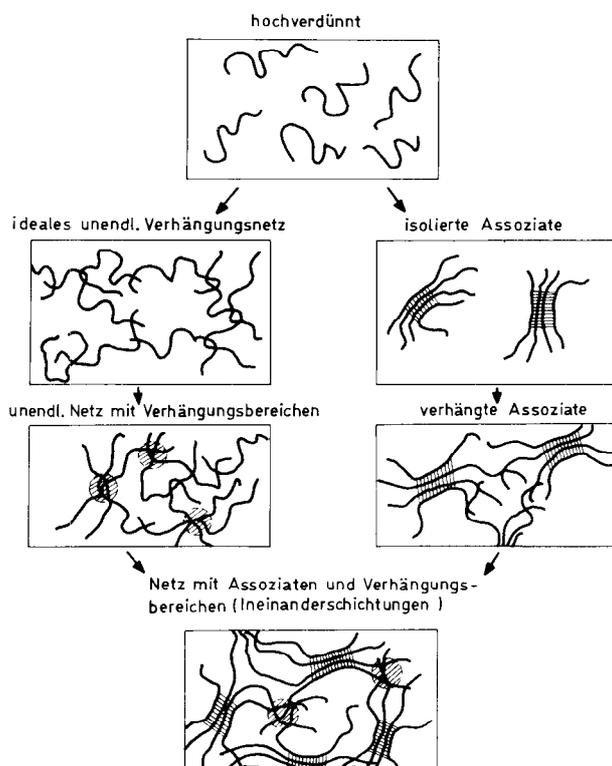


Abb. 2: Lösungszustände: schematisch

2. Gestalt und Eigenschaften der Gelteilchen

Die weiteren Forschungen haben ergeben, daß es sinnvoll ist, die Gelteilchen in Makrogele ($> 500 nm$) und Mikrogele ($< 500 nm$) zu unterteilen. Bei den Mikrogele können wir lockere und kompakte unterscheiden, die sehr verschiedene Teilchendichte haben. Weiters können Gelteilchen auch von verschiedener Gestalt sein, hier ist es besonders wichtig zu wissen, ob sie isotrop oder anisotrop sind. Das Viskositätsverhalten wird wesentlich von der Anisotropie der Gelteilchen beeinflusst; eine Assoziation kann auf diese Weise zu einer Viskositätsverringern oder zu einer Viskositätszunahme führen⁶ (Abb. 3). Die Gelteilchen selbst können Reste einer Struktur sein, z.B. Kristallitreste, sie können aber auch stark verzweigte oder vernetzte Teilchen sein. Die isotropen und sehr dichten Gelteilchen, wie wir sie in Cellulose-Derivat-Lösungen gefunden haben, machen sich in der Viskosität kaum bemerkbar. Sie beeinflussen daher die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ auch nur insofern, als sie zur Viskosität fast nichts beitragen und daher eine zu hohe Konzentration

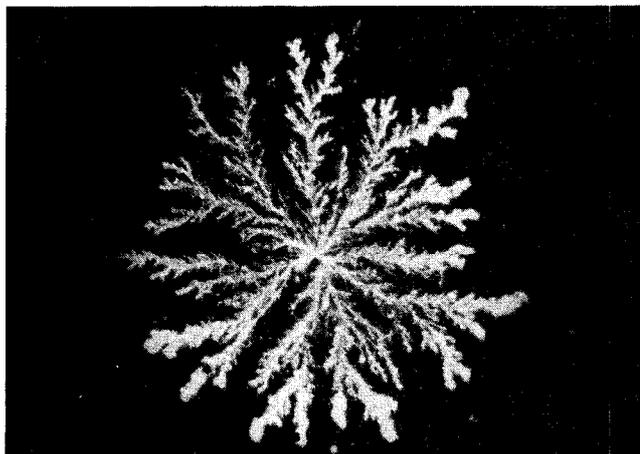


Abb. 1: Sphärolithartiges Gelteilchen von Cellulose-Trinitrat

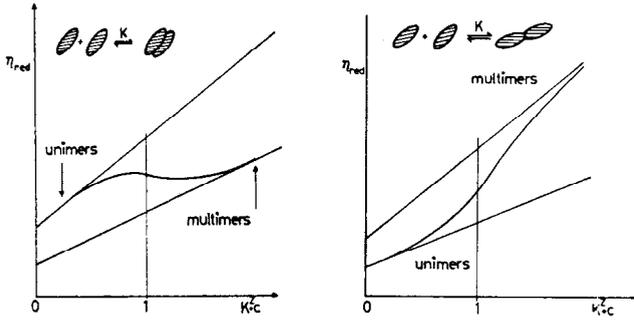


Abb. 3: Viskositätsänderung bei lateraler und longitudinaler Aggregation

vortäuschen. Man kann daher nur sagen, daß bei gelfreier Lösung die höchste Grenzviskositätszahl gemessen wird. In manchen Fällen kann man aus dem $[\eta]$ -Verhältnis in zwei verschiedenen Lösungsmitteln den Gelgehalt abschätzen. Die gelfreien Lösungen ergeben einen bestimmten Maximalwert für dieses Verhältnis, und je mehr Gele eine Lösung enthält, desto mehr weicht das $[\eta]$ -Verhältnis nach unten ab (Abb. 4). Für die Gelteilchen

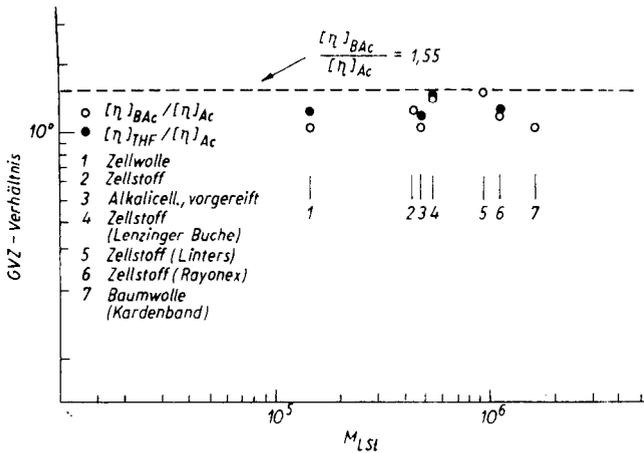


Abb. 4: GVZ-Verhältnis als Funktion des Gelgehaltes

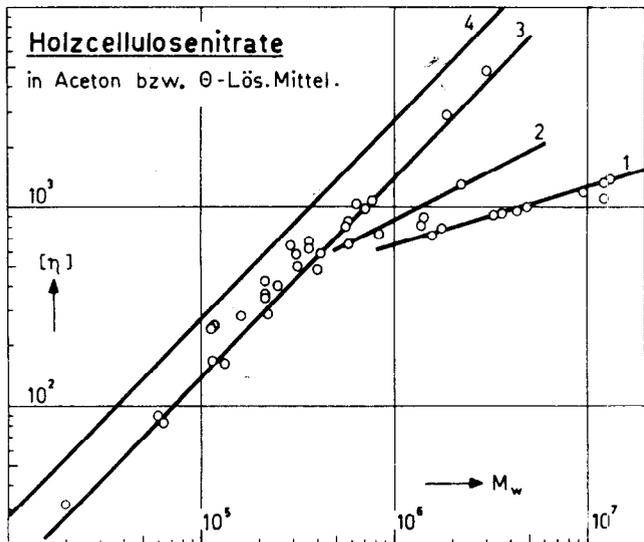


Abb. 5: Viskositätsbeziehung für gelfreie und stark gelhaltige Cellulose-Trinitrate

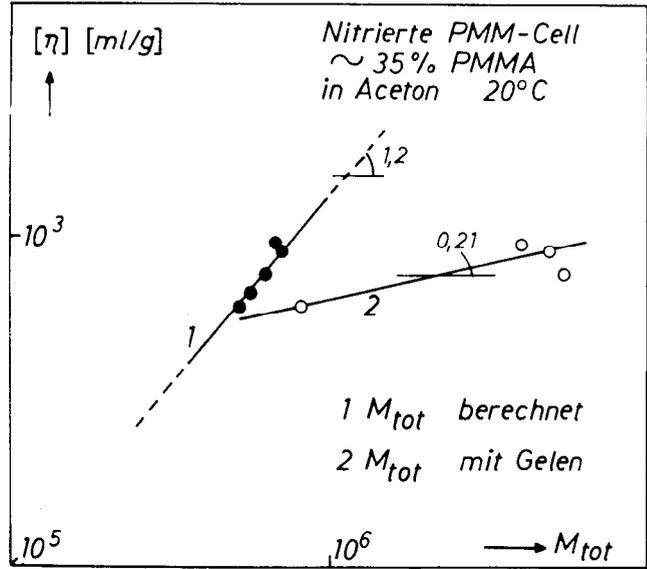


Abb. 6: Viskositätsbeziehung für nitrated, gepropfte PMM-Cellulose ohne und mit Gelen

selbst ist die Grenzviskositätszahl einer sehr niedrigen Potenz des Molekulargewichtes proportional; bei unseren Messungen fanden wir Werte von 0,2 bis 0,3. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen Beispiele davon. Weiters finden wir, daß die Huggins-Konstante k_H für Gele ziemlich groß ist (0,6 bis 0,8) und daß man bei Gelteilchen sehr häufig einen geringen Substitutionsgrad findet. Für Cellulose-Trinitrat fanden wir beispielsweise bei Gelteilchen den Stickstoffgehalt bis 13,3% vermindert. Bestimmen wir für Lösungen die Viskositätsbeziehung $[\eta] = K \cdot M^a$, so finden wir für die gelfreie Lösung das höchste K und das höchste a . Sehr häufig fanden wir bei Cellulosederivaten in den Gelen Kristallitreste; so etwa bei Celluloseäthern Reste von Cellulose I. Unsere Versuche, die Gelteilchen abzufiltrieren, waren nur erfolgreich, wenn die Poren kleiner als $1 \mu m$ waren. Auch dann hatten wir noch Schwierigkeiten, da es sehr bald zur Verstopfung kam. Weiters haben wir gelhaltige Lösungen in der Ultrazentrifuge untersucht, für Cellulose-Trinitrat-Lösungen konnten wir sie direkt in Form eines *Vorreiters* nachweisen (Abb. 7).

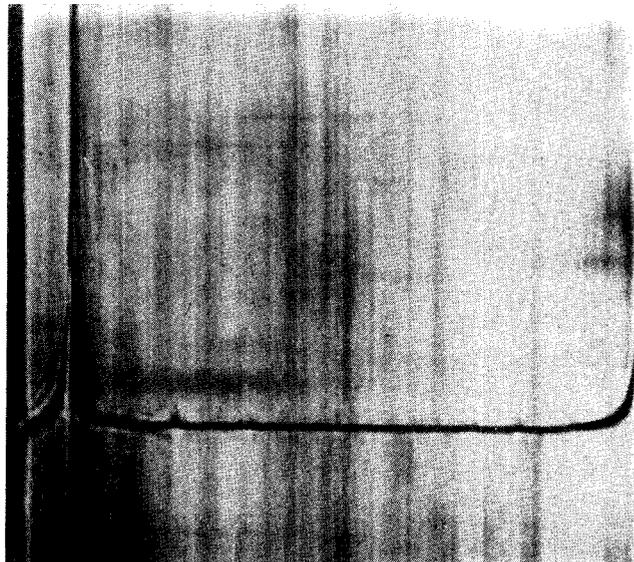


Abb. 7: »Vorreiter« einer gelhaltigen Cellulose-Trinitratlösung in der Ultrazentrifuge

Am besten gelang die Analyse der Lösungsinhomogenität von verdünnten Lösungen mit Hilfe der Lichtstreuung. Die Gelteilchen bewirken durch ihre große Masse eine sehr starke Erhöhung der abgestreuten Intensität bei sehr kleinen Winkeln, was neuerdings mit Hilfe von Kleinwinkellichtstreuungsgeräten sehr gut untersucht werden kann. Zunächst entwickelten wir für die genaue Analyse der Gelteilchen die Guinierzerlegung⁸, bei der in einer Guinierauftragung die gekrümmte Kurve durch mehrere Geraden approximiert wird (Abb. 8). Die innerste Gerade entspricht den größten Gelteilchen, die äußersten den Makromolekülen. Aus der Steigung dieser Kurven erhält man direkt den Streumassenradius, der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt das Produkt $w \cdot M$ (w = Gewichtsanteil). Eine vollständige Analyse ist nur möglich, wenn wir aus dem Teilchendurchmesser (Streumassenradius) mit Hilfe der Teilchendichte das Molekulargewicht errechnen können. Das ist möglich, wenn wir als zusätzliche Information die Hochzahl a in der Viskositätsbeziehung besitzen. Eine solche Analyse erlaubt es, die Lösungsinhomogenität sehr genau zu bestimmen⁹.

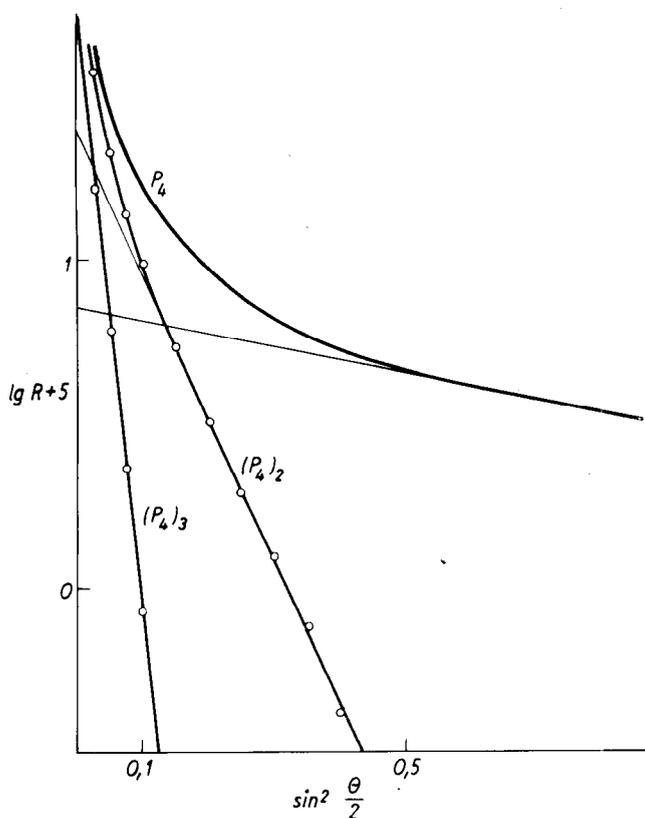


Abb. 8: Schema der Guinier-Zerlegung

Um die Lösungsinhomogenität und molekulare Uneinheitlichkeit einer Lösung rasch zu bestimmen, haben wir unlängst folgende Kurzmethode vorgeschlagen¹⁰. Wir definieren die Größen:

- Lösungsinhomogenität M_w^G / M_n
- Molekulare Uneinheitlichkeit M_w / M_n
- Gelgehalt M_w^G / M_w

Die Größe M_w^G ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes mit den Gelen, M_w das gelfreie Gewichtsmittel und M_n das Zahlenmittel. Die Bestimmung dieser Größen erfolgt durch Lichtstreuung bis in den Kleinwinkelbereich. Aus dem Schnittpunkt der Kleinwinkelmessungen erhält man M_w^G , aus der von größeren Winkeln extrapolierten Linie den Wert $M_w \cdot M_n$ muß aus osmotischen Messungen

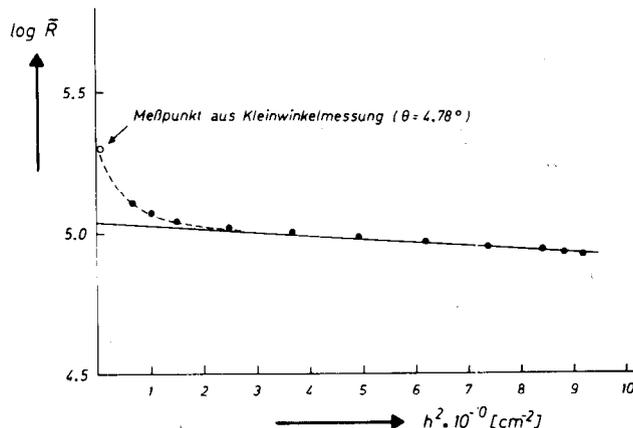


Abb. 9: Kleinwinkel-Lichtstreuung einer gelhaltigen Lösung

Probe	M_w^G	M_w	M_n	$\frac{M_w^G}{M_n}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_w^G}{M_w}$
V ₁	$3,2 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^4$	7,44	3,02	2,46
V ₂	$3,9 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^4$	8,67	2,48	3,48
V ₃	$4,65 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^4$	8,94	2,65	3,37

Abb.10: Lösungsinhomogenität und molekulare Uneinheitlichkeit von Cellulose-Regeneratfasern (als Trinitrate)

bestimmt werden. Ein Beispiel für eine solche Kleinwinkellichtstreuungsanalyse ist in Abbildung 9 gezeigt. Die Abbildung 10 zeigt die erhaltenen Resultate für einige Cellulose-Regeneratfasern (Chemiefaser Lenzing AG). Wie man sieht, stimmen Lösungsinhomogenität und molekulare Uneinheitlichkeit keineswegs überein. Die Probe V₃ hat die größte Lösungsinhomogenität, die Probe V₁ die größte molekulare Uneinheitlichkeit.

3. Gele in der Netzwerklösung und ihre Rheologie

Viele Untersuchungen haben gezeigt, daß technische Lösungen von Hochpolymeren fast immer den Typ der Netzwerklösung repräsentieren. Eine ideale Netzwerklösung wird fast nie vorliegen, vielmehr werden wir es meistens in der Netzwerklösung mit Verhängungsbeichen und Assoziaten zu tun haben, wie sie in der schematischen Zeichnung der Abbildung 2 dargestellt ist. Die Frage stellt sich nun, ob man aus der Rheologie dieser Netzwerklösungen Hinweise über den Gelgehalt erhalten kann. Zunächst haben wir die Molekulargewichtsabhängigkeit der Lösungviskosität betrachtet. Nach der Theorie von Bueche¹¹ — neuerdings auch nach den *Scaling Laws* von De Gennes¹² — gilt für die ideale Netzwerklösung:

$$\eta' = A \cdot M^{3,5}$$

Der theoretische Exponent 3,5 wird allerdings nur bei sehr gutartigen Lösungen gefunden; für Lösungen von Cellulose-Derivaten (einschließlich Viskose) kann der Exponent bis zu 7 ansteigen¹³. Wir haben versucht, aus diesen erhöhten Exponenten eine *Zähligkeit* der übermolekularen Gele abzuschätzen. Sie ist so definiert, daß die übermolekularen Gele ein Molekulargewicht $M^G = x \cdot M$ besitzen, wobei M das Molekulargewicht der Makromoleküle selbst darstellt und x die Zähligkeit ist. Wir gelangten zur Formel:

$$x = M^{\frac{a-3,5}{3,5}} \quad a = \text{gemessener Exponent}$$

Diese Abschätzung gilt allerdings nur für die gesamte Lösung und kann nicht sehr viel über den Gelgehalt selbst aussagen, sondern nur über die Größe der Verhängungsbereiche.

Was können wir nun für die Rheologie solcher Lösungen erwarten? — Gele sind im wesentlichen Materialballungen, es bleiben also für die Netzwerklösung selbst weniger molekulare Netzbogen übrig. Das bedeutet, daß die Elastizität der Lösung als Ganzes kleiner werden muß. Die sehr dichten Gele selbst haben infolge ihrer stark erhöhten Zahl von Verhängungen ν einen sehr hohen Elastizitätsmodul wegen $G = \nu kT$. Sie tragen aber sehr wenig zum Elastizitätsmodul der Gesamtlösung bei, da sie bei deren Verformung gewissermaßen als starre Blöcke wirken.

Netzwerklösungen haben eine komplizierte Rheologie¹⁴. Wir finden Scherkräfte und Normalkräfte, d.h. eine Schubspannung in der Strömungsrichtung und zwei Normalspannungen in und senkrecht zur Strömungsrichtung. Die beiden Normalspannungen werden gewöhnlich als *erste Normalspannungsdifferenz* angegeben und $\tau_{11} - \tau_{22}$ geschrieben. Die Komponente τ_{11} streckt die Moleküle bzw. die Lösung in der Strömungsrichtung und komprimiert sie senkrecht dazu; die Komponente τ_{22} komprimiert sie senkrecht zur Strömungsrichtung. Die Schubspannung τ_{12} stellt bekanntlich eine Zugkraft in der Strömungsrichtung dar, da die aneinander vorbeigleitenden Schichten aufeinander eine mitnehmende Wirkung ausüben. Diese Effekte ergeben sich automatisch aus dem Spannungstensor, der für eine solche viskoelastische Netzwerklösung, wie folgt, geschrieben werden muß:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{pmatrix}$$

Wir können daher eine solche Lösung durch eine Schubviskosität charakterisieren:

$$\eta^s = \tau_{12} / \dot{\gamma}$$

$\dot{\gamma}$ -Deformationsgeschwindigkeit, entspricht hier dem Geschwindigkeitsgefälle D .

und durch eine Normalviskosität:

$$\eta_N^s = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\dot{\gamma}}$$

Für Newton'sche Lösungen ist die Schubviskosität konstant ($\eta^s = \eta_0$), während sie für nicht-Newton'sche Lösungen häufig Strukturviskosität (Entzähung) zeigt, d.h., η^s sinkt mit $\dot{\gamma}$. Die Normalspannungen verschwinden für die Newton'sche Lösung. Im allgemeinen sind somit sowohl η^s als auch η_N^s -Funktionen der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Die Viskoelastizität kann auch durch die Angabe eines Schermoduls G beschrieben werden, der einerseits mit den Normalspannungen zusammenhängt und andererseits zusammen mit der Viskosität der Lösung eine Relaxationszeit Θ ergibt. Die relevanten Formeln sind:

$$G = \frac{\tau_{12}^2}{\tau_{11} - \tau_{22}} = \frac{\eta^s{}^2}{\eta_N^s};$$

$$\Theta^s = \frac{\eta^s}{G} = \frac{\eta_N^s}{\eta^s}$$

Eine sehr wichtige Größe, die auch direkt gemessen werden kann, ist die sogenannte gespeicherte Scherung S :

$$S = \frac{\tau_{12}}{G} = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\tau_{12}} = \frac{\eta_N^s}{\eta^s} \cdot \dot{\gamma}$$

Wie man sieht, ist die gespeicherte Scherung der ersten Normalspannungsdifferenz $\tau_{11} - \tau_{22}$ proportional und daher ein gutes Maß für die elastischen Eigenschaften der Lösung. Die beiden Normalspannungen verursachen nämlich zwei sehr wichtige Effekte:

- als Reaktion auf τ_{11} erfolgt nach Aufhören der Strömung eine Rückfederung, d.h., die Flüssigkeit wird in der Kapillare oder Spinndüse zurückgezogen,
- als Reaktion auf die Komponente τ_{22} erfolgt nach Verlassen der Kapillare bzw. Spinndüse die bekannte Aufweitung, die ein Aufblasen des Strömungsfadens senkrecht zur Strömungsrichtung bewirkt.

Die Meßgröße der gespeicherten Scherung erkennen wir daher als die entscheidende Größe für Rückfederung und Aufweitung. Wenn es daher stimmt, daß die Gele in der Netzwerklösung selbst erhöhte Elastizität zeigen, so dürfen wir erwarten, daß sich dies am meisten durch eine Erhöhung der in den Gelen gespeicherten Scherung bemerkbar macht.

4. Praktische Folgen

Einen Einfluß des Gelgehaltes dürfen wir erwarten bei der Filtration, beim Spinnen und auch bei der Regeneration nach dem Spinnen. Für die Filtration liegen für die kleinen Mikroteile noch relativ wenig Werte vor. Dagegen gibt es bereits eine Menge Literatur über große Gele, wie sie die Zählgeräte erfassen, und ihren Einfluß auf die Filtration¹⁵. Für Lösungen von Cellulose-2,5-Acetat wurde gefunden, daß in unfiltrierten Lösungen (uf) der Ruhschermodul G_0 geringer ist als in filtrierten Lösungen (f) und daß ferner der Quotient $G_{0,f}/G_{0,uf}$ der Filterzahl FZ proportional ist¹⁶. Wir können erwarten, daß große anisotrope Gelbereiche in der Netzwerklösung die Orientierung in der Strömung erschweren; sie haben eine kleine Rotationsdiffusionskonstante D_r , und daher erhöhen sie die Scherviskosität η^s . Anisotrope Gele weisen eine lange Relaxationszeit Θ^s und eine kleine Rotationsdiffusionskonstante D_r auf. Diese Größe stellt gewissermaßen eine Art Eigenfrequenz der Teilchenrotation dar; sie ist das Verhältnis zwischen Wärmebewegung und Rotationsreibungskoeffizient ($D_r = kT/\zeta$). Sie ist umso größer, je kleiner die Teilchen sind.

Wesentlich wichtiger aber ist der Einfluß der Gele auf den Spinnvorgang. Wie wir gesehen haben, bewirkt eine große gespeicherte Scherung S eine starke Aufweitung und Rückfederung nach dem Verlassen der Düse. Das bedeutet aber praktisch, daß der Faden nicht abgezogen werden kann, sondern sich über die Spinndüsenoberfläche ausbreitet, wodurch es zu Spinnstörungen kommt. Besonders wichtig ist, daß hier Gele lokal wirken können. Ein Gelteilchen, das sich in den makroskopischen Eigenschaften der Lösung kaum bemerkbar macht, kann ein Düsenloch völlig verstopfen und bewirken, daß es beim Spinnen ausfällt. Wir haben es hier also mit einer ausgeprägten lokalen Wirkung der einzelnen Gelteilchen zu tun, obwohl man die Gele insgesamt in den Eigenschaften der Gesamtlösung kaum merkt. Besonders bei Lösungen von synthetischen Hochpolymeren kann die Gelbildung durch eine Alterung, besonders bei höheren Temperaturen, oder durch eine andere Hitzeschädigung sehr begünstigt werden. Einzelne Gele können sogar

schon durch kurzfristiges lokales Überhitzen (etwa in toten Ecken im Lösereaktor) entstehen. Bei Polyacrylnitril haben wir Modellversuche durchgeführt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Scherviskosität η' beim Altern, der Schermodul sinkt leicht ab, die gespeicherte Scherung steigt aber bedeutend an (Abb. 11). Daraus geht hervor, daß diese entscheidende Größe mit dem Gelteilchengehalt sehr stark zunimmt und dann über die geschilderte lokale Wirkung in den Spinndüsenöffnungen zu Spinnstörungen führen kann, auch wenn man in den Bulk-Eigenschaften der Lösung den Gelteilchengehalt kaum merkt.

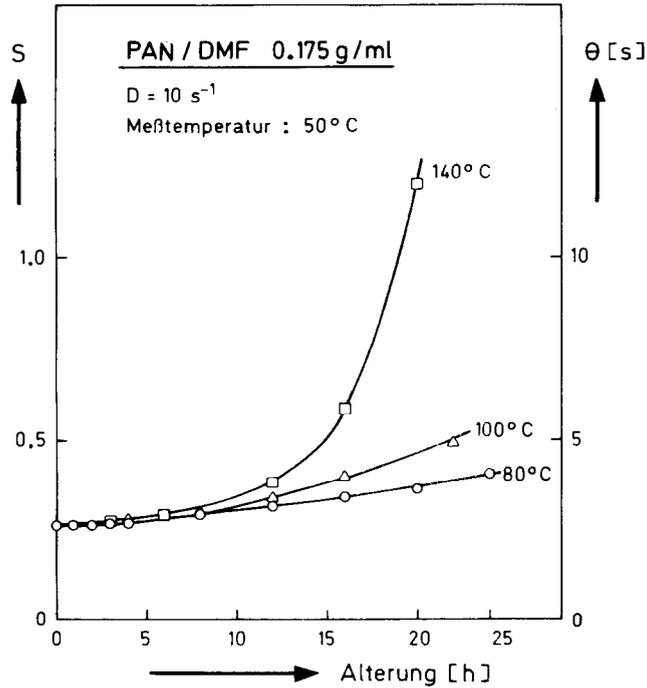


Abb.11: Gespeicherte Scherung S einer Polyacrylnitrillösung als Funktion der Alterung

Eine weitere Komplikation kann dann entstehen, wenn die Spinnlösung noch koaguliert werden muß. Da nämlich anisotrope Gele lange Relaxationszeiten und kleine Rotationsdiffusionskonstanten haben, bleiben sie bei zu rascher Koagulation unorientiert und stören den Fadenaufbau. Das schwer deformierbare Gel wirkt wiederum als »starrer Klumpen«. In seiner Umgebung entstehen daher bei mechanischer Beanspruchung Spannungsspitzen, wodurch die Eigenschaften des entstandenen Fadens verschlechtert werden.

Es spricht manches dafür, daß sehr hochkonzentrierte Lösungen von Polymeren ($> 10\%$) nur dann gut verarbeitet werden können, wenn sie weitgehend als Gellösung vorliegen, da sonst die Viskosität zu hoch wäre. Versuche mit den neuen Celluloselösungsmitteln zeigen überdies, daß auch aus ausgesprochenen Gellösungen sehr gute Fasern gesponnen werden können. Daraus dürfen wir den Schluß ziehen, daß offenbar »geeignete« persistente Gele das Spinnen und die Strukturbildung sogar erleichtern können. Es wäre sehr wichtig, diese Vermutung genauer zu untersuchen und durch systematische Messungen auf eine sichere experimentelle Grundlage zu stellen.

Aus allem Gesagten geht hervor, daß rheologische Messungen an gelhaltigen Lösungen im Prinzip wenig über die Gele selbst aussagen können, da deren rheologische Wirkung insgesamt sehr gering ist. In der letzten Zeit sind allerdings einige rheologische Beobachtungen bekannt

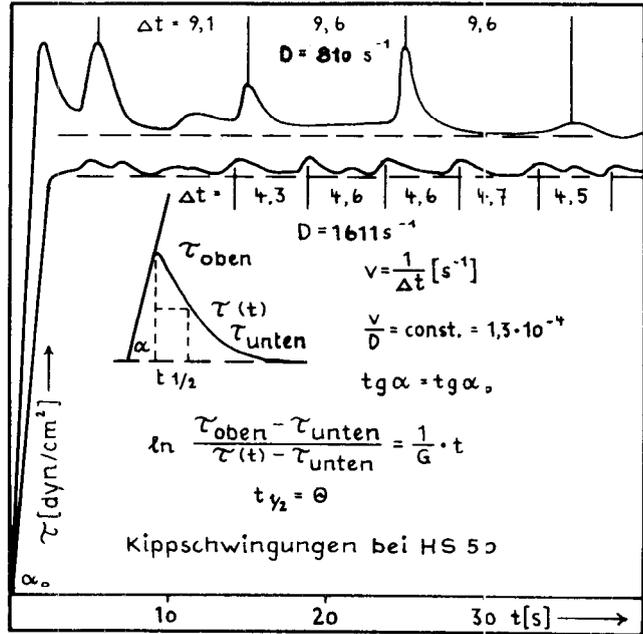


Abb.12: Kippschwingungen beim Anlaufversuch im Rotationsviskosimeter mit Celluloseacetat (nach Karstens)

geworden, die möglicherweise als Wirkung der Gelteilchen gedeutet werden können und deren konsequente Weiterverfolgung die Hoffnung auf eine rheologische Gelteilchenzählung ermöglicht. Es liegt diesem Befund die Beobachtung zugrunde, daß bei gelhaltigen Lösungen in Rotationsviskosimetern mit sehr engem Spalt sich Fluktuationen der Schubspannung ergeben, die dem stationären Wert überlagert sind. Karstens¹⁶ fand solche Fluktuationen in einem Contraves-Rotationsviskosimeter mit dem Meßsystem HS 50 (Spalt $t \sim 50 \mu\text{m}$). Hier liegt die Spaltbreite bereits in der Größenordnung der größeren Gelteilchen. Wie die Abbildung 12 zeigt, werden in τ_{12} vs. t -Kurven ($t = \text{Zeit}$) der stationären Schubspannung regelmäßige Oszillationen in Form von

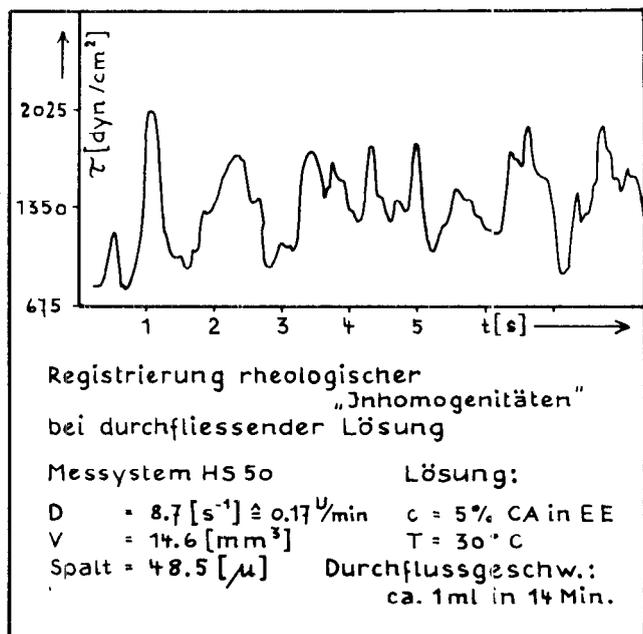


Abb.13: Unregelmäßige rheologische Inhomogenitäten bei Celluloseacetat (nach Karstens)

Kippschwingungen Oberlagerl. Sie treten allerdings nur bei hoher Deformationsgeschwindigkeit auf ($D \sim 800 \text{ s}^{-1}$). Apparateeffekte konnten ausgeschlossen werden. Wenn der Aolationsbewegung des Viskosimeters eine axiale Strömung in der Zylinderrichtung Oberlagerl wird, dann treten bei geringer Deformationsgeschwindigkeit ($D \sim 10 \text{ s}^{-1}$) anstelle der regelmäßigen Oszillationen unregelmäßige Schwankungen auf, die vorläufig als Gelteilchenspektrum angesprochen worden sind (Abb. 13). Eine Kombination von Rotation und axialer Strömung könnte möglicherweise als Grundlage für eine rheologische Gelteilchenzählung eingesetzt werden. Freilich handelt es sich bei diesen Befunden, die an technischen Lösungen von 2,5-Celluloseacetat gewonnen wurden, um vorläufige Experimente, die noch überprüft und vervollständigt werden müßten. Aber die Idee ist interessant und sollte verfolgt werden.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, daß wir auch versucht haben, Geleilichen im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Wir haben Celluloseäther (Hydroxypropylmethylcellulose) in Wasser untersucht¹⁷. Bei einer Partikellösung (Abb. 14) erhielten wir ein sehr gleichmäßiges Bild die einzelnen Teilchen sind deutlich getrennt und stehen in keiner Wechselwirkung. In einer technischen konzentrierten Lösung (Abb. 15) erkennen wir ein Netzwerk von einzelnen Partikeln, aber wir erkennen auch etwa in der Mitte eine sehr große Struktur, die wahrscheinlich als übermolekulares Geleilichen angesprochen werden kann.

Somit besteht kein Zweifel, daß Gele sowohl in der verdünnten Partikellösung als auch in der konzentrierten Netzwerklösung bzw. in technischen Lösungen oder in

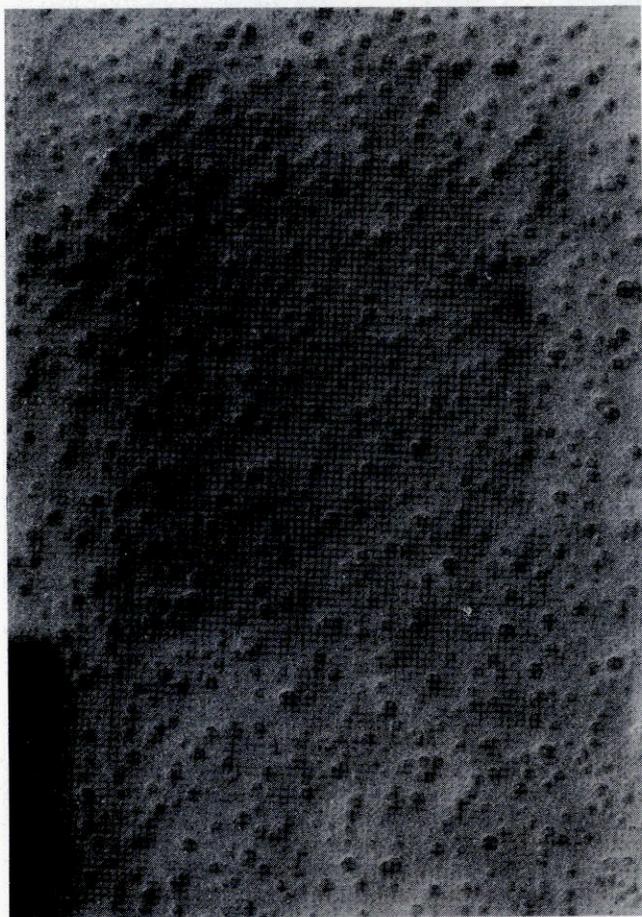


Abb. 14: Elektronenmikroskopische Darstellung einer Partikel-Lösung von HPMC

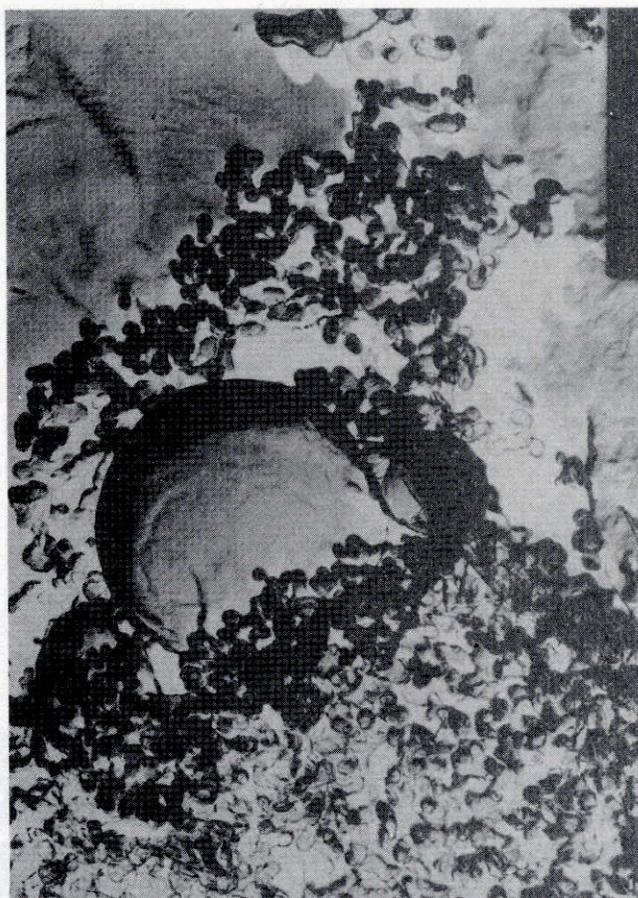


Abb. 15: Elektronenmikroskopische Darstellung einer Netzwerklösung von HPMC mit einem Geleilichen

Spinnmassen von sehr großer praktischer Bedeutung sind. Besonders für die Beurteilung der neuen Spinnverfahren mit den neuen Celluloselösmitteln wird man auf die in dieser Arbeit dargelegten Gesichtspunkte zurückgreifen. Es wäre sehr ratsam, diese neuartigen Lösungen im Hinblick auf ihre Lösungsinhomogenität und den Charakter der Geleilichen mit den dargelegten Methoden genauer zu untersuchen

Die beschriebenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von Dr. W.F. Geymayer am Zentrum für Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Graz durchgeführt, wofür ihm herzlich gedankt sei. Sie stellen einen Teil einer langjährigen Zusammenarbeit dar, die auch in Zukunft fortgesetzt werden wird

Literatur

- 1) Koios, F., E. Treiber; Svensk Papperst., 64, 577 (1961)
Treiber, E., H.C. Nadzialkiewicz; J. Polym. Sci., C 2, 357 (1963)
Boman, N., E. Treiber; Svensk Papperst., 71, 1 (1966)
- 2) Baker, W.O.; ind. Eng. Chem., 41, 511 (1949)
- 3) Schurz, J.; Das Papier, 14, 518 (1960); 15, 530 (1961)
Gruber, E.; Cellul. Chem. Technol., 13, 259 (1979)
- 4) Schurz, J., H. Hemmetsberger, H. Pippan; Holzforsch., 18, 142 (1964)
- 5) Schurz, J.; Das Papier, 22, 529 (1968)
- 6) Gruber, E.; Das Papier, 33, 534 (1979)

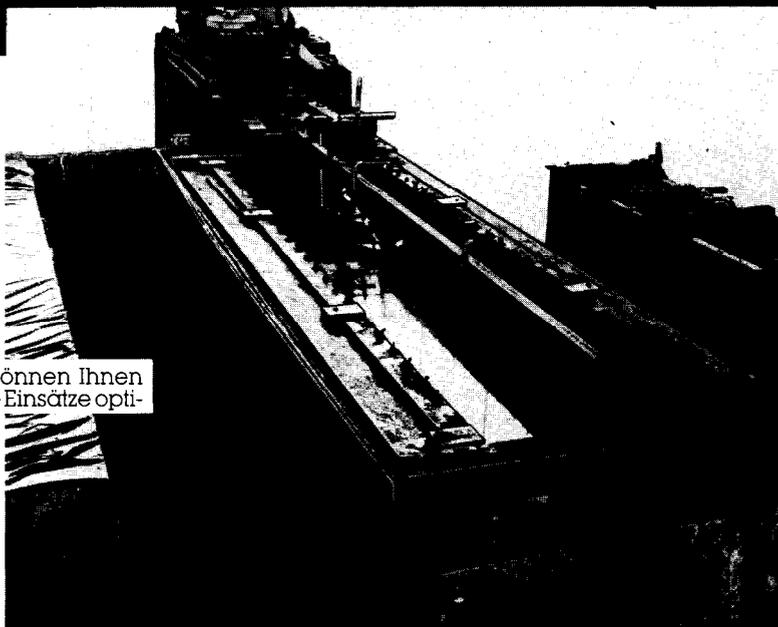
- 7) Schurz, J., H. Tritthart; Polymer, 7, 475 (1966)
- 8) Schurz, J.; Abhandl. Dtd. Akad. Wiss. Berlin, 1965 (3), 113
- 9) Gruber, E., J. Schurz; Angew. Makromol. Chem., 29/30, 121 (1973)
- 10) Schurz, J., W.D. Eigner, H. Krässig; Angew. Makromol. Chem., 102, 215 (1982)
- 11) Bueche, F.: »Physical Properties of Polymers«, Interscience 1962
- 12) De Gennes, P.G.: »Scaling Concepts in Polymer Physics«, Cornell University Press 1979
- 13) Schurz, J.; Cellul. Chem. Technol., 11, 3 (1977)
- 14) Schurz, J.; Struktur-Rheologie, Kohlhammer 1974
- 15) Treiber, E.; Lenzinger Ber., 29, 26 (1970) Das Papier. 33. 568 (1979)
- 16) Karstens, T.; Das Papier, 35, 585 (1981)
- 17) Schurz, J.; Das Papier, 33, 558 (1979)

Damit die Zeit spurlos vorübergeht.

Kunststoffbeschichtungen, PVC-Folienbeschichtungen oder Spezialanstriche für dauerhafte Außenkonservierung ersparen Ihrem Unternehmen Stillstandzeiten, erhöhen die Lebensdauer und sind daher eine Investition in die Zukunft.

Sempronit-Schutzauskleidungen bewähren sich in der chemischen Industrie, in der Kunstfaser-, Papier- und Textilindustrie, im Anlagen-, Apparate- und Kesselbau, der Stahl- und Galvanoindustrie bis hin zur Lebensmittelindustrie.

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



SEMPRONIT 

Kunststoff-Schutzauskleidungen
von Semperit.

Nähere Informationen bei: Semperit Aktiengesellschaft
SKG, Schaumstoff und Kunststoff Ges.m.b.H.
Abteilung Auskleidungen
Eduard-Sueß-Straße 19
A-4020 Linz-Wegscheid
Tel. (0732) 81011-19/335 (Durchwahl)

Silylderivate der Cellulose

Prof. Dr.-Ing. G. Greber u. Dr. techn. O. Paschinger, Institut f. Chemische Technologie org. Stoffe, Technische Universität Wien, 1060 Wien, Austria

Ein neuer umweltfreundlicher und gegebenenfalls technisch gangbarer Weg zu Fasern und Filmen aus Regeneratcellulose führt über die in organischen Lösungsmitteln löslichen und sauer leicht hydrolysierbaren Trimethylsilyl-Cellulosen (TMS-C), die durch Silylieren von Holzzellstoff (DP ~ 400) in flüssigem Ammoniak mit Trimethylchlorsilan erhalten werden. Selbst unter einfachsten Spinnbedingungen erhält man Regeneratfasern mit verhältnismäßig guten textilen Eigenschaften (Fasertiter 0,72, Faserfestigkeit_{kond} ~ 15 cN/tex, Faserdehnung_{kond} ~ 17%, Naßfestigkeit ~ 50%).

A new and possibly technically feasible method of obtaining fibres and films from regenerated cellulose, a method that is also congenial to the environment, leads through trimethylsilyl celluloses (TMS-C) which are soluble in organic solvents and easily hydrolysable with acid. TMS-Cs (DS ~ 1.5) soluble in DMF and produced by silylation of wood pulp (DP ~ 400) in liquid ammonia with trimethylchlorosilane, have proved most suitable. Even under the simplest spinning conditions, regenerated fibres of relatively good textile properties are obtained (fibre titre: 0.72, fibre tenacity_{cond}: ~ 15 cN/tex, fibre elongation_{cond}: ~ 17%, wet tenacity: ~ 50%).

Einführung

Zur Zeit werden weltweit jährlich etwa 4 Millionen t Regeneratcellulosefasern über die Xanthogenate hergestellt. Diese Menge entspricht ungefähr 90% der Gesamtproduktion an Regeneratfasern, woraus sich die enorme technische Bedeutung dieses Verfahrens ergibt; seine Basis besteht darin, daß Holzzellstoff mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff zum löslichen Cellulosexanthogenat mit einem mittleren Substitutionsgrad (SG) von etwa 0,5 umgesetzt wird, das man verspinnt und in sauren Fällbädern zu Cellulose hydrolysiert. Neben der Preisgünstigkeit liegt der Hauptvorteil des Viskoseverfahrens darin, daß die Regeneratfasern gute textilen Eigenschaften besitzen, die zudem durch Änderung der Herstellungs-, Spinn- und Hydrolysebedingungen innerhalb relativ breiter Grenzen variierbar sind. Die Nachteile des Viskoseverfahrens liegen bekanntlich in der Umweltbelastung, insbesondere durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoffe. Grundsätzlich sind die damit verbundenen Probleme zwar technisch lösbar, allerdings nur unter beträchtlichem finanziellem Aufwand. Es hat deshalb in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, vorteilhaftere Alternativen zum Viskoseverfahren zu entwickeln¹⁻⁷, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Da sich jedoch aus dem vorliegenden Stand der Technik kein Durchbruch abzeichnet, ist es noch immer ein reizvolles Ziel, einen neuen technisch gangbaren und gleichzeitig umweltfreundlichen Weg zur Gewinnung von Fasern und Filmen aus Regeneratcellulose zu suchen. Der Weg, den wir eingeschlagen haben, führt über Trimethylsilyl-Cellulosen (TMS-C). Diesem Weg liegen folgende bekannte Reaktionen der Organosiliciumchemie zugrunde: Aufgrund der enorm großen Affinität des Siliciums zum Sauerstoff lassen sich Alkohole mit allen Silylierungsmitteln problemlos und praktisch quantitativ

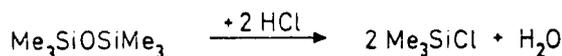
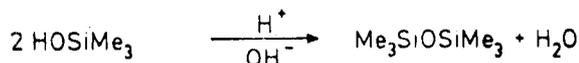
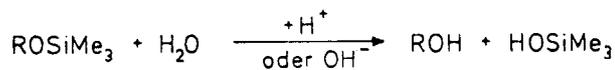
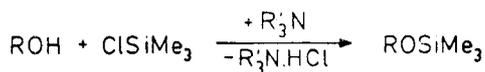
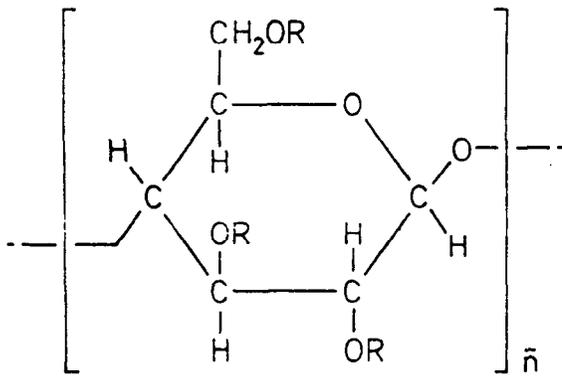


Abb. 1: Alkoxisilane als Modelle für ein neues Verfahren zur Herstellung von Regeneratcellulose

silylieren⁸. In Abbildung 1 ist diese Reaktion mit dem besonders preisgünstigen Trimethylchlorsilan (TCS) formuliert, wobei tertiäre Amine als Akzeptor für die entstehende Salzsäure verwendet werden.

Im Vergleich zu den eingesetzten Alkoholen sind die resultierenden Alkoxysilane auch in unpolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmitteln meist gut löslich. Andererseits sind die Alkoxysilane sowohl in alkalischem als auch in saurem Milieu nicht beständig und hydrolysieren in Abhängigkeit von der Struktur des Restes R mehr oder weniger schnell unter Rückbildung der zugrundeliegenden Alkohole⁹. Das dabei freigesetzte Trimethylsilylanol ist unter den Reaktionsbedingungen unbeständig¹⁰ und kondensiert rasch und quantitativ unter Wasserabspaltung zum Hexamethyldisiloxan, das mit Wasser nicht mischbar ist und aus dem sich nach bekannten Verfahren¹¹⁻¹³ Trimethylchlorsilan rückgewinnen läßt. Dieses kann in den Reaktionszyklus zurückgeführt werden, womit sich der Kreislauf schließt, der als einziges Abfallprodukt NaCl liefert, wenn man beispielsweise aus dem Triethylamin-Hydrochlorid die Base mit NaOH zurückgewinnt. Wenn es gelingt, die Reaktionsfolge, wie sie in Abbildung 2 zu sehen ist, auf den Polyalkohol Cellulose zu übertragen, dann sollte ein grundsätzlich neues, ökonomisches und umweltfreundliches Verfahren zur Gewinnung von Regeneratcellulosen zur Verfügung stehen. Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß TMS-Cellulosen mit verschieden hohem mittlerem Polymerisationsgrad (DP) von etwa 200 bis 3000 und einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (SG) von etwa 2,5 bis 3 bekannt sind¹⁴⁻²¹ (Abb. 2).

Allerdings wurden nie Versuche unternommen, diese TMS-C als Zwischenprodukte für die Herstellung von Regeneratcellulosen einzusetzen. Alle diese Arbeiten hatten vielmehr das Ziel, TMS-Cellulosen mit hohem SG (über 2,0) zu gewinnen, die sich als hydrophobe Filme oder Papiere einsetzen lassen. Völlig ungeklärt sind bisher allerdings die Widersprüche in den Arbeiten verschiedener Autoren bezüglich der Löslichkeit vergleichbarer TMS-Cellulosen, die in gleichen organischen Lösungsmitteln einmal als löslich und einmal als unlöslich beschrieben werden¹⁵⁻¹⁷, worauf noch zurückzukommen sein wird. Aus diesen Arbeiten geht weiter hervor, daß TMS-Cellulosen wesentlich stabiler gegen Hydrolyse sind als etwa silylierte Glucosen. So fanden Keilich et al.¹⁷,



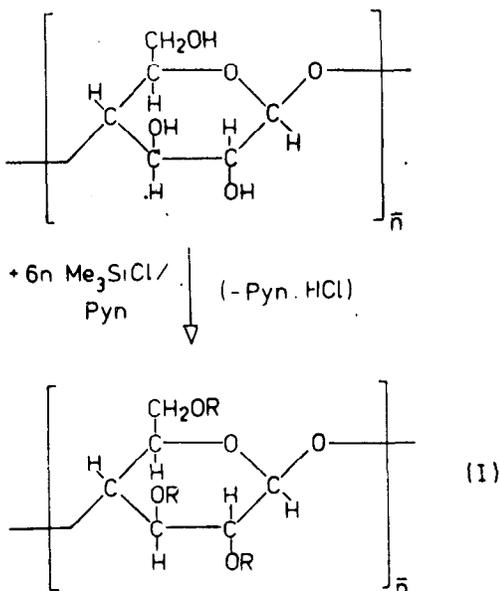
$$\bar{n} = 200 - 3000$$

$$R = 2,5 \text{ bis } 3 (\text{CH}_3)_3\text{Si- und } 0,5 \text{ bis } 0 \text{ H-}$$

Abb. 2 Stand der Technik bei TMS-Cellulose-Derivaten (SG \geq 2,5)

daß eine Tris-O-trimethylsilylcellulose beispielsweise mit Kaliumkarbonat in Methanol erst nach dreistündigem Rückflußkochen völlig desilyliert wird.

Nach diesem Stand der Technik ist es verständlich, daß TMS-Cellulosen bisher nicht als Zwischenprodukte für die Herstellung von Regeneratcellulosefasern eingesetzt



$$\bar{n} = \text{DP} \sim 400 \text{ (Tricarbanilatmethode)}$$

$$R = 2,7 \text{ Me}_3\text{Si- (Me = CH}_3\text{-)}$$

Löst in Petrolether, THF, Benzol,

Chloroform

Unlöslich in MeOH, EtOH, Aceton, DMF, DMSO

Abb. 3: Silylierung von Holzzellstoff (DP \sim 400, SG $>$ 2,5) mit Trimethylchlorosilan in Pyridin¹⁷

worden sind. Zunächst stellte sich daher die Aufgabe, durch eindeutige Experimente folgende Punkte abzuklären:

- Lösen sich TMS-Cellulosen in organischen Lösungsmitteln in ausreichender Konzentration?
- Sind sie aus solchen Lösungen verspinnbar?
- Erfolgt die Regenerierung in ausreichender Geschwindigkeit?

In Analogie zu der Vorschrift von Keilich et al¹⁷ zur Persilylierung von Baumwollinters wurde ein Holzzellstoff vom DP 400 mit überschüssigem Trimethylchlorosilan in Pyridin umgesetzt, das gleichzeitig als Quellmittel und Salzsäurereakzeptor wirkte (Abb. 3).

Laut Siliciumanalysen wies unsere TMS-Cellulose (I) einen Si-Gehalt von 21% und damit einen SG von nur etwa 2,7 auf, obwohl bei der Herstellung ein etwa 6-molarer Überschuß an Trimethylchlorosilan verwendet worden war. Analoge Ergebnisse wurden auch mit höhermolekularen Zellstoffen (DP \sim 600 bzw. \sim 1500) erhalten. Diese Befunde sind darauf zurückzuführen, daß Holzzellstoffe nur zu etwa 90% aus α -Cellulose bestehen. In jedem Fall liegen vollständig silylierte Derivate vor (weshalb auch in allen folgenden Formeln aus Gründen der Übersicht von einer reinen Cellulose mit einem Substitutionsgrad von drei ausgegangen wird), denn alle Versuche zur weiteren Silylierung von (I) mit Trimethylchlorosilan/Triethylamin, Hexamethyldisilazan oder Bistrimethylsilylacetamid in homogener Lösung in THF führten zu keiner Erhöhung des Substitutionsgrades. Die resultierende TMS-Cellulose (I) war zunächst in Petroläther und Tetrahydrofuran löslich. Beim Stehen der Lösungen an der Luft sowie auch beim Umfällen aus Ethanol entstanden jedoch unlösliche Produkte, die laut Analyse nur noch sehr wenig Silicium enthielten, d.h., der überwiegende Teil der TMS-Gruppen ist bereits hydrolytisch wieder abgespalten worden. Wir konnten zeigen, daß dieser Effekt auf geringe Mengen an sauer reagierenden Verunreinigungen, insbesondere Pyridinhydrochlorid, zurückzuführen ist, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit eine rasche Abspaltung von TMS-Gruppen bewirken; denn nach Behandeln der anfallenden Lösungen mit geringen Mengen festem Natriumcarbonat erhält man eine völlig stabile TMS-Cellulose, die sich in Lösung und in festem Zustand in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit über Monate unverändert handhaben läßt. Auf diese Weise lassen sich die oben erwähnten widersprechenden Befunde der verschiedenen Autoren bezüglich der Löslichkeit an sich vergleichbarer TMS-Cellulosen zwangslos erklären. Andererseits ist damit gezeigt worden, daß zumindest die saure Hydrolyse der TMS-Gruppen doch sehr rasch erfolgt, was für den Regeneriervorgang beim Spinnen von entscheidender Bedeutung ist.

Bei Hydrolyseversuchen mit einer Lösung von (I) in THF wurde festgestellt, daß durch 1-normale Salzsäure bereits nach vier Minuten eine praktisch vollständige Desilylierung erfolgt (Abb. 4). Das Fortschreiten der Hydrolyse wurde durch gaschromatographische Bestimmung des entstehenden Hexamethyldisiloxans quantitativ verfolgt. Durch Molekulargewichtsbestimmungen der so erhaltenen regenerierten Cellulose sowie des Ausgangszellstoffs wurde nachgewiesen, daß weder bei der Silylierung noch bei der Desilylierung ein Abbau erfolgt ist. Die Molekulargewichte wurden nach der Methode von Burchard und Husemann²² durch Viskositätsmessungen der Tricarbanilate bestimmt.

Außer in Petroläther und THF war (I) auch in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich, dagegen unlöslich in Methanol, Ethanol, Aceton, Cyclohexan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und dgl. Die Viskosität von etwa 5%igen Lösungen blieb nicht konstant, sondern stieg je nach Lösungsmittel mehr oder weniger rasch an, bis schließlich Gelierung erfolgte. — So erhöhte sich bei-

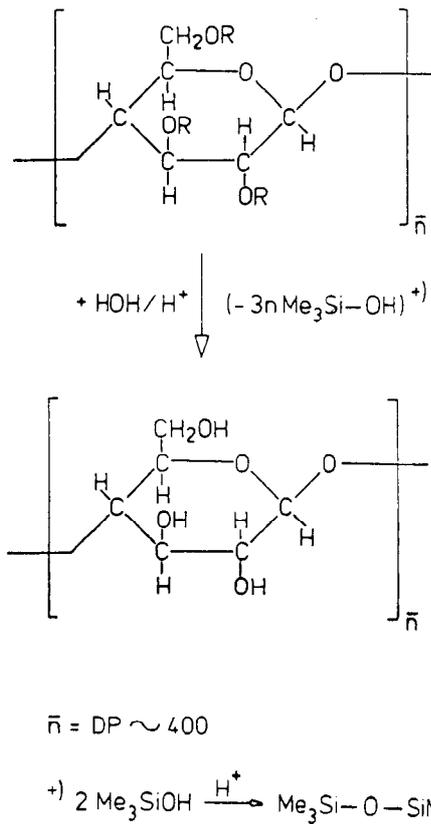


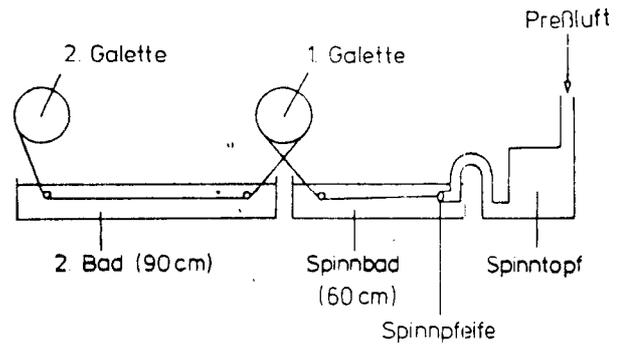
Abb. 4: Modellreaktion zur Regenerierung von TMS-Cellulosen (DP ~ 400, SG > 2,5)

spielsweise die Viskosität einer 5%igen Lösung von (I) in CCl_4 bei 20°C innerhalb 24 Stunden von 69 000 cp auf etwa 1 000 000 cp. Dieser Effekt konnte teils durch Temperaturerhöhungen, teils durch Zugabe von in organischen Lösungsmitteln löslichen Salzen, etwa Methyltriocetylammoniumchlorid, rückgängig gemacht oder verhindert werden.

Eine 5%ige Lösung von (I) in THF, die bei 20°C geliert, bei 50°C jedoch eine Viskosität von 4000 cp aufwies, wurde an einer einfachen Laborkleinspinnanlage mit zwei Galetten versponnen (Abb. 5).

Verwendet wurde eine $60\text{-}\mu$ -Spinndüse bei einer Spinn- geschwindigkeit von 13 m/min. Da die Förderung der Spinnlösung durch Druckluft erfolgte, konnte der Titer nicht reproduzierbar eingestellt werden. Das Spinnbad (Tauchstrecke ca. 60 cm) enthielt 10 g H_2SO_4 — in alkalischen Spinnbädern, die bis zu 50 g $\text{NaOH}/1\text{H}_2\text{O}$ enthielten, konnten infolge zu geringer Fällwirkung keine Fasern erhalten werden — und 20 g Na_2SO_4 pro Liter Wasser bei 20°C , das zweite Bad (ca. 90 cm), enthielt reines Leitungswasser. Die resultierenden Fasern waren siliciumfrei, d.h., daß auch unter diesen Bedingungen im sauren Spinnbad eine quantitative Desilylierung erfolgt. Diese Regeneratfasern, die im zweiten Bad um etwa 100% verstreckt wurden, wiesen bei einem Titer von ca. 5 dtex eine Faserfestigkeit_{kond} von ca. 9 cN/tex und eine Faserdehnung_{kond} von 13% auf. (Alle in dieser Arbeit angeführten Faserdaten wurden von der Chemiefaser Lenzing AG bestimmt.)

Regeneratfasern mit vergleichbaren Eigenschaften werden erhalten, wenn man durch Verspinnen in neutrales Wasser zunächst TMS-Cellulosefasern erzeugt, die erst im zweiten, nunmehr sauren Bad (10 g H_2SO_4 und 20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/1\text{H}_2\text{O}$), desilyliert werden. Auf gleiche Weise sind prinzipiell auch Folien aus Regeneratcellulose her-



5%ige Lösung in THF, 50°C , $\sim 4000\text{cp}$

$60\ \mu$ Spinndüse, Spinn- geschw. $\sim 13\text{ m/min}$

Spinnbad: 10g H_2SO_4 + 20g Na_2SO_4 pro 1 H_2O , 23°C

2. Bad: Leitungswasser

Verstreckung $\sim 100\%$

Fasertiter $\sim 0,5\text{ dtex}$

Faserfest_{kond} $\sim 9\text{ - }10\text{ cN/tex}$

Faserdehn_{kond} $\sim 13\%$

Abb. 5: Herstellung von Cellulose regeneratfasern aus TMS-Cellulosen (DP ~ 400, SG > 2,5)

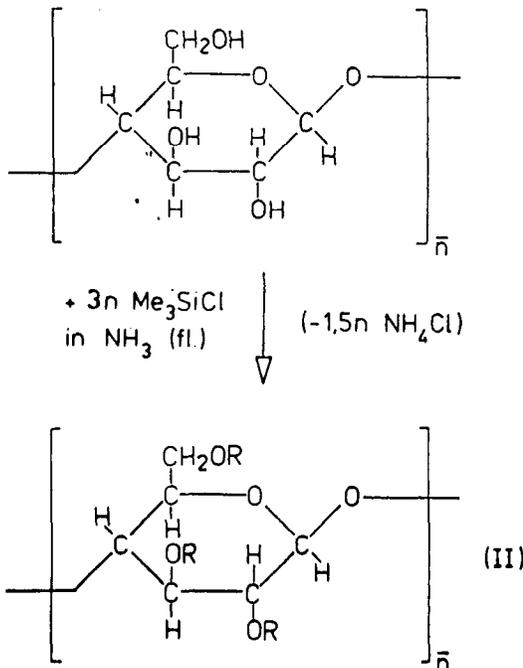
stellbar. Hierzu werden aus den viskosen Lösungen der TMS-Cellulose (I) in bekannter Weise Filme gegossen, die nach Abziehung des Lösungsmittels, z.B. mit verdünnter Schwefelsäure, hydrolysiert werden.

Damit ist erstmals gezeigt worden, daß auf dem Weg über TMS-C tatsächlich Fasern aus regenerierter Cellulose herstellbar sind. Allerdings waren ihre textilen Daten noch völlig ungenügend, was jedoch unter Berücksichtigung der sehr primitiven Spinnbedingungen nicht überraschend war. Hinzu kommt, daß die für diese Modellreaktion verwendete TMS-Cellulose aus mehreren Gründen für die Herstellung von Regeneratfasern nicht besonders geeignet war: Sie ist in THF oder anderen geeigneten Lösungsmitteln nur zu maximal 5% löslich. Selbst bei diesen relativ geringen Konzentrationen sind Spinn-temperaturen um 50°C — bei einem THF-Siedepunkt von 65°C — nötig, da die Lösungen unterhalb dieser Temperatur rasch gelieren, wie schon erwähnt worden ist. Andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel stehen nicht zur Verfügung. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel kommen zumindest für den Naßspinnprozeß aus naheliegenden Gründen nicht in Frage. Davon abgesehen, ist das bei der Herstellung von (I) benötigte Pyridin im Hinblick auf ein technisches Verfahren sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht nicht akzeptabel. Schließlich ist aus Preisgründen eine TMS-Cellulose mit möglichst geringem SG anzustreben, der gerade ausreicht, die Cellulose in ein lösliches Derivat zu überführen.

Die grundsätzliche technische Realisierbarkeit dieses Verfahrens hängt somit von folgenden drei Faktoren ab:

- Sind auch TMS-Cellulosen mit geringerem Substitutionsgrad in organischen Lösungsmitteln löslich und verspinnbar?
- Welche technisch vertretbaren Lösungsmittel kommen für die Silylierungsreaktion in Frage?
- Ist ein Recycling von Lösungsmitteln und Reaktionspartnern möglich?

Unter Berücksichtigung dieser Punkte haben wir ein Verfahren zur Herstellung von neuen TMS-Cellulosederivaten (II) ausgearbeitet, die einen relativ niederen SG von etwa 1,5 aufweisen und in stark polaren Lösungsmitteln, wie z.B. DMF, in hohen Konzentrationen bis gegen 17% gut löslich sind. Hierbei wird bei der Umsetzung von Cellulosen mit Trimethylchlorsilan anstelle von Pyridin flüssiger Ammoniak sowohl als Quellmittel wie auch als Reaktionsmedium und Salzsäureakzeptor verwendet (Abb. 6).



$\bar{n} = DP = 400$ (600 u. BW)

$R = 1,5 \text{ Me}_3\text{Si}-$ und $1,5 \text{ H}-$

Löslich in DMF bis 17% bei 20°C

Abb. 6: Silylierung von Holzzellstoff (DP ~ 400) mit Trimethylchlorsilan in flüssigem Ammoniak (SG ~ 1,5)

Dabei wird der Zellstoff (DP ~ 400) bei Atmosphärendruck — in einem geeigneten Druckgefäß sollte sich diese Reaktion noch einfacher und rascher durchführen lassen — in flüssigem Ammoniak bei -70°C gequollen und mit der auf eine Trisubstitution bezogenen stöchiometrischen Menge Trimethylchlorsilan versetzt. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Ammoniak zurückgewonnen und aus dem Rückstand die TMS-C mit DMF herausgelöst, von unlöslichem Ammonchlorid abfiltriert, in Wasser gefällt, chloridfrei gewaschen und getrocknet. Die so gewonnene, problemlos handhabbare TMS-Cellulose (II) weist einen Si-Gehalt von 15,3% auf, was einem SG von etwa 1,5 entspricht; sie ist nur in stark polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxyd, löslich, dagegen unlöslich in Acetonitril, Aceton, Ethanol und Methanol. Für die Herstellung größerer Mengen dieser TMS-C wählt man zweckmäßigerweise eine einfachere Aufarbeitungsmethode. Hierbei wird das anfallende Reaktionsgemisch aus TMS-C und Ammonchlorid mit einer wäßrigen Phosphatpufferlösung nach S o e r e n s e n versetzt, wobei alles Ammonchlorid in Lösung geht. Die zurückbleibende

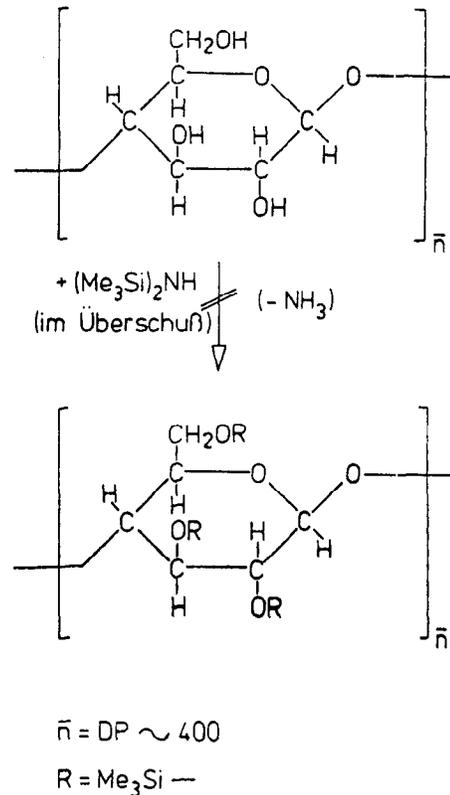
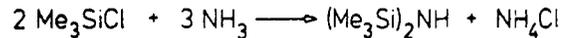


Abb. 7: Versuche zur Silylierung von Holzzellstoff (DP ~ 400) mit Hexamethyldisilazan

TMS-C kann ohne extreme Trocknung in DMF gelöst und versponnen werden.

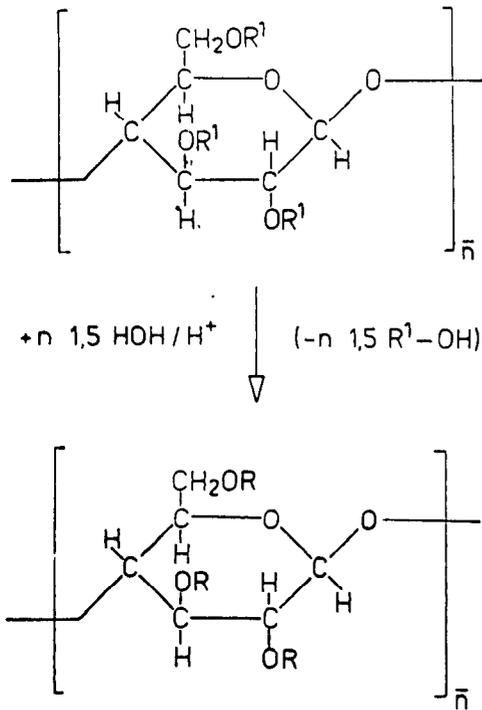
Die Silylierung verläuft aufgrund der enormen Affinität des Siliciums zum Sauerstoff in der angeführten Weise, d.h., das Trimethylchlorsilan reagiert direkt mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, wobei Ammoniak nur als HCl-Akzeptor fungiert.

Die zweite Möglichkeit, daß die Silylierungsreaktion mit Hilfe von Hexamethyldisilazan erfolgt, das sich aus Trimethylchlorsilan und Ammoniak bildet (Abb. 7), konnten wir ausschließen; denn auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang die Silylierung von Cellulose in flüssigem Ammoniak mit vorgebildetem Hexamethyldisilazan nicht.

Der besondere Vorteil des neuen TMS-Verfahrens besteht darin, daß man den SG von 1,5 direkt von unten erreicht und nicht erst durch nachträgliche partielle Hydrolyse höher substituierter TMS-Cellulosen einstellen muß. Dieser umständlichere Weg ist allerdings auch gangbar. So kann man TMS-Cellulosen vom SG 1,5 und mit — im Vergleich zu (II) — identischen Löslichkeitseigenschaften auch durch partielle saure Hydrolyse der TMS-Cellulose (I) vom SG 2,7 mit der berechneten Menge Wasser erhalten (Abb. 8).

Nach dieser Methode sind bei Einsatz entsprechender stöchiometrischer Mengen Wasser prinzipiell alle Substitutionsgrade zwischen 2,7 und etwa 0,1 einstellbar.

Die TMS-Cellulose (II) kann erwartungsgemäß analog (I) mit verdünnten wäßrigen Säuren quantitativ desilyliert werden; durch Molekulargewichtsbestimmung von Ausgangs- und Regeneratcellulose wird nachgewiesen, daß auch bei der neuen Silylierungsreaktion kein Abbau erfolgt. Mit diesen neuen TMS-Cellulosen lassen sich in



$\bar{n} = DP = 400, R^1 = Me_3Si-$
 $R = 1,5 Me_3Si- \text{ und } 1,5 H- \text{ im Mittel}$

Abb. 8: Saure Hydrolyse von TMS-Cellulosen (DP ~ 400, SG > 2,5)

DMF und DMA bei 20°C bis 17%ige Lösungen herstellen, deren Viskosität noch im spinnbaren Bereich liegt und sich bei Raumtemperatur nicht verändert. Eine 14%ige Lösung von (II) mit einer Viskosität von etwa 30 000 cp wurde in der beschriebenen Laborkleinspinnanlage mit einer Spinn geschwindigkeit von etwa 13 m/min versponnen (Abb. 9).

Da auch hier die Spinnmasse durch Druckluft gefördert wurde, konnte der Titer nicht reproduzierbar eingestellt werden. In sauren Spinnbädern, die auf ca. 20°C eingestellt waren und 0,25 g Schwefelsäure/Liter Wasser enthielten, war sowohl die Fadenbildung als auch das Spinnverhalten als sehr gut zu bezeichnen. Die Faserfestigkeit und die Faserdehnung der so erhaltenen Regeneratfasern wurden nach der üblichen Behandlung mit Kaltwasser, Heißwasser, Avivage und durch Trock-

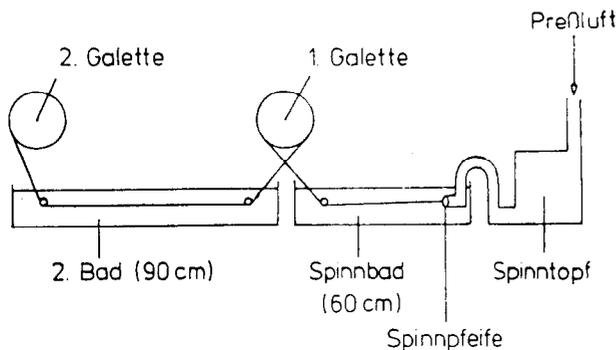
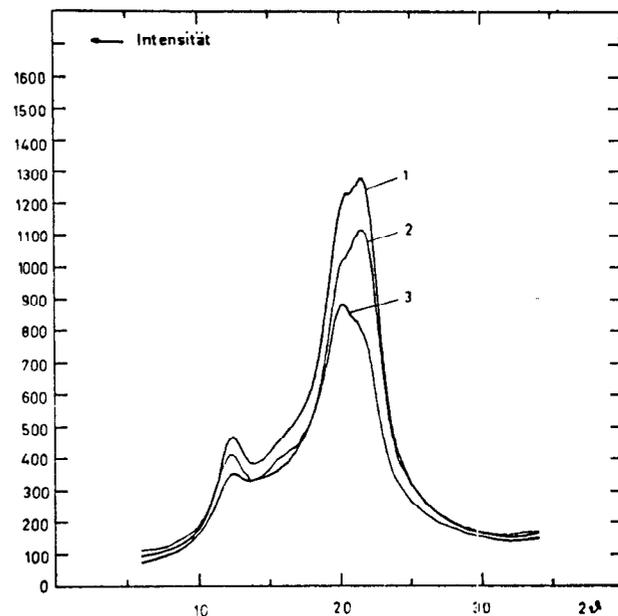


Abb. 9: Regeneratfasern aus TMS-Cellulosen (DP ~ 400, SG ~ 1,5)

nen bei 70—80°C bestimmt. Die bisher besten textilen Daten wurden unter Verwendung einer 40- μ -Spinnöse und einer Verstreckung von ca. 20% erzielt: Bei einem Fasertiter von 0,72 lag die Faserfestigkeit_{kond.} bei etwa 15 cN/tex, die Faserdehnung_{kond.} bei etwa 17% und die Naßfestigkeit bei ca. 50%. Unter Berücksichtigung der primitiven Spinnbedingungen sind diese Werte überraschend gut.

In orientierenden Spinnversuchen konnte gezeigt werden, daß sich die textilen Eigenschaften der Regeneratfasern, ähnlich wie bei den Viskosetypen, durch Variation der Spinnbedingungen — z.B. Spinnöse, Spinn geschwindigkeit, Spinnbad sowie Koagulations-, Regenerations- und Verstreckungsbedingungen — innerhalb gewisser Grenzen verändern lassen. So konnten u.a. Fasern erhalten werden, die bei gleicher Festigkeit verschiedene Dehnung aufwiesen. Man kann daher annehmen, daß unter verbesserten Spinnbedingungen beispielsweise deutlich höhere Festigkeitswerte zu erwarten sind.

Hierfür sprechen auch die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen, die freundlicherweise von Prof. Dr. Schurz im Institut für Physikalische Chemie an der Technischen Universität Graz durchgeführt worden sind. Die Abbildung 10 zeigt sehr deutlich, daß die TMS-Regeneratfaser im Vergleich zu zwei kommerziellen Viskosefasertypen eine wesentlich geringere Kristallinität aufweist.



Röntgenweitwinkelstreuung verschiedener Cellulosefasern

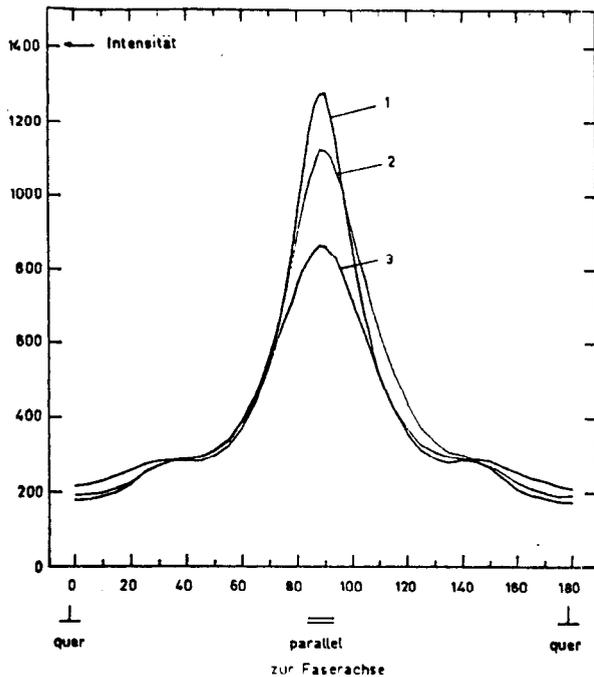
- 1 mittelfeste Normalviskosefaser CrI: 0,46
- 2 normale Viskosefaser CrI: 0,46
- 3 Trimethylsilyl-Faser CrI: 0,35

(CrI = Kristallisationsindex, ein relatives Maß des Kristallinitäts- bzw. Ordnungsgrades)

Abb.10: Röntgenweitwinkelstreuung verschiedener Regeneratfasern

Das gleiche Bild ergibt sich beim Vergleich der 002-Reflexion bei $2\theta = 21,5$ für die analogen drei Fasertypen (Abb. 11). Auch hier weist unsere Regeneratfaser eine deutlich geringere Orientierung auf.

Diese Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß nach dem TMS-Verfahren durch Optimierung der Spinnbedingungen Regeneratfasern mit noch besseren tex-



Azimutale Streuverteilung der 002 Reflexion verschiedener Cellulosefasern

- 1 mittelfeste Normalviskosefaser Hb = 32,6°
- 2 normale Viskosefaser Hb = 42,4°
- 3 Trimethylsilyl-Faser Hb = 48,6°

(Hb : Breite der Streuverteilung bei halber maximaler Intensität, ein relatives Maß der Orientierung)

Abb.11: Azimutale Streuverteilung der 002 Reflexe verschiedener Regeneratfasern

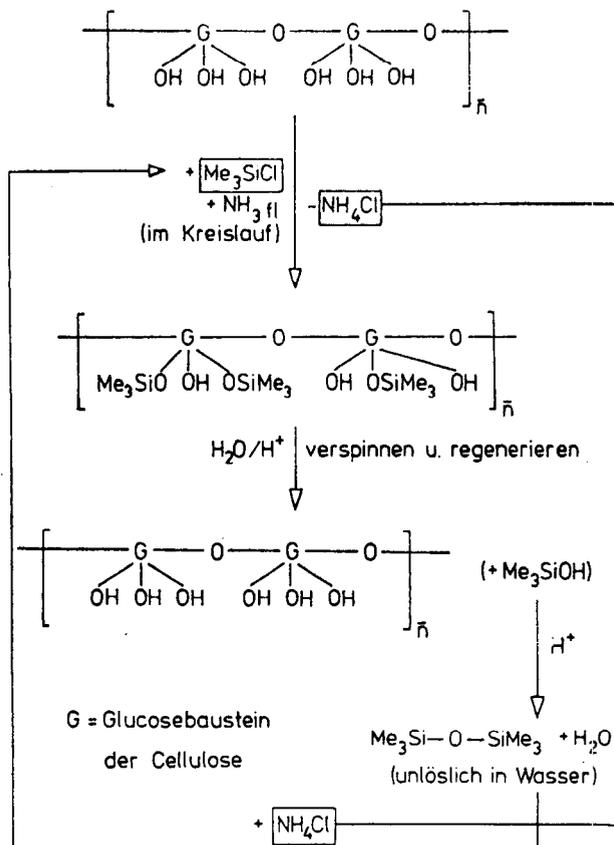


Abb.12: Das TMS-Verfahren als umweltfreundlicher und ökonomischer Kreisprozeß

tilen Eigenschaften herstellbar sind, die mit Viskosefasern konkurrieren können. Nicht ausgeschöpft sind bisher die Möglichkeiten, die TMS-Cellulosen nach einem Trockenspinprozess zu verarbeiten.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß sich mit dem TMS-Verfahren ein neuer Weg zur Herstellung von Regeneratcellulosefasern öffnet, der, wie eingangs gefordert, umweltfreundlich und auch ökonomisch ist (Abb. 12); denn das relativ teure Trimethylchlorsilan kann, wie schon erwähnt, nach bekannten Verfahren aus dem Hexamethyldisiloxan, das bei der Regenerierung entsteht, zurückgewonnen werden. (Hexamethyldisiloxan ist mit Wasser nicht mischbar und daher aus dem Spinnbad leicht abzutrennen.) Besonders geeignet für diese Rückgewinnung wäre der Weg über Ammonchlorid¹¹, das beim TMS-Verfahren als zweites Nebenprodukt anfällt. Die Rückführung von flüssigem Ammoniak im Kreislauf sowie die Rückgewinnung von DMF gehören zum Stand der Technik.

Literatur:

- 1) Atkins, E.D.T., J. Blackwell, M.H. Litt; Polymer 20, 145—147 (1979) Nr. 2
- 2) Chanzy, H., M. Dube, R.H. Marchessault; J.Polym.Sci., part B, 17, 219—226 (1979)
- 3) Franks, E. Neal, Julianna K. Varga; Akzona Inc., Ashville, N.C.: Process for Making Precipitated Cellulose, U.S.P. 4 145 532 (1979)
- 4) Hammer, R.B., u.a.; J.Appl.Polym.Sci., 23, 485—494 (1979)
- 5) Turbak, A.F. u.a.: »Verfahren zur Herstellung von Produkten aus regenerierter Cellulose«, DOS 2 621 166 (1976)
- 6) Grinshan, D.D., u.a.; Khim Volokna, 48 (1975)4
- 7) Aaltonen, O., u.a.; Paperi ja Puu, 59, 739—742, Nr. 11 (1977)
- 8) Noll, W.: »Chemie und Technologie der Silikone«, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, S. 60 (1960)
- 9) Zitat 8, S. 63 (detto)
- 10) Zitat 9, S. 69 (detto)
- 11) DiGiorgio, P.A., u.a.; J.Am.Chem.Soc., 68, 1380 (1946)
- 12) Kriebel, R.H., J.R. Elliott; J.Am.Chem.Soc., 68, 2291—2294 (1946)
- 13) Lewis, R.N.; General Electric Co., Organo-substituted halosilanes; US Pat. 2 500 761 (1950)
- 14) Schuyten, H.A., u.a.; J.Am.Chem.Soc., 70, 1919—1920 (1948)
- 15) Strunk, K; Dissertation Univ. Stuttgart (1966)
- 16) Bredereck, K., K. Strunk, H. Menrad; Makromol.Chem., 126, 139—146 (1969)
- 17) Keilich, G., K. Tihlarik, E. Husemann; Makromol. Chem., 120, 87—95 (1968)
- 18) Klebe, J.F.; General Electric Comp., Schenectady, N.Y., US Pat. 3 418 312 (1968)
- 19) Klebe, J.F.; General Electric Comp., Schenectady, N.Y., US Pat. 3 418 313 (1968)
- 20) Finkbeiner, H.L., J.F. Klebe; General Electric Comp., Schenectady, US Pat. 3 432 488 (1969)
- 21) Harmon, R.E., K.K. De, S.K. Gupta; Carbohyd. Res., 31, 407—409 (1973)
- 22) Burchard, W., E. Husemann; Makromol. Chem., 44, 358—387 (1961)

Das Fließverhalten wäßriger Dispersionen von technischer Hemicellulose aus dem Viskoseprozeß in Abhängigkeit von der Konzentration, dem pH-Wert und von Metallzusätzen

Dr. Jürgen Lenz, Josef Bauer, Aktiengesellschaft Chemiefaser Lenzing, 4860 Lenzing/Austria

Aus der Maischalkalisierlauge des Viskoseprozesses wurde eine Hemicellulose (im technischen Sinn) gewonnen, die, in Wasser unter Kochen suspendiert, eine beträchtliche Dickungs- und Gelierwirkung aufweist. Ab einer Feststoffkonzentration von 9% liegt Bingham-Verhalten vor. Durch den Zusatz von 1,4% Eisen(III)-chlorid, bezogen auf den Hemicellulosegehalt, wird im optimalen pH-Bereich die scheinbare Viskosität der Suspension um das Fünffache angehoben. Die Wirkung von Aluminiumchlorid ist geringer. Zweiwertige Ionen verursachen hingegen keine Viskositätserhöhung.

From the alkalization slurry of the viscose process, a hemicellulose (in the technical sense) was obtained which shows a considerable thickening and gelatinizing effect when suspended in boiling water. Above a consistency of 9%, it shows Bingham-behaviour. By the addition of 1.4% ferric(III)-chloride in relation to the hemicellulose content, the apparent viscosity of the suspension in the optimum pH-range is raised five-fold. The effect of aluminium chloride is less. Bivalent ions, on the other hand, cause no increase in viscosity.

1. Einleitung

Angesichts der steigenden Preise für synthetische Polymere haben die Hemicellulosen in den letzten Jahren zunehmendes Interesse als Rohstoffquelle gefunden. 20–30% der ein- und mehrjährigen Pflanzen bestehen aus diesen nichtcellulosischen Polysacchariden. Sie werden durch Extraktion der Pflanzenteile mit heißem Wasser, Kalkwasser oder 10%iger Natronlauge gewonnen. Die am häufigsten vorkommenden Hemicellulosen leiten sich vom Poly(1 → 4)- β -D-xylopyranosid ab. Als wichtiges Beispiel sei das Arabino-4-O-methylglucuronoxylan aus der Kiefer genannt, dessen Struktur von T i m e l l¹ aufgeklärt wurde. Die in Getreidesamenschalen reichlich vorkommenden Xylohemicellulosen haben in wäßriger Dispersion ähnliche Dickungseigenschaften wie Gummiarabicum oder Karagagummi². Weizenmehl enthält Arabinoxylan. Es verbessert das Wasserbindevermögen des Mehls und die Zähigkeit des Brotteiges³. Ein Zusatz von Xylanen, aus Gräsern extrahiert, zum Mehl bewirkt, daß das daraus bereitete Brot länger frisch bleibt⁴. Andere häufig vorkommende Hemicellulosen sind das D-glucod-mannan aus der Birke⁵, das D-galacto-D-glucod-mannan aus der Hemlocktanne und das L-arabino-D-galactan. Letzteres wird aus entrindetem Lärchenholz durch Extraktion mit Wasser gewonnen. Es hat in Wasser dieselben Dickungseigenschaften wie Gummiarabicum, welches als 50%iges Hydrokolloid eine Viskosität von 4 Pa · s aufweist⁶. Es findet daher als industrieller Pflanzengummi vielfache Verwendung.

Außer als Gelier- und Dickungsmittel wurden native Hemicellulosen auch als Mittel zur Verbesserung der Papiereigenschaften und in Form ihrer Carboxymethyläther als Dispergierhilfsmittel erwähnt⁷.

Im Gegensatz zu den genuinen Hemicellulosen haben sich für die sogenannten technischen Hemicellulosen bisher nur wenige Verwertungsmöglichkeiten gefunden. Nach einem Vorschlag von T r e i b e r⁸ versteht man unter Hemicellulosen im technischen Sinne alle diejenigen Polysaccharide, welche in 18%iger Natronlauge löslich sind. Hierzu gehören also neben den eigentlichen nativen Hemicellulosen bzw. ihren Degradationsprodukten auch die β - und γ -Cellulose, d.h. Substanzen, welche zum Teil erst während des Holzaufschlusses und der Bleiche entstehen und Bestandteile der Zellstoffe sind. Diese Hemicellulosen werden in der ersten Stufe des Viskoseprozesses im Verlauf der Alkalisierung der α -Cellulose aus dem Zellstoff herausgelöst und gelangen letztlich auf verschiedenen Wegen ins Abwasser. Ihre Verwertung wäre im Interesse des Umweltschutzes und der Prozeßökonomie äußerst wünschenswert. Denkbar ist beispielsweise eine Umwandlung des Pentosananteils zu Xylit bzw. Furfurol oder eine Vergärung des Hydrolysates zu Ethanol. Es wurde auch vorgeschlagen, die ausgefällte Hemicellulose sowie das Addukt aus Natriumaluminat und Hemicellulose als Hilfsmittel zur Festigkeitsverbesserung in der Papierfabrikation einzusetzen^{9,10}.

Das Hauptproblem im Hinblick auf die Nutzung der technischen Hemicellulose besteht in ihrer Isolierung aus der 18%igen Alkalisierlauge. Hierfür stehen im Prinzip zwei Wege zur Verfügung:

- Dialyse gegen Wasser,
- Fällung mit Alkohol^{11,12}.

Wir haben ein neues Verfahren entwickelt, welches eine wirtschaftliche Abtrennung der Hemicellulose erlaubt. Mit der vorliegenden Arbeit sollte die Frage beantwortet werden, ob sich die technische Hemicellulose in Analogie zu den nativen Hemicellulosen ebenfalls als Gelier- und Dickungsmittel eignet.

2. Experimenteller Teil

2.1. Charakterisierung der Hemicellulose

Die Hemicellulose stammt aus Lenzinger Buchen-Chemiezellstoff mit einem Gehalt an ca. 5% β -Cellulose sowie 4% γ -Cellulose und 3,5–4% Petosan. Die in der Alkalisierlauge gelöste Hemicellulose besteht zu 43–48% aus Xylan. Die Abtrennung war in einer Ausbeute von 29%, bezogen auf den Hemicellulosegehalt der Alkalisierlauge, möglich. Bei dem isolierten Produkt handelt es sich um ein geruch- und geschmackloses Pulver mit einer Korngröße von 95% < 60 μ und einem Tappiweißgrad von 75, aus dem 25% durch Wasser mit der Temperatur von 85° extrahierbar sind. Zwecks Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wurde das Hydrolysat auf einer Ionenaustauschersäule des Typs Aminex HPX-87 der Firma Bio-Rad Lab. chromatographiert. Es wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:

- 79% Xylan,
- 2,5% Araban,
- 7,5% Glucan.
- 5% bestehen aus teilweise faseriger Lignocellulose,
- 2% aus Asche.
- Das Pulver enthält 4% Feuchtigkeit.

Der Carboxylendgruppengehalt liegt im Mittel bei 1%, entsprechend einem Substitutionsgrad von 0,036. Der Durchschnittspolymerisationsgrad $DP_{(NaOH)W}$ wurde nach B a r t u n e k durch Messung der Viskosität einer Lösung in 5%iger Natronlauge bestimmt. Es wurden Werte zwischen 31 und 39 gefunden. In EWNN liegt der DP_w bei 50.

Das Röntgenweitwinkeldiffraktogramm zeigt, daß die Substanz zu ca. 20% kristallin ist. Die Reflexe sind nicht identisch mit denjenigen von Cellulose I oder II.

Das Zetapotential wurde mit einem Repap-Zeta-Potentialmeter der Firma Askania gemessen. Es beträgt in einer

kalt angerührten 20%igen Aufschlämmung —32 mV und nach längerem Erhitzen auf Siedetemperatur —21 bis —22 mV.

2.2. Rheologische Messungen

Das Pulver wurde mit einem Haushaltsmixer in Wasser eingerührt und anschließend 15 Minuten lang gekocht. Zwischen 60 und 70°C nimmt die Viskosität der Suspension deutlich zu. Eine weitere Quellung und wesentliche Verdickung erfolgt dann während des Kochens. Nach Einstellung des pH-Wertes und einer Konzentrationsbestimmung wurden die Fließkurven mit den Geräten Rotovisko RV 2 und RV 3 (Fa. Haake) und Rheomat 30 (Fa. Contraves) aufgenommen.

Im Vergleich zu den Messungen mit einem Rotationsviskosimeter liegen die mit einem Hochdruckkapillarviskosimeter erhaltenen Werte für die scheinbare Viskosität erheblich höher und sind außerdem infolge von Wandeffekten abhängig vom Radius der verwendeten Kapillaren. Auf ihre Wiedergabe und Interpretation wurde daher verzichtet.

3. Ergebnisse

Es muß vorausgeschickt werden, daß sich das Fließverhalten der wäßrigen Suspension unserer technischen Hemicellulose nicht eindeutig durch eines der bekannten rheologischen Modelle beschreiben läßt. Im Bereich

der Deformationsgeschwindigkeiten von 20 s⁻¹ aufwärts fanden wir jedoch vorherrschend ein Festkörpersuspensionen entsprechendes Fließverhalten vor. Dies ist nicht überraschend, da die Substanz zu 80% ein in Wasser unlösliches Pulver darstellt.

Da das Ziel unserer Arbeit darin bestand, das Potential der technischen Hemicellulose als Dickungsmittel aufzuklären, war der erste Teil dieser Untersuchung einem Vergleich des Fließverhaltens von Hemicellulosesuspensionen mit Lösungen von Stärke, dem immer noch gängigsten Dickungs- und Geliermittel, gewidmet. Stärke bildet in Wasser Lösungen vom Verhängungstyp mit Assoziaten, ähnlich der Viskose, d.h., die Stärkemoleküle sind untereinander durch Verschlingungen zu einer Art Netzwerk verbunden¹³. Wir haben also zwei grundsätzlich verschiedene Arten von wäßrigen Dispersionen miteinander verglichen.

Die Abbildung 1 stellt die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Konzentration bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 100 und 500 s⁻¹ dar. Wie man sieht, nimmt die Viskosität bei beiden Polymeren mit steigender Konzentration etwa um den gleichen Faktor zu. Bei einer Feststoffkonzentration von 20—23% erhält die Hemicellulosesuspension, eine pastenartige Konsistenz, die mit Maisstärke schon bei 3 bis 5% erreicht wird.

Die Abbildung 2 gibt über das strukturviskose und thixotrope Verhalten einer 23%igen Hemicellulosesuspension im Vergleich zu einer 5%igen Stärkelösung Auskunft. Die Fließkurve der Stärkelösung ist einer Veröffentlichung von Schurz, Schmidt, Uragg und Renger entnommen¹⁴. Die aus dem Diagramm ersichtliche größere Scherempfindlichkeit der Hemicellulosesuspension im Vergleich zur Stärkelösung ist nicht überraschend, da in der letzteren sehr viel stärkere intermolekulare Wechselwirkungen herrschen. Aus demselben Grund ist auch der Thixotropie-Effekt bei der Hemicellulose stärker ausgeprägt.

Ein weiteres rheologisches Merkmal der Hemicellulosesuspension ist das Auftreten einer Fließgrenze ab einer Feststoffkonzentration von 9% aufwärts. Diese Bingham-Verhalten genannte Erscheinung, besteht darin, daß die Dispersion zum Fließen im Scherspalt eine gewisse Mindestscherspannung oder Fließspannung benötigt. Dieser Sachverhalt wird durch die Abbildung 3 veranschaulicht. Die hier abgebildeten Fließkurven nehmen nicht im Nullpunkt ihren Anfang, sondern erst bei einer bestimmten, minimalen Scherspannung, welche das Fließen in Gang setzt.

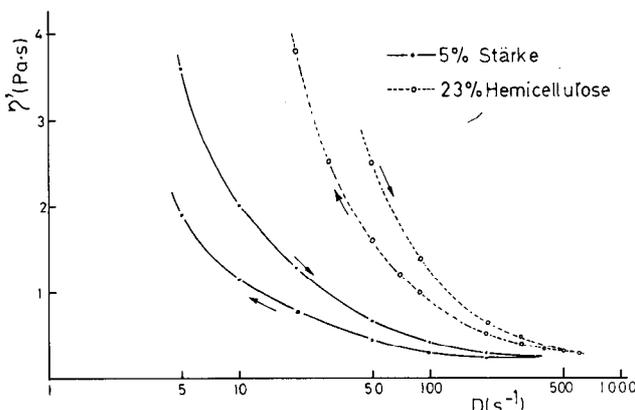
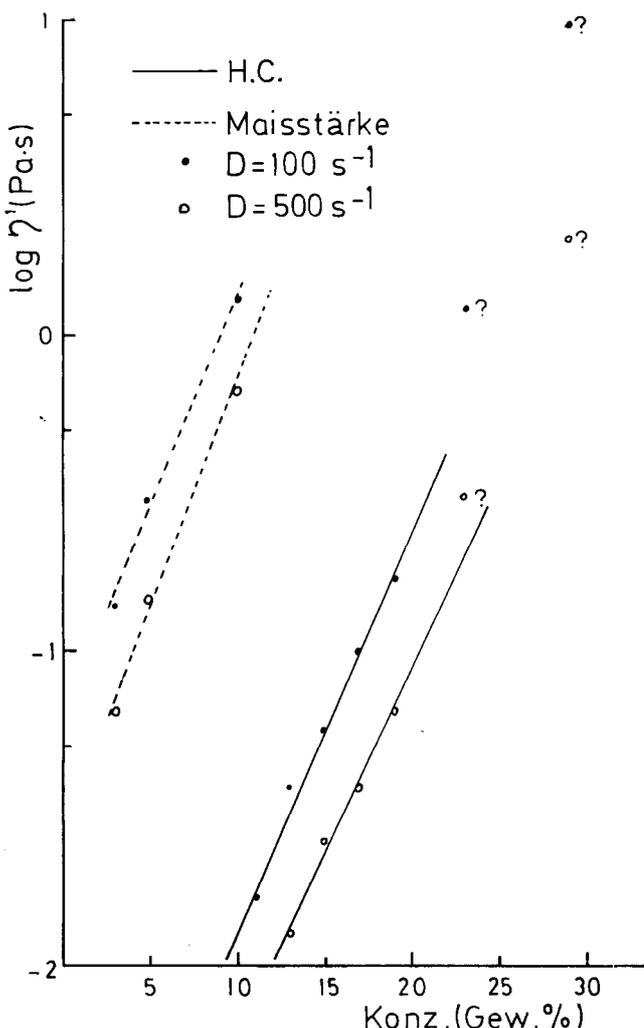


Abb. 1: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') von Hemicellulosesuspensionen und Stärkelösungen von der Konzentration (Messungen mit Rotovisko 3)

Abb. 2: Die rheologische Hysteresisschleife einer 23%igen Hemicellulosesuspension und einer 5%igen Stärkelösung (Messungen mit Rotovisko 3, D = Deformationsgeschwindigkeit)

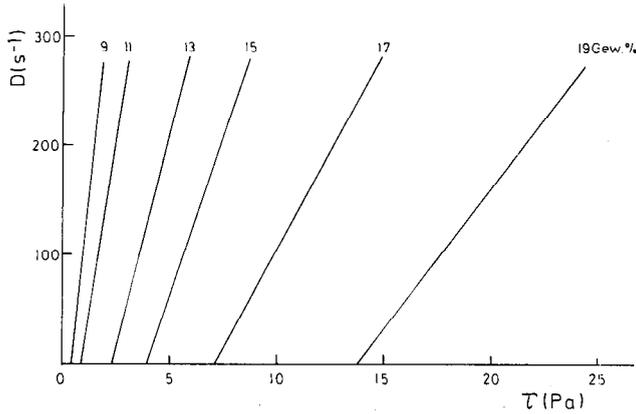


Abb. 3: Die Fließkurven von Hemicellulosesuspensionen im unteren Schergeschwindigkeitsbereich (Messungen mit dem Rheomat 30, τ = Scherspannung, D = Deformationsgeschwindigkeit)

In Abbildung 4 wurde die Fließgrenze als Funktion der Konzentration aufgetragen. Sie nimmt überproportional zu und erreicht bei einer Konzentration von 20% schon den Wert einer 10%igen Stärkelösung. Da die Fließgrenze

ein Maß für die Gelfestigkeit darstellt, darf man annehmen, daß im Ruhezustand zwischen den gequollenen Hemicelluloseeiteichen eine relativ starke Anziehungskraft herrscht, welche die Ausbildung eines Netzwerkes ermöglicht. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit und in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Deformation wird dieses Netzwerk jedoch zerstört, sodaß die Viskosität entsprechend abnimmt.

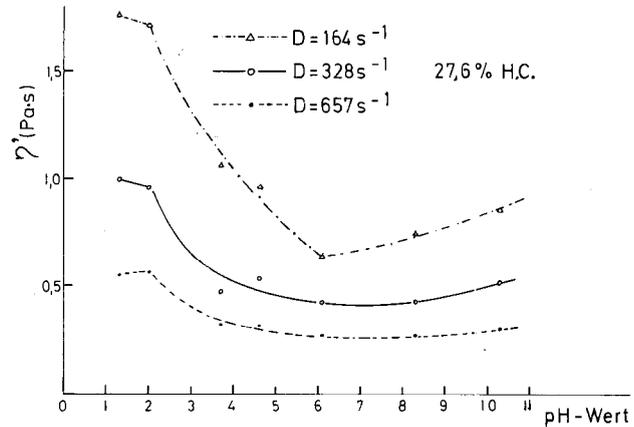


Abb. 5: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer Hemicellulosesuspension vom pH-Wert (Messungen mit Rotovisko 2)

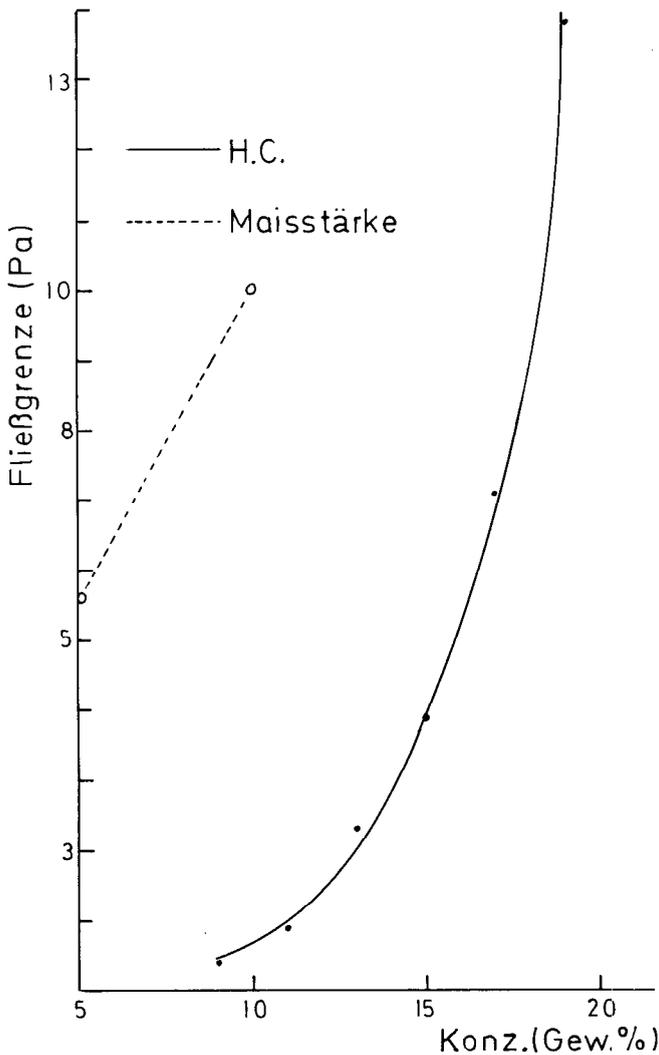


Abb. 4: Die Abhängigkeit der Fließgrenze von Hemicellulosesuspensionen und Stärkelösungen von der Konzentration (Messungen mit Rheomat 30)

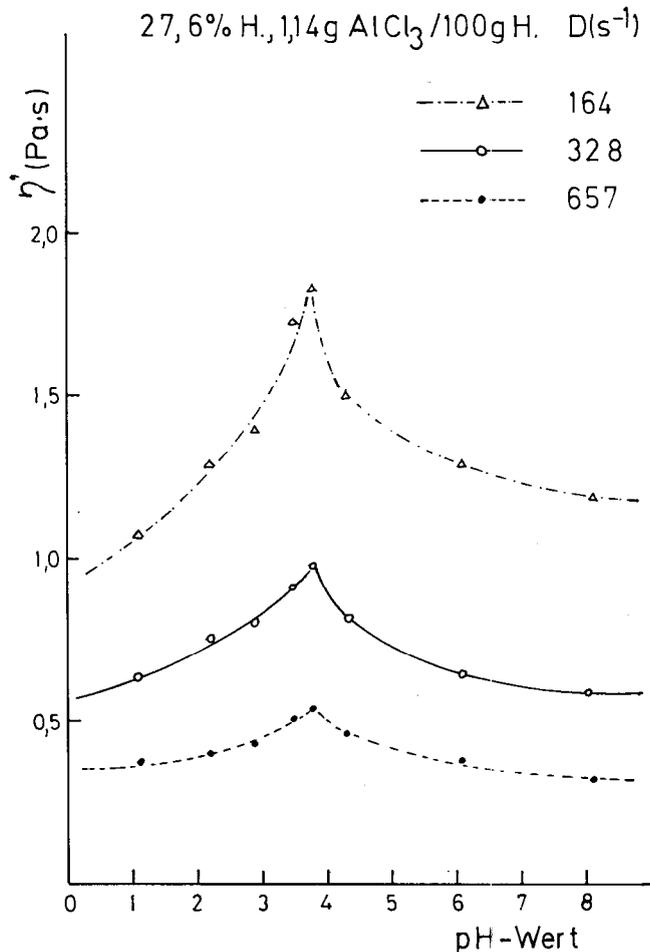


Abb. 6: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer Hemicellulosesuspension bei Zusatz von AlCl₃ vom pH-Wert (Messungen mit Rotovisko 2)

Hieraus folgt, daß die Viskosität von Hemicellulosesuspensionen dadurch zu erhöhen sollte, daß man die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen verstärkt. Dieser Effekt tritt offenbar schon durch die Quellung während des Kochens ein und wäre auch von einer Neutralisation des negativen Zetapotentials zu erwarten.

Von der Vorstellung einer ionischen Vernetzung der negativ geladenen Partikeln ausgehend, wurde die Wirkung verschiedener Metallionen bei unterschiedlichen pH-Werten auf die Viskosität der Suspensionen studiert. Aus Gründen der Systematik wurde als erstes der alleinige Einfluß des pH-Wertes untersucht. Die Abbildung 5 zeigt die scheinbare Viskosität einer 27,6%igen Suspension als Funktion des pH-Wertes bei drei verschiedenen Schergeschwindigkeiten. Die niedrigste Viskosität hat die Suspension demnach am Neutralpunkt. Im sauren Milieu nimmt die Viskosität stark zu, im alkalischen schwächer. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt der Effekt ab.

Eine diametral entgegengesetzte pH-Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität wurde in Gegenwart von Aluminium- und Eisen-(III)-chlorid gefunden, wie es die Abbildungen 6 und 7 demonstrieren. Das Viskositätsmaximum liegt in beiden Fällen bei einem pH-Wert von ca. 3,5 und damit bei dem Wert, der sich bei der Bereitung der Suspension von selbst einstellt.

Nicht nur der pH-Wert, auch die Salzkonzentration, bezogen auf den Hemicellulosegehalt, beeinflußt die Viskosität der Suspension. Dieser Zusammenhang ist aus den

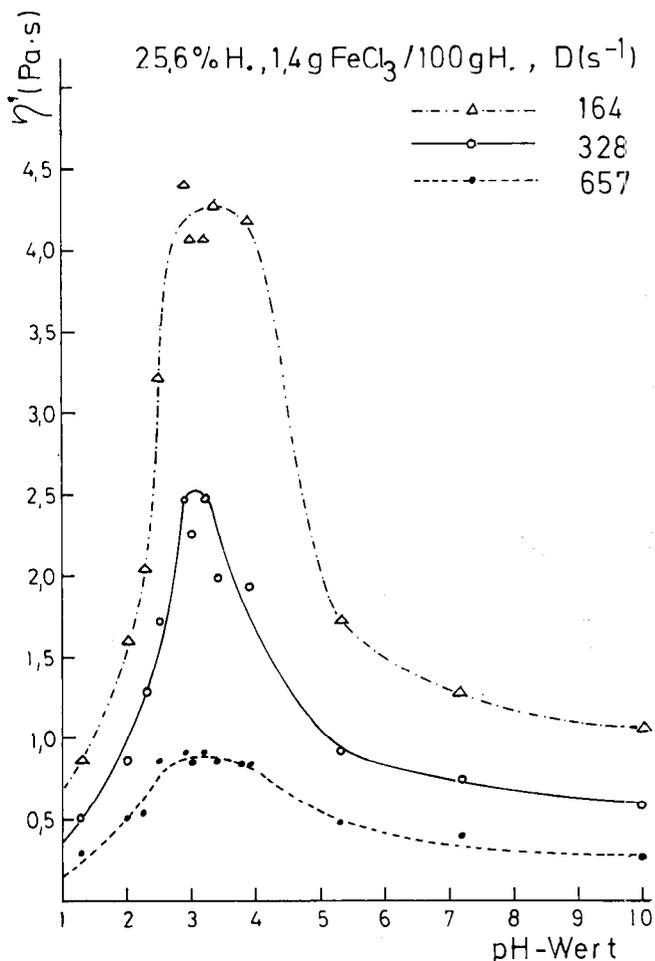


Abb. 7: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer Hemicellulosesuspension bei Zusatz von FeCl₃ vom pH-Wert (Messungen mit Rotovisko 2)

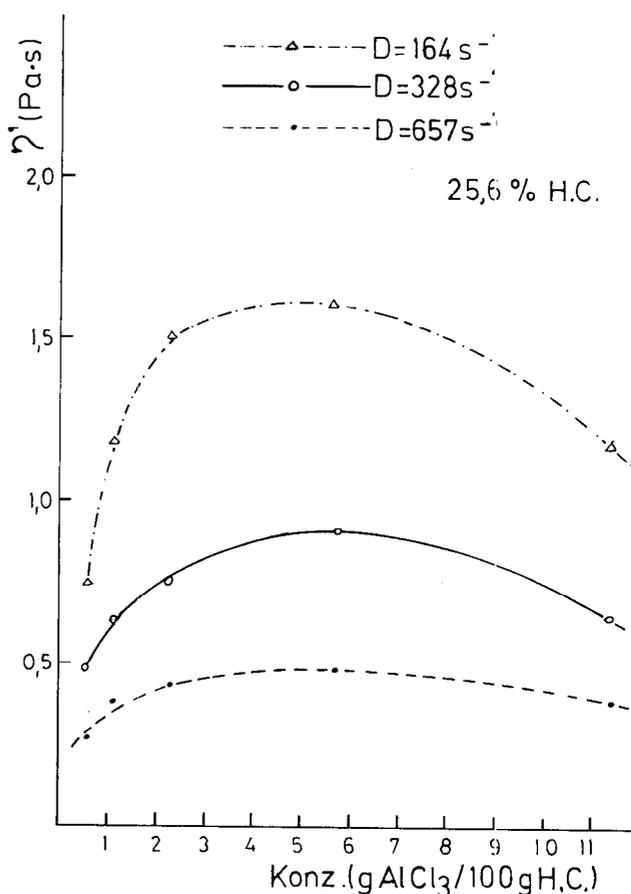


Abb. 8: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer Hemicellulosesuspension von der AlCl₃-Konzentration (Messungen mit Rotovisko 2)

Abbildungen 8, 9 und 10 ersichtlich. Während im Fall des Aluminiumchlorids eine Konzentration von 5,5 g/100 g Hemicellulose erforderlich ist, um den optimalen Effekt erzielen zu können, reichen im Fall des Eisen-(III)-chlorids schon 1,4 g/100 g aus.

Interessanterweise wirkt ein Überschuß von Aluminiumchlorid viskositätsmindernd, während dies bei Eisen-(III)-chlorid nicht der Fall ist. Die von uns erreichte maximale scheinbare Viskosität einer 25,6%igen Suspension liegt bei 4,3 Pa s ($D = 164 \text{ s}^{-1}$). Diesen Wert erhielten wir auch mit einer 10%igen Lösung von Speisestärke bei derselben Schergeschwindigkeit. Zum Vergleich liegt die Viskosität einer 20%igen Stärkelösung bei 10,7 Pa s und somit zweieinhalbmal so hoch wie die der 25,6%igen Hemicellulosesuspension.

Das Diagramm auf Abbildung 11 gibt den viskositätserhöhenden Effekt des Eisen-(III)-chloridzusatzes in Abhängigkeit von der Hemicellulosekonzentration wieder. Die Abbildung 12 zeigt den Effekt in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Die stärkste Wirkung der Metallionen wird demnach bei hoher Hemicellulosekonzentration und niedriger Schergeschwindigkeit gefunden.

Aus diesem Verhalten könnte man schließen, daß Eisen- und Aluminiumionen die Bildung von Assoziaten zwischen den Partikeln begünstigen, nicht jedoch im selben Maß ihre Scherstabilität erhöhen. Es kann sich also nur um schwache Wechselwirkungen handeln. Versuche mit anderen zwei- und dreiwertigen Metallsalzen, wie beispielsweise mit Magnesiumchlorid, Kalzium- und Chrom-(III)-chlorid, verliefen negativ, doch sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

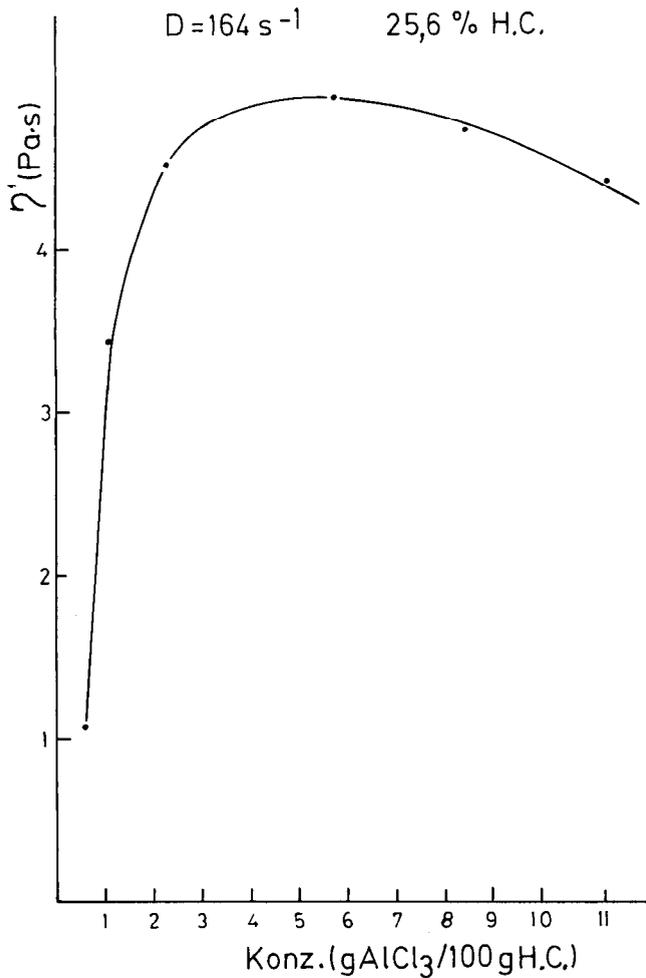


Abb. 9: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer speziell hergestellten Hemicellulosesuspension von der AlCl_3 -Konzentration (Messungen mit Rotovisko 2)

4. Schlußfolgerung

Die Versuche haben gezeigt, daß die technische Hemicellulose bezüglich ihrer viskositätserhöhenden Wirkung bei Konzentrationen zwischen 5 und 10% mit Stärke nicht zu konkurrieren vermag. Hierfür können zwei Gründe genannt werden:

- ein niedriges Molekulargewicht, wodurch die Bildung ausreichend starker Verhängungen zwischen den Partikeln verhindert wird, und
- das Fehlen von Molekülverzweigungen.

Durch Einstellung eines bestimmten pH-Wertes und durch Zusatz gewisser Metallsalze kann die Viskosität jedoch angehoben werden. Dieser Effekt wird im Hinblick auf seine technische Nutzbarmachung weiter untersucht werden.

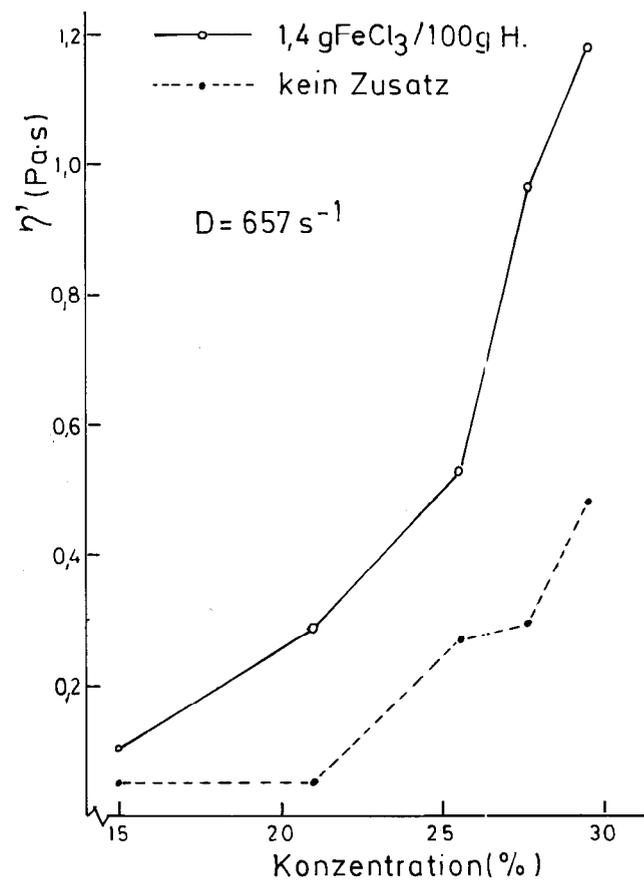


Abb. 11: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') von Hemicellulosesuspensionen mit und ohne Zusatz von FeCl_3 von der Hemicellulosekonzentration (Messungen mit Rotovisko 2)

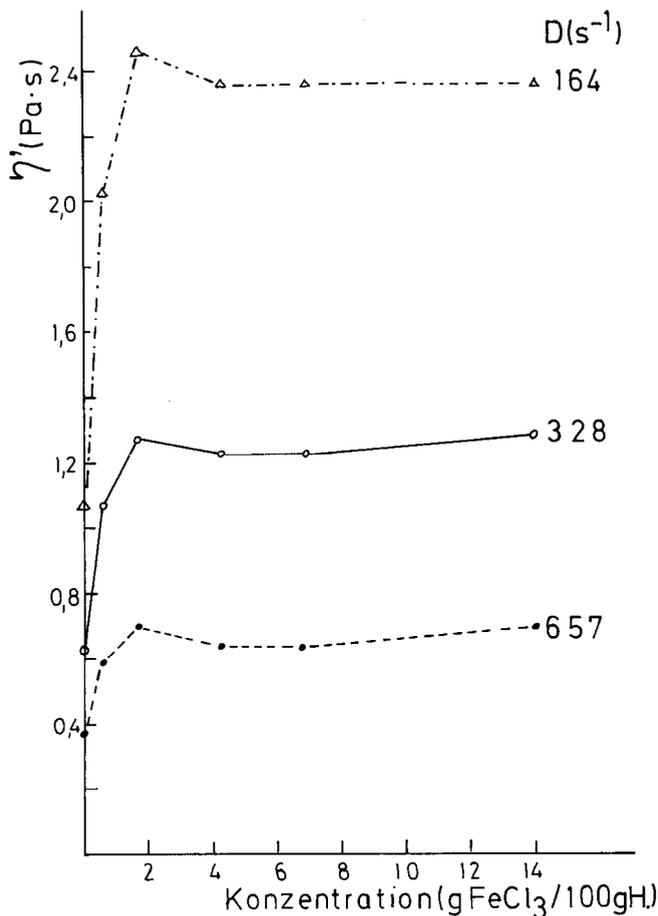


Abb. 10: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') einer Hemicellulosesuspension von der FeCl_3 -Konzentration (Messungen mit Rotovisko 2)

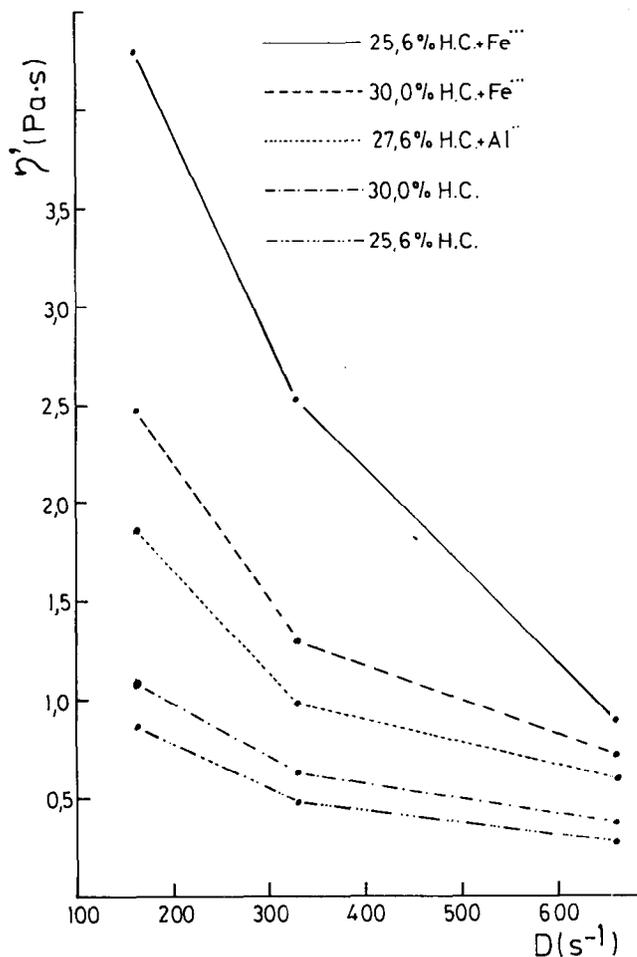


Abb. 12: Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität (η') von Hemicellulosesuspensionen mit und ohne Zusatz von $FeCl_3$ bzw. $AlCl_3$ von der Deformationsgeschwindigkeit »D«

Interessant scheint an den wässrigen Suspensionen die relativ hohe Fließgrenze und ein Fließverhalten zu sein, das demjenigen von Frucht- und Gemüsepurees ähnelt, so wie es von Rao¹⁵ beschrieben wurde.

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. Josef Schurz für seine Beratung und Herrn Dr. Günter Neubauer, Institut für phys. Chemie der Universität Graz, für die Aufnahme der Fließkurven und die Messung der Zetapotentiale. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. Walter Peter, Chemiefaser Lenzing AG, für die Analyse der Hemicellulose und Herrn Dr. Andreac Janosi, Institut für phys. Chemie der Universität Graz, für die Aufnahme des Röntgenweitwinkeldiagramms.

Die Arbeit wurde vom Österreichischen Forschungsförderungsfonds für die gewerbliche Wirtschaft finanziell unterstützt.

Literatur

- 1) Banerjee, S.K., T.E. Timell; Tappi **43**, 849 (1960)
- 2) Whistler, R.L., R.N. Shah: »Modified Cellulosics« Editors: Rowell, R.M., R.A. Young, Academic Press, New York — London (1978)
- 3) D'Appolonia, B.L., L.A. Mac Arthur; Am.Assoc.Cereal Chem., **52**, 230 (1975)
- 4) Casier, J.; DOS 2.047.504, Offenlegungstag: 16.6.1971
- 5) Timell, T.E.; Tappi, **43**, 844 (1960)
- 6) Baumann, L.; Kakao + Zucker, **9**, 245 (1977)
- 7) Naoteni, O., T. Takashi, K. Wakayama, K. Tsutomu, Kao Soap Co, Ltd.; DOS 2.523.161, Offenlegungstag: 18.12.1975
- 8) Götze, K.: »Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren«; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967 (Seite 120)
- 9) Kurzmitteilung des Finnischen Zellstoff- und Papier-Forschungsinstitutes; Das Österr. Papier, 31, Jänner 1978
- 10) Poppel, E., V. Petrovici; Cell.Chem.Techn., 101 (1976)
- 11) Ehm, W., R. Schnegg, Farbenfabriken Bayer; D.P. 873.650, Ausgabetag: 16.4.1953
- 12) Sihtola, H.; Schweizerische Patentschrift Nr.601.552
- 13) Schurz, J.; Das Papier, **22**, 529 (1968)
- 14) Schurz, H., K.H. Schmidt, H. Uragg, J. Renger; Das Papier, **23**, 784 (1969)
- 15) Rao, M.A.; J. Text. Stud., **8**, 135 (1977)

Untersuchungen zur Maßhaltigkeit von Geweben aus Modalfasern

Dr. F. Puchegger, Chemiefaser Lenzing AG, A-4860 Lenzing
(Kolloquium am 10. Dezember 1982 in Lenzing)

An Modal- und Viskosefasern, so wie sie vom Produzenten geliefert werden, findet man keinen Kochschrumpf. Erst beim Verarbeiten der Fasern zu Garnen und Geweben, besonders im nassen Zustand, werden Spannungen fixiert. Beim Kochen der Gewebe kommt es dann zum Schrumpf, wobei die eingebrachte Längenzunahme teilweise wieder rückgebildet wird.

Diese Vorgänge werden durch Modellversuche an einzelnen Fasern erklärt. Dabei findet man deutliche Unterschiede zwischen Fasern der Gattung *Modal* und *Viskose*. Ein aus der Literatur bekannter Zusammenhang zwischen Naßmodul und Gewebeschrumpf wird damit erklärt und auch auf gröbere Titer ausgedehnt.

Modal and viscose fibres as they are supplied by the producer do not shrink when boiled. It is only when the fibres are processed into yarns and fabrics, especially in the wet state, that tensions set. When the fabrics are boiled, they shrink and the length increase obtained is partly reversed again. These proceedings are explained in trials on individual fibres. One will find distinct differences between *modal* and *viscose* type of fibres.

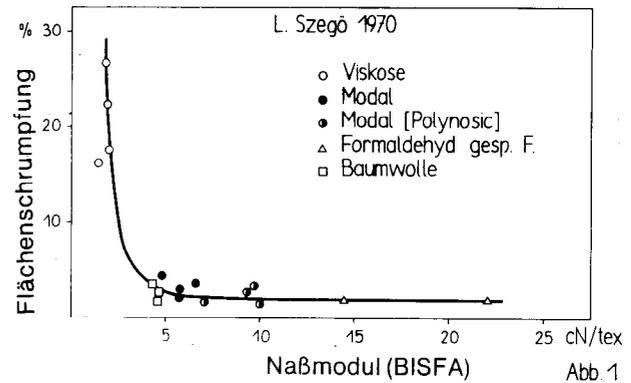
The relation between wet modulus and fabric shrinkage known from literature is thus explained and extended to coarser titres.

Beim Kontakt mit Kunden wird man häufig gefragt, wie groß der Kochschrumpf von Viskose- und Modalfasern im Vergleich zu vollsynthetischen Fasern sei. Wenn man darauf antwortet, daß an solchen Fasern — so wie sie aus der Produktion kommen — kein Schrumpf zu finden sei, so stößt dies häufig auf ein gewisses Mißtrauen. Einerseits weiß man, daß die meisten vollsynthetischen Fasern einen deutlich meßbaren Kochschrumpf aufweisen — so gibt es sogar Verarbeiter, welche im Rahmen der Eingangskontrolle regelmäßig den Kochschrumpf der Fasern prüfen —, andererseits ist auch bekannt, daß Gewebe aus Regeneratcellulose, z.B. bei der Wäsche, tatsächlich schrumpfen. Der Grund für diese scheinbare Diskrepanz ist folgender:

Beim Verarbeiten werden die Fasern gedehnt und in den einzelnen Fasern Spannungen fixiert. Bei einer späteren Temperaturbehandlung im Wasser gleichen sich dann die latenten Spannungen aus, und es kommt zum Schrumpfen, wobei die eingebrachte Längenzunahme teilweise wieder rückgängig gemacht wird. Während also die vom Hersteller kommenden Viskose- und Modalfasern tatsächlich frei von Schrumpf sein sollten, so gilt das für die daraus hergestellten Gewebe in der Regel nicht.

Wenn man in der Literatur Unterlagen zu dieser Problematik sucht, stößt man auf eine Kurve, die zuerst Szegö etwa 1970 veröffentlicht hat und die seither auch von anderen Autoren verwendet wird^{1,2,3}.

Sie zeigt für alle möglichen Fasern aus Cellulose den Zusammenhang zwischen dem Naßmodul der Fasern und dem Flächenschrumpf, den man an Geweben aus diesen Fasern nach mehrmaligen Wäschen feststellt. Diese Kurve ist in der Abbildung 1 dargestellt, wobei lediglich der



Naßmodul in die nunmehr genormten Einheiten cN/tex umgerechnet wurde. Er ist wie üblich bei 5% Dehnung gemessen. Beginnend mit hohem Naßmodul, nimmt der Flächenschrumpf mit abnehmendem Naßmodul nur geringfügig zu, um schließlich im Bereich des niedrigen Naßmoduls — wie bei Viskosefasern — steil anzusteigen. Verschiedene Baumwollproben kommen gerade am Ort größter Krümmung zu liegen. Im mittleren Teil wurden handelsübliche Fasern verwendet und für die Extremwerte Versuchsfasern, welche anscheinend zu diesem Zweck hergestellt worden waren.

Diese Methode erscheint bestechend: Hier wird eine Größe, die man an den einzelnen Fasern messen kann, in Relation zu einer Größe gesetzt, die eine Eigenschaft der daraus hergestellten Gewebe beschreibt und für die Gebrauchstüchtigkeit der Gewebe und damit der Fasern wichtig ist.

Allerdings muß man folgendes feststellen: Es werden zwar ausschließlich Fasern mit der Feinheit von ca. 1,7 dtex verwendet, aber es wird nicht ausdrücklich gesagt, daß die Kurve nur für Baumwolltypen gelten soll und nicht für andere Feinheiten. Es wird der gesamte Flächenschrumpf angegeben. Ein Gewebe schrumpft aber in der Regel in Kett- und Schußrichtung verschieden. Für den Schrumpf ist die Vorgeschichte der Fasern wesentlich. Darüber fehlen nähere Angaben, doch scheint sicher zu sein, daß Standardgewebe verwendet worden sind, die die Eigenschaften also vergleichbar sind.

Diese Kurve wird zu Recht herangezogen, um zu beweisen, daß ein Naßmodul von mehr als etwa 5 cN/tex keine Vorteile im Hinblick auf Maßhaltigkeit bringt. Man kann aus der Kurve auch ablesen, welchen Mindestnaßmodul man für eine bestimmte Anwendung haben muß.

Diese Kurve wurde aber auch, und das zu Unrecht, verwendet, um zu belegen, daß Modalfasern mit höherer Feinheit als etwa 3,3 dtex nicht als »Modal« anzusprechen seien. Man findet nämlich, z.B. an Modalfasern des HWM-Typs mit einer Feinheit von 5,5 dtex, einen Naßmodul von etwa 2,9 cN/tex. Aus diesen Fasern hergestellte Gewebe müßten aufgrund der Kurve von Szegö einen Flächenschrumpf von etwa 7 bis 8% aufweisen und bezüglich Maßhaltigkeit daher mehr solchen aus Viskosefasern entsprechen. Ein Hauptgrund für den Einsatz von Modalfasern würde wegfallen.

Es war notwendig, diesem Einwand zu begegnen. Dazu mußte man die Versuche von Szegö an Geweben aus Fasern mit verschiedenen höheren Feinheiten wiederholen.

Um die Schwierigkeiten der Wahl und Herstellung der Gewebe zu vermeiden und um Zeit zu sparen, sollte versucht werden, die Arbeit einerseits auf verschiedene Feinheiten auszudehnen, andererseits aber neben dem Naßmodul auch für den Schrumpf eine Eigenschaft heranzuziehen, welche an den einzelnen Fasern gemessen werden kann. Es sollte also der Gewebeschrumpf mit dem

Schrumpf einzelner Fasern erklärt werden. Als Voraussetzung dafür ist es notwendig, das Fixieren von Spannungen in den Fasern unter Bedingungen modellmäßig zu untersuchen, wie sie beim Herstellen der Gewebe vorliegen können.

Vorversuche haben gezeigt, daß man durch Belasten einzelner Viskose- oder Modalfasern eine Längenzunahme erreichen kann, welche nach Aufhören der Belastung zum Teil bestehen bleibt und erst bei anschließendem Kochen der Fasern weitgehend wieder verschwindet. Die dafür notwendigen feinheitbezogenen Kräfte sind verhältnismäßig hoch. Naturgemäß ist die Längenänderung deutlich größer bzw. kann dieselbe Längung durch geringere Zugkraft erreicht werden, wenn die Beanspruchung im nassen Zustand erfolgt. Es ist dann möglich, die gesamte Längenzunahme zu fixieren, indem man die Fasern anschließend im belasteten Zustand trocknet.

Folgende Behandlung erweist sich als zweckmäßig, die in der Folge als *Standardbeanspruchung* bezeichnet werden soll:

Die Fasern werden in Wasser von Raumtemperatur während einer Dauer von 10 Minuten belastet und anschließend im belasteten Zustand während einer Dauer von 10 Minuten bei 50°C getrocknet. Die dadurch erzielte Längenzunahme bleibt auch bei wochenlangem Lagerung im Normklima unverändert. Erst bei einer neuerlichen Behandlung mit Wasser kommt es zu einer Rückbildung der Längenzunahme durch Schrumpfen. Das Ausmaß des Schrumpfes hängt vom Ausmaß der Längenzunahme und von der Wassertemperatur ab, wenn nur die Verweilzeit im Wasser ausreicht.

S z e g ö behandelt seine Gewebeproben entsprechend den üblichen Waschttests bei 50°C. Er wiederholt die Wäsche 50 mal und vergleicht die Maßänderung nach der ersten und fünfzigsten Wäsche. Wir haben die Behandlung der Fasern bei Kochtemperatur durchgeführt, und zwar aus folgenden Gründen:

- Es besteht eine fertig ausgearbeitete und im Labor eingeführte Methode zur Bestimmung des Kochschrumpfes. Das dafür vorhandene Gerät sollte unverändert verwendet werden⁴.
- Bei Kochtemperatur erhält man größere Schrumpfwerte und daher eine größere Meßgenauigkeit.
- Es genügt ein einmaliges Kochen, um den gesamten vorhandenen latenten Schrompf auszulösen. Mehrmaliges Kochen bringt keine weitere meßbare Längenänderung und ist daher überflüssig.

Bei der üblichen Methode zur Bestimmung des Kochschrumpfes von vollsynthetischen Fasern, wie sie auch hier angewendet wurde, kocht man die Fasern 10 Minuten in vollkommen spannungslosem Zustand. Anschließend werden die Fasern ebenfalls spannungslos 20 Minuten im Trockenschrank bei 50°C getrocknet. Vor und nach der Behandlung wird die Faserlänge mikroskopisch gemessen.

Für die Messungen wurden nur Fasern aus der Lenzinger Produktion verwendet und keine Versuchsfasern. An Viskosefasern standen die Nennfeinheiten: 1,7, 3,3, 4,2, und 6,7 dtex zur Verfügung; an Modalfasern die Nennfeinheiten: 1,3, 1,7, 3,3, 4,2 und 5,5 dtex. Es wird also für beide Faser-gattungen der gesamte praktisch-interessante Bereich erfaßt.

Die Abbildung 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Längenänderung als Folge der »Standardbeanspruchung« mit verschiedensten Belastungen und dem an solchen Fasern anschließend gemessenen Kochschrumpf. Die mit allen untersuchten Feinheiten bei Viskose und Modal gewonnenen Werte liegen genau auf derselben Kurve. Ein Teil der Meßwerte und die zugehörigen Vertrauensbereiche für einen Prüfumfang von jeweils 40 Fasern sind einge-

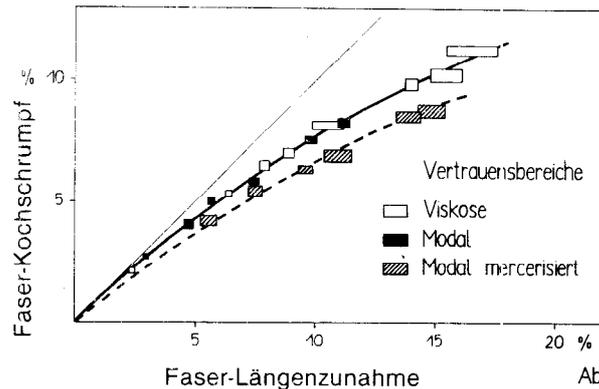


Abb. 2

zeichnet. Man erkennt, wie gut die Ergebnisse von Viskose und Modal übereinstimmen. Voraussetzung für die hohe Genauigkeit ist es, die Feinheit jeder einzelnen Faser zu kennen und zu berücksichtigen. Bei Verwendung einer mittleren Feinheit für jede Probe würde das Ergebnis wesentlich ungünstiger aussehen. Ein Vibroskop ist die unerläßliche Voraussetzung für solche Messungen⁵.

Diese Längenänderungs-Schrumpfkurve ist in der Nähe des Ursprungs zwar nahezu geradlinig, sie ist aber nicht unter 45° geneigt, d.h., durch die Kochbehandlung wird die eingetretene Längenänderung nicht restlos zurückgebildet. Eine bleibende Längenänderung kann auch durch weiteres Kochen nicht beseitigt werden. Sie ist umso größer, je stärker die Faser gedehnt wurde. Bei einer Naßbehandlung mit geringer Temperatur, z.B. 50°C, ist der Schrumpf entsprechend kleiner. Es ist aber immer möglich, entweder durch Mehrfachbehandlung oder durch anschließendes Kochen den gesamten verfügbaren Schrompf auszulösen. Hier scheint es sich um einen Mechanismus zu handeln, der für alle Fasern, hergestellt nach einem Viskoseverfahren, in gleicher Weise gilt. An Baumwolle ist die bleibende Längenänderung wesentlich größer, die Kurve verläuft flacher. Cellulosische Fasern, welche unter Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel hergestellt wurden, liefern ebenfalls eine andere Kurve. Es genügt aber bereits, Modalfasern zu mercerisieren, um eine flachere Kurve zu erhalten (Abb. 2). Das kompensiert zum Teil den beim Mercerisieren von Modalfasern abnehmenden Naßmodul und trägt zu ihrer Mercerisierbarkeit bei ausreichendem Naßmodul bei⁶.

Der Unterschied zwischen Viskose- und Modalfasern wird erst erkennbar, wenn man auch die Zugkraft berücksichtigt, welche notwendig ist, eine bestimmte Längenänderung zu erzielen.

Die Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der bei einer »Standardbeanspruchung« mit verschiedener Belastung eingetretenen bleibenden Längenänderung und der feinheitbezogenen Kraft, welche notwendig

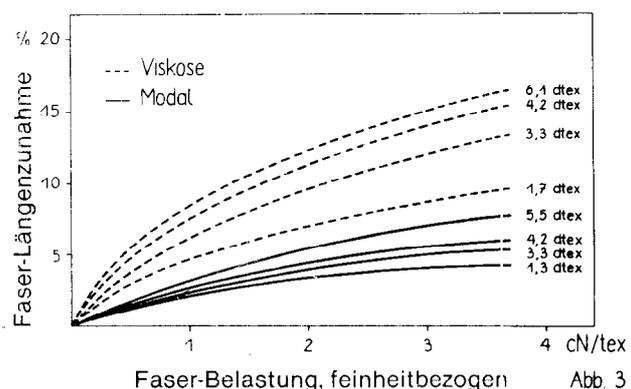
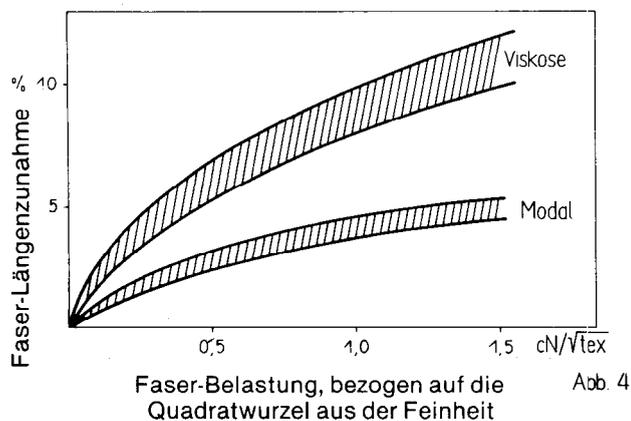


Abb. 3

war, diese Längenänderung zu erreichen. Man erhält verschiedene Kurven für Viskose- und Modalfasern, aber auch für die verschiedenen geprüften Feinheiten. Letzteres ist vorerst überraschend, da doch die Feinheit der Fasern bereits bei der Berechnung der Kraft berücksichtigt worden ist. Die Ursache dafür ist bekannt. Im Fall von kleinen Dehnungen ist die anzuwendende Kraft keine lineare Funktion der Feinheit. Aus Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, sollte man die Zugkräfte nicht auf die Feinheit, sondern auf die Quadratwurzel aus der Feinheit beziehen⁷.

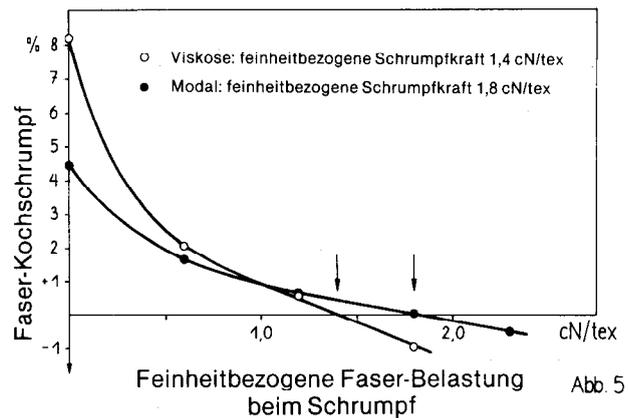
Rechnet man die Kurven der Abbildung 3 entsprechend um, so erhält man für die Modalfasern im Rahmen der Meßgenauigkeit eine einzige Kurve. Im Fall der Viskosefasern rücken die Kurven zumindest nahe aneinander. Dies zeigt die Abbildung 4. Die schraffierten Bereiche umfassen jeweils alle in Abbildung 3 dargestellten Feinheiten. Ein deutlicher Unterschied zwischen Viskose- und Modalfasern wird sichtbar. Diese Art der Darstellung ist für die Praxis unwichtig, sie dient hier deshalb nur der Erklärung.



Vergleichsweise wäre es interessant, auch die Schrumpfkraft zu kennen, also diejenige Kraft, welche in der Faser auftritt, wenn die Längenzunahme mit Hilfe einer Temperaturbehandlung im Wasser rückgängig gemacht wird. Eine solche Messung ist mit einfachen Mitteln möglich.

Bei der Messung des Kochschrumpfes wurden die Fasern zugspannungsfrei behandelt. Führt man die Schrumpfmessung an Fasern durch, welche unter einer Zugspannung stehen, wird der Schrumpf kleiner. Bei Anwendung einer zu hohen Zugspannung wird die Faser während des Kochens sogar länger. Die Länge der Faser sollte daher gleich bleiben, wenn eine von außen angelegte Zugkraft gerade der Schrumpfkraft entspricht und sie kompensiert. Die Abbildung 5 zeigt die Vorgangsweise bei der Bestimmung dieser Kraft an Hand von Viskose- und Modalfasern der Feinheit 3,3 dtex. Die bei verschiedenen Zugkräften gemessenen Schrumpfwerte liegen auf glatten Kurven. Wo die Kurven die Zugspannungsachse schneiden, kann man die feinheitbezogenen Schrumpfkräfte ablesen. Erstaunlich ist die gute Reproduzierbarkeit. Obwohl für die Aufnahme jedes Meßwertes nur 40 Einzelfasern verwendet worden sind, liegen die Meßpunkte genau auf den mittleren Kurven. Das ist wieder auf die Verwendung eines Vibroskops zur Messung und Berücksichtigung der Feinheit jeder einzelnen geprüften Faser zurückzuführen. Es würde daher genügen, je einen Punkt über und unter der waagrecht Achse zu messen und die Punkte geradlinig zu verbinden.

Die »Standardbeanspruchung« der beiden Proben erfolgte mit 2,5 cN/tex. Wie man aus Abbildung 5 ablesen kann, ist die resultierende feinheitbezogene Schrumpfkraft



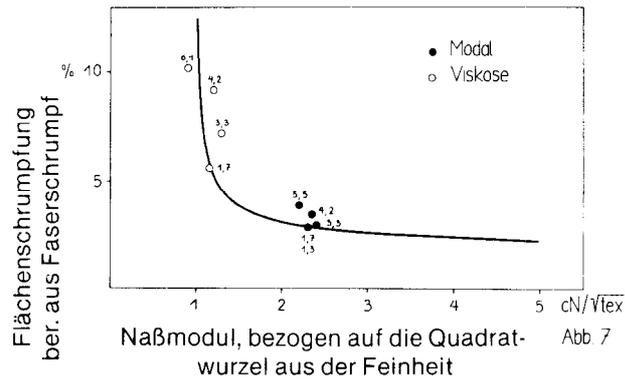
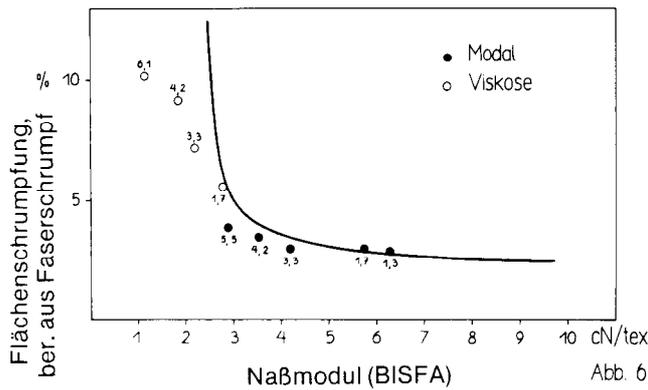
deutlich niedriger; sie beträgt im Fall der Modalfasern 1,8 cN/tex und bei Viskosefasern 1,4 cN/tex. Die in beiden Fasern gefundene Schrumpfkraft unterscheidet sich also nur wenig, obwohl der Schrumpf der Viskosefasern bei gleicher Vorgeschichte etwa doppelt so groß ist wie bei der Modalfaser. Allerdings waren ja auch die Kräfte gleich, welche den Schrumpf in beiden Fasern verursacht haben.

Nun sollten unsere an Einzelfasern gewonnenen Ergebnisse mit der Kurve von S z e g ö verglichen werden. Da S z e g ö den Flächenschrumpf verwendet, soll angenommen werden, daß diese Flächenänderung auf gleichgroßen Längenänderungen in beiden Richtungen beruht. Dann ist aber der Schrumpf in einer Richtung, in Prozenten ausgedrückt, näherungsweise gleich dem halben Flächenschrumpf in Prozenten. Weiters wird angenommen, daß diese Längenänderung mit dem Kochschrumpf, welcher an den Fasern gemessen wurde, übereinstimmen soll. Unter diesen Voraussetzungen kann man feststellen, welche Kraft bei der »Standardbeanspruchung« einer Modalfaser von 1,7 dtex mit einem Naßmodul von 5,8 cN/tex angewendet werden muß, um einen Schrumpf zu verursachen, der sodann der Kurve von S z e g ö entspricht. Dazu genügen die vorhin gezeigten Kurven der Abbildungen 2 und 3. Demnach müßte die feinheitbezogene Zugkraft 0,7 cN/tex betragen, also eine Kraft von 0,1 cN auf die Faser einwirken. Das entspricht zum Beispiel der Vorspannkraft, die man im Zugversuch an einer solchen Faser anwenden würde, um sie zu begradigen, ohne sie zu dehnen, und das wäre ein für die Vorgänge bei der Verarbeitung durchaus glaubwürdiger Wert.

Wenn eine Viskosefaser mit der Feinheit von 1,7 dtex und einem Naßmodul von 2,8 cN/tex einer »Standardbeanspruchung« mit derselben Zugkraft von 0,7 cN/tex unterworfen wird, findet man anschließend an dieser Faser einen anderen Kochschrumpf, der ebenfalls aus den Kurven der Abbildungen 2 und 3 abgelesen werden kann. Unter den vorhin gemachten Voraussetzungen folgt daraus ein Wert für den Flächenschrumpf, der mit der Kurve von S z e g ö verglichen werden kann.

Die Abbildung 6 zeigt die Kurve von S z e g ö in ihrem mittleren Teil. Man sieht, daß die beiden Fasern mit der Feinheit 1,7 dtex genau auf der Kurve zu liegen kommen. Im Fall der Modalfaser muß das so sein. Die »Standardbeanspruchung« wurde ja ihrer Eignung nach gewählt. Im Fall der gleich behandelten Viskosefaser aber beweist das Ergebnis, daß die Kurve zumindest in ihrem mittleren Teil den Zusammenhang zwischen Naßmodul und Schrumpf auch für Einzelfasern beschreibt und unsere Annahmen brauchbar sind. Das gilt natürlich nur für die Feinheit von 1,7 dtex.

Man kann nun dieselbe Vorgangsweise auch für alle die anderen untersuchten Modal- und Viskosefasern der verschiedensten Feinheiten anwenden. Alle diese Fasern wurden einer »Standardbeanspruchung« bei 0,7 cN/tex



unterworfen. Aus den Kochschrumpfwerten gemäß den Kurven in den Abbildungen 2 und 3 sowie unseren Annahmen folgen Flächenschrumpfwerte, die mit den zugehörigen und bekannten Naßmodulwerten dieser Faserproben Punkte liefern, welche nicht auf der Kurve von Szegö liegen. Sie liegen umso weiter abseits der Kurve, je mehr ihre Feinheit von 1,7 dtex abweicht.

Man erhält für grobe Feinheiten Schrumpfwerte, welche deutlich niedriger sind, als man das nach der Kurve von Szegö erwarten müßte. Das gilt nicht nur für Modalfasern, sondern in erhöhtem Ausmaß auch für die Viskosefasern. An den hier untersuchten Viskosefasern mit der Feinheit 3,3 bis 6,2 dtex könnte man mit keiner noch so hohen Belastung bei der »Standardbeanspruchung« Schrumpfwerte erzielen, welche mit der Kurve im Einklang wären. Die Kurve von Szegö kann daher nur für Fasern des Baumwolltyps gelten und nicht für gröbere Feinheiten.

Es könnte aber sein, daß es für Fasern jeder Feinheit eine andere Kurve gibt, wobei die waagrechten Äste der einzelnen Kurven weitgehend übereinstimmen und sich die Kurven nur bezüglich ihrer senkrechten Äste bei niedrigen Naßmodulwerten wesentlich unterscheiden würden. Um eine solche Kurvenschar zu erfassen, müßte man viele Meßpunkte mit verschiedenen Feinheiten und verschiedenen Naßmodulwerten heranziehen, und solche Fasern waren nicht vorhanden.

Es besteht aber eine andere Möglichkeit, um das zu erklären: Oben wurde erwähnt, daß für den Fall von kleinen Dehnungen die Kraft nicht auf die Feinheit, sondern auf die Quadratwurzel aus der Feinheit bezogen werden sollte. Das gilt besonders für den Naßmodul und wurde zuerst auch für den Naßmodul festgestellt. Es wäre für viele Anwendungen sogar zweckmäßig, den Naßmodul zu definieren als diejenige Kraft, die auf die Quadratwurzel aus der Feinheit bezogen ist, welche im nassen Zustand eine Dehnung von 5% verursacht⁷. An Modalfasern mit verschiedenen Feinheiten, welche nach demselben Verfahren hergestellt worden sind, findet man für diesen »Quadratwurzelmodul« ungefähr denselben Wert.

Die Abbildung 7 zeigt neuerlich die Kurve von Szegö. Sie wurde so umgerechnet, daß die Naßmodulachse jetzt den »Quadratwurzelmodul« angibt, welcher in Centinewton pro Quadratwurzel aus tex gemessen wird. Wie man sieht, liegen in diesem Fall die Meßpunkte für alle Proben, auch für diejenigen mit grober Feinheit, in befriedigender Weise nahe an der Kurve.

Eine genaue Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und Kurve besteht für Produktionsfasern auch bei der Originalkurve von Szegö nicht. Hier ist auch zu bedenken, daß die Schrumpfungsforschung und Messung des Naßmoduls an verschiedenen Fasern derselben Proben erfolgen muß und der Naßmodul stark streut. Die Modulwerte für alle Modalfasern liegen jetzt erwartungsgemäß nahe beisammen, ebenso wie die zugehörigen Schrumpf-

werte. Für die Viskosefasern gilt das nicht. Es scheint, daß hier ein steiler Anstieg der Schrumpfwerte vorliegt und die Kurve von Szegö in dieser modifizierten Form also tatsächlich die Zusammenhänge auch für gröbere Feinheiten beschreibt. Ob das auch für die ursprüngliche Kurve und den Zusammenhang mit dem Gewebeschrumpf gilt, wäre noch zu prüfen.

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

- Durch eine Zugbeanspruchung, besonders im nassen Zustand, und anschließende Trocknung unter Spannung ist es möglich, an Viskose- und Modalfasern eine bleibende Längenänderung zu verursachen, welche bei einer späteren Behandlung mit Wasser zu einem Schrumpf führt. Die dabei notwendigen Spannungen sind von einer Größenordnung, wie sie in der Praxis bei der Verarbeitung der Fasern auftreten könnten.
- Der Kochschrumpf wird immer kleiner gefunden als die Längenänderung, die durch die angelegte Spannung eingetreten ist. Es bleibt eine Längenänderung zurück, welche durch Kochen nicht beseitigt werden kann. Diese ist im Fall von Fasern aus Regeneratcellulose aber verhältnismäßig gering.
- Die beim Kochen auftretende Schrumpfkraft ist kleiner als diejenige Kraft, welche vorher angewandt werden muß, um in den Fasern Spannungen zu fixieren, welche später den Schrumpf verursachen. Obwohl der Schrumpf an Modal- und Viskosefasern sehr verschieden ist, sind die zugehörigen Schrumpfkraften nahezu gleich, wenn auch die verursachenden Kräfte gleich waren.
- Die an Standardgeweben gewonnene Kurve von Szegö kann auch für Einzelfasern verwendet werden, um den Zusammenhang zwischen Naßmodul der Fasern und Schrumpf zu beschreiben, falls es sich um Fasern des Baumwolltyps handelt, welche einer gleichen Behandlung unterzogen worden sind. Im Fall der Anwendung auf Gewebe muß daher vorausgesetzt werden, daß nur solche Gewebe verglichen werden dürfen, welche ebenso wie die Fasern, aus denen sie bestehen, dieselbe Vorgeschichte aufweisen.
- Wenn man an Stelle des Naßmoduls einen »Quadratwurzelmodul« einführte, würde man eine Kurve erhalten, die der von Szegö entspräche und nicht nur für Fasern des Baumwolltyps, sondern auch für gröbere Feinheiten gelten würde.

Die beschriebenen Arbeiten wurden durchgeführt, um zu beweisen, daß die Fasergattung Modal sich nicht nur auf die Feinheit 1,7 dtex beschränkt, sondern daß sie auch in gröberen Feinheiten bis zu 5 dtex hergestellt werden kann. Das hat insofern zum Erfolg geführt, als bei der neuen Definition von Modalfasern die Faserfeinheit berücksichtigt wird⁸.

Darüber hinaus ist es uns aber ein dauerndes Anliegen, Methoden zu finden und einzuführen, welche es erlauben.

an Hand von Messungen an Einzelfasern Rückschlüsse zu ziehen, wie sich solche Fasern im Gewebe verhalten werden. Solche Methoden sind immer dann wichtig, wenn man von einer Faser nur über kleine Mengen verfügt oder rasch ein Ergebnis braucht.

Sie sind natürlich kein Ersatz für anwendungstechnische Arbeiten und müssen durch Vergleiche mit Messungen an Geweben kontrolliert werden.

Frau T. S c h e i n danke ich für die äußerst sorgfältige Durchführung der zahlreichen Messungen.

Literatur

- 1) Szegő, L.; Faserforsch. Text. Techn.; **21**, 10 (1970)
- 2) Daul, G.C.; Chem. Text.; 83 (1981)
- 3) Treiber, E.; Lenzinger Ber., **53**, 24—34 (1982)
- 4) Lejeune, H.; OE-Patent A 4084/79
- 5) Puchegger, F.; Melliand, **56**, 202—206 (1975); DIN 53 812, Teil 2
- 6) Faltlhansl, G.; noch unveröffentlichte Mitteilungen
- 7) Puchegger, F.; Melliand, 827—829, Dez. 1982
- 8) BISFA, Internationally Agreed Methods for Testing Viscose, Modal, Acetate, Triacetate and Capro Staple Fibres and Tows
Ausgabe 1983, Anhang 1

The logo for Trevira, consisting of the word "TREVIRA" in a bold, sans-serif font, with the letters "TREV" in white on a black background and "IRA" in black on a white background.

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

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



Elektrisch leitfähige Folien und Folienverbunde

Dr. Dipl.Ing. Klaus Weinrotter und Dr. Dipl.Ing. Edmund Zenker, Synthetikforschung, Chemiefaser Lenzing AG, A-4860 Lenzing/Austria

Durch Einarbeitung spezieller Leitfähigkeitsruße in Polyolefine können ursprünglich isolierende Polymere permanent elektrisch leitfähig gemacht werden. Unter Beibehaltung der wesentlichen Polymereigenschaften sind diese Werkstoffe durch Reibung nicht mehr elektrostatisch aufladbar und leiten aufgebrachte Ladungen ohne Funkenbildung bei entsprechender Erdung ab. Elektrisch leitfähige Folien und Folienverbunde finden Anwendung in der Elektronik- und Kabelindustrie, bei der Verpackung von Sprengmitteln und Chemikalien, im Bergbau sowie in allen Bereichen, in denen statische Aufladungen Ablaufstörungen bzw. Unfallursachen bilden.

By incorporation of special conductivity soots in polyolefines, originally insulating polymers can be made permanently electrically conductive. While they maintain their essential polymer properties, these materials no longer become electrostatic by friction and they conduct any applied charges without spark formation, if properly earthed. Electrically conductive films and film-composites are used in the electronic and cable industry, for packing blasting agents and chemicals, in mining, and in every field where static electricity can cause defects or accidents.

Die geringe elektrische Leitfähigkeit der meisten Kunststoffe ist eng verbunden mit dem Problem der elektrostatischen Aufladung. Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen die hohe Leitfähigkeit auf der Anwesenheit von freien Elektronen beruht, welche sich relativ ungehindert zwischen den Atomrümpfen bewegen können, sollte eigentlich bei Kunststoffen aufgrund ihres chemischen Aufbaues keine Leitfähigkeit gemessen werden können. Daß überhaupt elektrische Leitfähigkeiten bei Kunststoffen meßbar sind, ist auf das Fließen eines Ionenstroms zurückzuführen, welcher auf elektrolytisch dissoziierende Verunreinigung, wie z.B. Katalysatorreste, oder Wasser zurückzuführen ist. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes liegt jedoch der fließende Ionenstrom um etwa 20 Größenordnungen niedriger als der Elektronenstrom bei Metallen. Das heißt praktisch, daß Kunststoffe Isolatoren sind. Ein besonderes Phänomen bei den meisten Kunststoffen ist das Auftreten elektrostatischer Ladungen durch Reibung mit anderen Körpern. Das beweist, daß auf kurzen Strecken außer Ionen auch Elektronen in makromolekularen Stoffen beweglich sein können. Während der Mechanismus des Ladungsüberganges bei Kontakten zwischen Metallen und Halbleitern weitgehend bekannt ist, sind die Vorgänge bei Isolatoren ungeklärt. In der Literatur werden Elektronenübergänge, thermische, ionische und piezoelektrische Effekte sowie Influenzvorgänge beschrieben.

Tatsache ist, daß das Problem *elektrostatische Aufladung* nicht durch eine allgemeingültige Theorie erklärt werden kann und daher vorwiegend empirische Techniken zur Anwendung gelangen. Empirische Regeln von C o e h n¹ besagen, daß sich der Stoff mit der größeren Dielektrizitätskonstanten positiv auflädt und die Aufladungshöhe proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten

ist. Die danach aufgestellte elektrostatische Spannungsreihe, in der aufladbare Stoffe so angeordnet sind, daß ein Stoff gegen jeden in der Reihe folgenden sich positiv auflädt, und zwar umso mehr, je größer der Abstand beider Stoffe in der Reihe ist, ist in Abbildung 1 dargestellt.

POSITIVES ENDE

Glas
Wolle
Polyamid
Phenolformaldehyd
Polyacrylamid
Celluloseacetat
Polyvinylacetat
ABS-Polymere
PMMA
Polyester
PVC
Epoxidharze
Polyacrylnitril
Polycarbonat
Polystyrol
Gummi
PTFE

NEGATIVES ENDE

Abb. 1: Elektrostatische Spannungsreihe nach Coehn

Beim Vergleich mit ausführlichen triboelektrischen Reihen für Kunststoffe bestätigt sich diese Regel oft nicht, auch läßt sie sich kaum quantifizieren. Trotzdem gibt diese Spannungsreihe manchmal den einzigen Anhalt, wenigstens über das Vorzeichen der Aufladung.

Aufgeladene Körper bewirken in ihrer Umgebung elektrische Felder. Beim Überschreiten der sogenannten Durchbruchfeldstärke erfolgen Entladungen in Form von Funkenentladung, Büschelentladung oder Gleitstielbüschelentladung mit jeweils zunehmender Energiedichte. Diese Erscheinungen sind bekannt und begrenzen die Ladungsdichte, welche sich auf einer Oberfläche ansammeln kann. Bekannt sind auch die dadurch auftretenden Gefahren und Störungen, auf welche wir etwas später eingehen wollen.

Die elektrostatische Aufladbarkeit von Körpern wird also im wesentlichen von drei Faktoren bestimmt:

- vom elektrischen Oberflächen- und Durchgangswiderstand,
- von der Dielektrizitätskonstanten und
- vom Umgebungsmedium des Prüfkörpers.

Mit steigendem Oberflächen- und Durchgangswiderstand und sinkender Dielektrizitätskonstante nimmt die Aufladbarkeit eines Körpers in isolierendem Medium zu.

Demnach gliedern sich die Meß- und Prüfverfahren in:

- Messung des Oberflächen- und Durchgangswiderstandes (Abb. 2) nach DIN 53 482,
- Messung der Dielektrizitätskonstanten nach DIN 53 483,
- Aufladungsmessungen (Abb. 3) nach DIN 53 486 sowie
- Einstäubungsuntersuchungen, wobei die Ladungsverteilung vor allem hinsichtlich der Verstaubung qualitativ beurteilt werden kann.

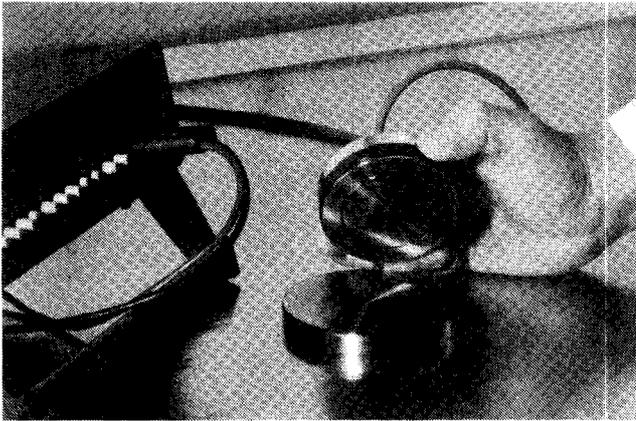


Abb. 2: Messung des Oberflächen- und Durchgangswiderstandes nach DIN 53 482

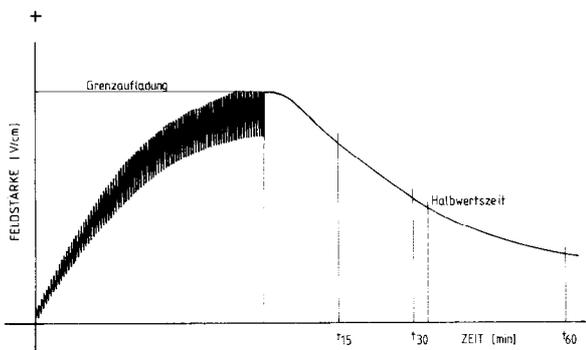


Abb. 3: Kuvverlauf der Feldstärke beim Reibversuch

In sicherheitstechnischer Hinsicht gilt ein Werkstoff als nicht mehr aufladbar, wenn sein Oberflächenwiderstand beim Normklima 23°C/50% relative Feuchte kleiner als 10^9 Ohm ist oder unter extremen Bedingungen 10^{11} Ohm nicht überschreitet. Nach Schreyer² lassen sich drei Typen von Werkstoffen bezeichnen (Abb. 4).

1. Hochaufladbare Stoffe: R_o größer 10^{14} Ohm (z.B. Polyolefine, PC, PMMA).
2. Astatische Werkstoffe: $R_o = 10^9 - 10^{14}$ Ohm (z.B. PA, ABS - Copolymere, Thermoplaste mit "antistatischen" Ausrüstungen).
3. Antistatische Werkstoffe: sind solche, die sich entsprechend der sicherheitstechnischen Grenze — R_o kleiner 10^9 Ohm — nicht mehr aufladen.

Abb. 4: Einteilung von Werkstoffen nach Oberflächenwiderständen

Was kann man nun tun, um bei vorgegebenen Werkstoffen eine elektrostatische Aufladung zu verhindern?

Möglichkeiten sind:

- Ionisation der Luft, nachdem antistatische Probleme fast ausschließlich in Luft als Umgebungsmedium auftreten,
- Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit,

— Verwendung herkömmlicher Antistatika (chemische Verbindungen, welche, in Kunststoffe dotiert, mit vorhandener Luftfeuchtigkeit dünne, leitfähige Überzüge bilden).

Die genannten Methoden sind nur bedingt anwendbar durch: nicht gewünschte Ozonbildung, begrenzte Möglichkeiten der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit sowie der Tatsache, daß Antistatika den Oberflächenwiderstand kaum unter 10^9 Ohm absenken können.

Daher existieren praktisch nur zwei Alternativen, um nichtleitende Werkstoffe, im besonderen Kunststoffe, permanent antistatisch auszurüsten:

Die »innere« Ausrüstung

Sie erfolgt durch Inkorporation leitfähigkeitserhöhender Substanzen, wie Ruß, Graphit, Metallpulver, Metallfäden, Metallsalze. Zur Erzielung homogener, niedriger Widerstandswerte ist das gegenseitige Berühren der leitfähigen Additive notwendig. Dies hat zur Folge, daß die leitfähigkeitserhöhenden Füllstoffe in relativ hohen Konzentrationen in das Matrixmaterial eingebettet werden müssen. Die Auswahl des leitfähigen Füllstoffes wird bei Kunststoffen zusätzlich durch das zu verwendende Polymere beeinflusst, insbesondere durch die Verträglichkeit von Füllstoff und Polymer. Da beispielsweise Metalle bei Polyolefinen Abbaureaktionen katalysieren, finden zur inneren leitfähigen Ausrüstung — für Oberflächenwiderstände $< 10^6$ Ohm — Leitfähigkeitsruße mit spezieller Morphologie (Abb. 5) praktische Verwendung.



Abb. 5: Mikrofoto von Ketjenblack-Leitfähigkeitsruß

Die »äußere« Ausrüstung

Sie erfolgt durch Oberflächenbehandlung. Hier sind zu nennen:

- das Aufdampfen von Metallschichten,
- das Aufbringen leitfähigkeitserhöhender Substanzen,
- das Imprägnieren von porösen Trägermaterialien (Vliese, Schaumstoffe) mit beispielsweise Graphitdispersionen, welche anschließend getrocknet werden.

Diese äußeren Ausrüstungen sind bei Kunststoffen allerdings nicht generell anwendbar bzw. bringen erhebliche Nachteile mit sich. So ist beispielsweise das metallische Bedampfen von Polyesterfolien eine in großem Umfang angewandte Technologie; metallisierte Polyesterfolien sind jedoch nicht thermisch verschweißbar. Das Bedampfen von Polyolefinfolien wiederum ist infolge der geringen Haftung zwischen Trägermaterial und Metallschicht kaum praktikierbar. Imprägnierte Trägermaterialien zeigen bei deren Verwendung oft starken Graphitabrieb und Staubeentwicklung bei der Verarbeitung und führen dadurch zu nicht erwünschten Kurzschlüssen eng nebeneinanderliegender Leiterbahnen in der Elektronik.

Aus diesen Erkenntnissen heraus haben wir uns seit einigen Jahren intensiv mit der inneren Ausrüstung von Polyolefinfolien und -folienverbunden unter Anwendung von Leitfähigkeitsrußen beschäftigt.

Grundsätzlich können Thermoplaste, die mit leitfähigen Rußen dotiert sind, nach folgenden Verfahren verarbeitet werden:

- Spritzguß,
- Profilextrusion,
- Plattenextrusion,
- Kalandrierung,
- Coextrusion und
- Folienherstellung durch
 - Blasextrusion bzw.
 - Breitschlitzdüsenextrusion.

Auf die beiden letztgenannten Verfahren wollen wir nun etwas näher eingehen. In beiden Fällen werden Produkte erzeugt, welche, je nach Additivgehalt, erhöhte Oberflächen- und Volumenleitfähigkeit besitzen und diese Eigenschaften auf Lebenszeit behalten. In Abbildung 6 ist ein typischer Zusammenhang zwischen spezifischem Durchgangswiderstand und Rußgehalt in Hochdruckpolyäthylen dargestellt.

Auffallend ist, daß sich bei Rußkonzentrationen bis etwa 13% der Widerstand kaum ändert und dann plötzlich die Leitfähigkeitswerte stark erhöht werden. Dieses Verhalten macht es für den Hersteller außerordentlich schwer, reproduzierbare Oberflächen- und Durchgangswiderstände zwischen 10^4 und 10^{12} Ohm einzustellen. Der Verlauf der Kurve ist dadurch erklärbar, daß, homogene Verteilung des Leitfähigkeitsrußes vorausgesetzt, elektrische Leitfähigkeit erst dann erreicht wird, wenn sich die Rußpartikeln berühren bzw. die Abstände so gering werden, daß Elektronenübergänge stattfinden können.

Rußspezifische Faktoren, wie:

- Teilchengröße,
- äußere und innere Oberfläche (Porosität),
- Struktur und
- Oberflächenchemie des Rußes (sauerstoffhaltige Gruppen),

spielen dabei eine wichtige Rolle. Leitfähigkeitsruße zeichnen sich durch hohe Struktur, Oberfläche und Porosität aus.

Abgesehen von den genannten rußspezifischen Faktoren, bilden das Matrixpolymere und die Verarbeitungsbedingungen weitere wichtige Parameter bei der Herstellung leitfähiger Produkte. Wird beispielsweise ein Ruß nach

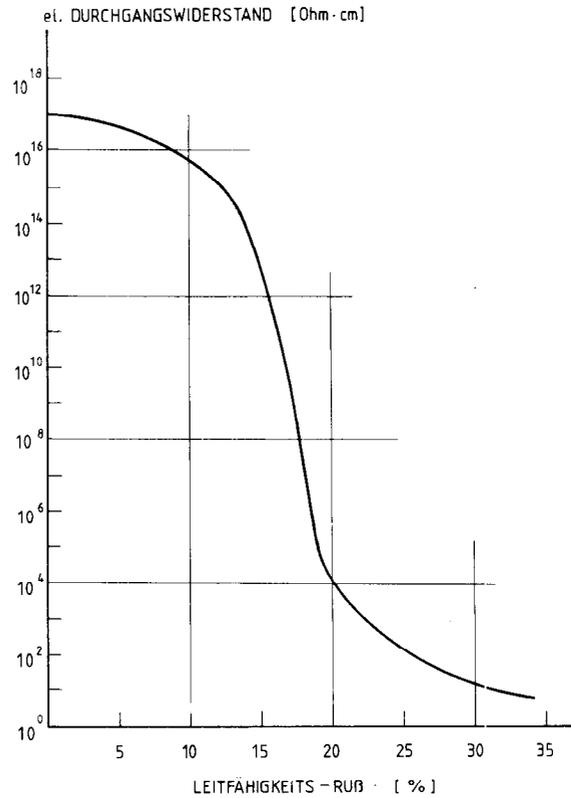


Abb. 6: Prinzipielle Abhängigkeit des elektrischen Durchgangswiderstandes vom Gehalt an Leitfähigkeitsruß in PE

demselben Verfahren in Hochdruckpolyäthylen, Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen eingearbeitet, so ist eine Abhängigkeit vom Grad der Kristallinität erkennbar: Die Leitfähigkeit der Mischung steigt (bei gleichem Rußgehalt) von LDPE über HDPE zu PP. Dasselbe gilt für den Einsatz von leitfähigem Ruß in gleiche Polymere unterschiedlicher Dichte (= unterschiedlicher Kristallinität).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Leitfähigkeit von Polyolefinfolien abhängig ist von:

- dem Matrixpolymeren,
- dem Kristallisationsgrad,
- dem Füllstoffgehalt,
- der Füllstoffstruktur,
- der Füllstoffverteilung,
- der Temperaturführung im Extruder,
- der Scherbeanspruchung im Extruder,
- den Abkühlungsbedingungen,
- der Orientierung und
- der Schichtdicke.

Um zu zeigen, daß nur ein ausgewogenes Verhältnis dieser Parameter zu befriedigenden Produkten führt, sei ein Beispiel aus den oben genannten Parameter herausgegriffen:

Es wird angestrebt, für eine möglichst homogene Verteilung des Rußes im Polymeren zu sorgen, um damit den Füllstoffgehalt zu senken und die Eigenschaften des Matrixpolymeren nicht zu sehr zu verändern. Diese Forderung kann durch Anwendung hoher Schneckenrehzahlen und Verweilzeiten erfüllt werden. Gleichzeitig wird jedoch beobachtet, daß die oben gezeigte kettenförmige Agglomeratstruktur des Rußes zunehmend zerstört wird. Das Ergebnis ist zwar eine homogene Verteilung des Rußes im Produkt, jedoch auch eine Abnahme der Leitfähigkeitswerte. Nur eine genaue Abstimmung von Dispergierung und Erhaltung der Rußstruktur führt daher zu befriedigenden Ergebnissen. Die Aufgabe der Entwick-

lung ist es — und diese Aufgabe kann nur der Hersteller an seinen Maschinen durchführen —, die oben genannten Parameter zu erarbeiten und miteinander zu koordinieren.

Aufgrund der bisher erkannten Zielgebiete wurde folgende Produktpalette erarbeitet:

- * Elektrisch leitfähige Polyolefinschlauchfolien
Stärke: 20—200 μm
Breite: 12 — 120 cm
Oberflächenwiderstand: variierbar von 10^3 — 10^8 Ohm
Reißkraft: 20—35 N/cm (je nach Dicke)
Reißdehnung: 200—400% (je nach Dicke)
- * Monoaxial verstreckte, elektrisch leitfähige Bandfolien
- * Elektrisch leitfähige Folienverbunde, wobei auf bestimmte Trägermaterialien, wie z.B. Polyolefingewebe, PP-Vlies, Schaumstoff, Noppenfolie oder Papier, elektrisch leitfähige Beschichtungsmassen aufextrudiert werden und somit Eigenschaften der genannten Trägermaterialien mit der elektrischen Leitfähigkeit kombiniert werden.

Abschließend möchten wir Ihnen noch einige Anwendungsgebiete für leitfähige Folien und Folienverbunde nennen. Da es sich bei dieser Entwicklung um echte Spezialprodukte handelt, welche zum Teil Marktneuheiten darstellen, erfordert jede Zielgruppe eigene Problemlösungen, was einen erheblichen anwendungstechnischen Aufwand bedeutet.

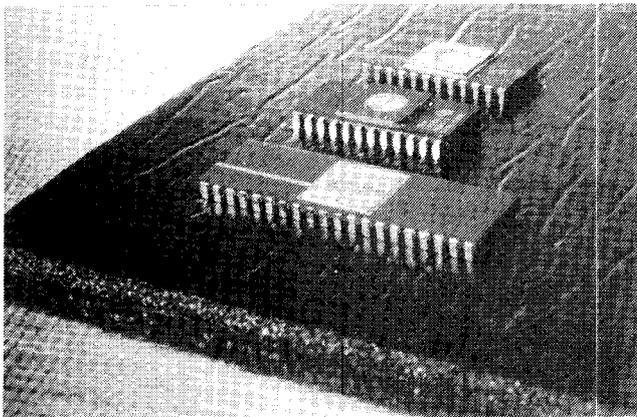


Abb. 7: Elektrisch leitfähig beschichteter Schaumstoff zum Lagern integrierter Schaltkreise

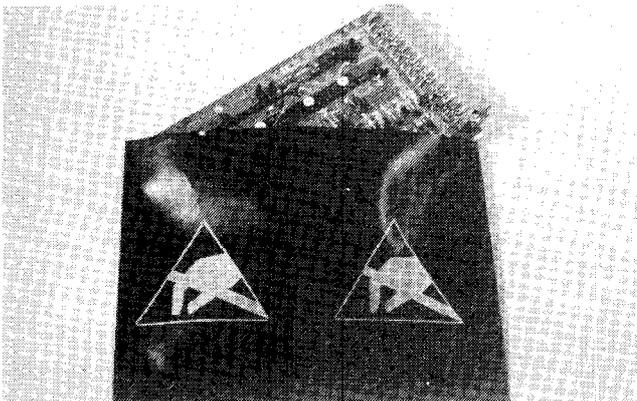


Abb. 8: Leitfähige Folienbeutel zur Verpackung bestückter Printplatten

Die Produkte haben in den Bereichen der
— Elektronikindustrie (Abb. 7, 8, 9) und
— Kabelindustrie (Abb. 10 u. 11)

bereits Eingang gefunden.

Ein reges Interesse zeigen die Zielgruppen:

- Verpackung von Sprengmitteln für den Tagbergbau,
- Verpackung von Chemikalien und Additiven,

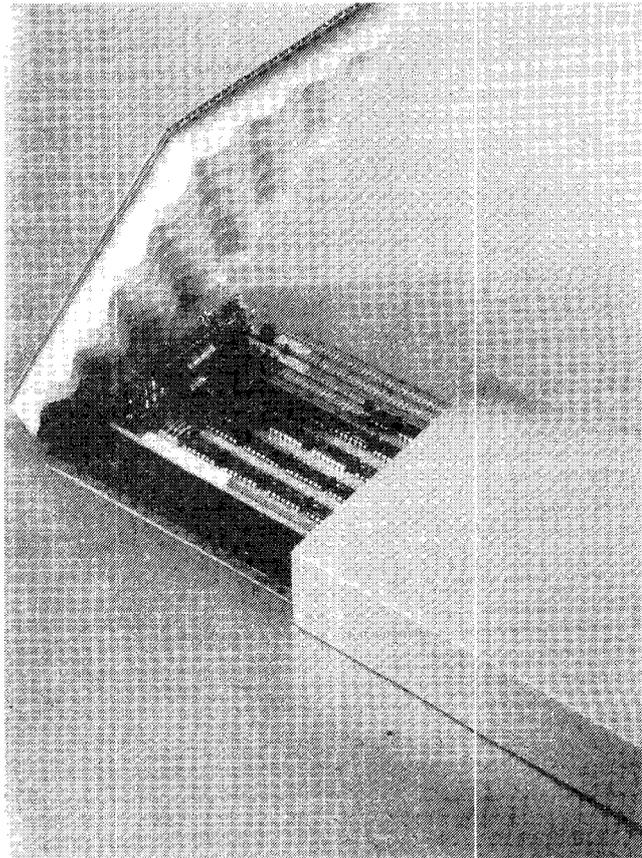


Abb. 9: Gegen Stoß und statische Aufladung gesicherte Schiebeshachtel

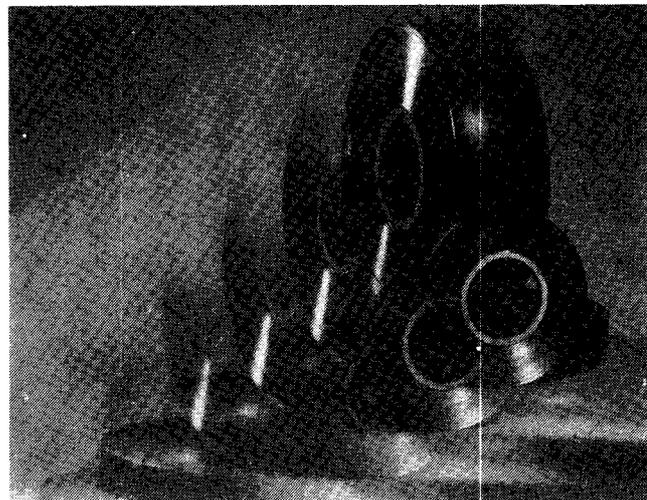


Abb.10: Monoaxial verstreckte, elektrisch leitfähige Kabelummantelungsbänder

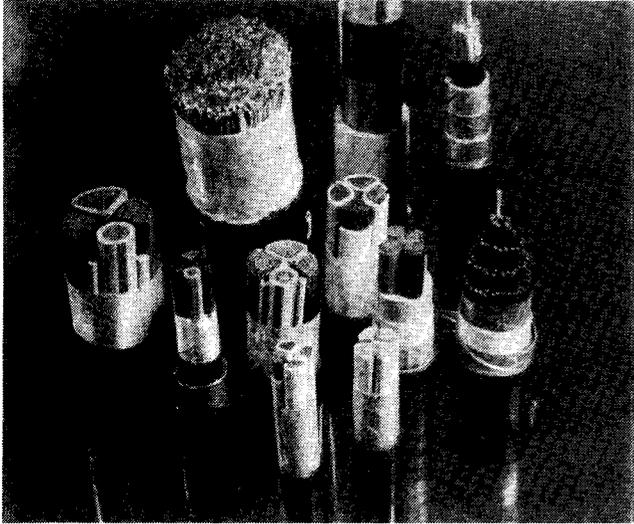


Abb.11: Kabelkonstruktionen, in denen leitfähige Wickelbänder zum Potentialausgleich eingesetzt werden

- Bergbau (Untertagebergbau), Möglichkeiten zur Herstellung von Belüftungsschächten,
- Filmindustrie: leitfähige Verpackungen von Röntgenfilmen,
- Mineralölwirtschaft: Tankwagen- und Kesselauskleidungen,
- Sicherheitswesen allgemein: Arbeitsschutzbekleidungen,
- Wehrtechnik,
- Schallplatteninnenhüllen (Abb. 12).

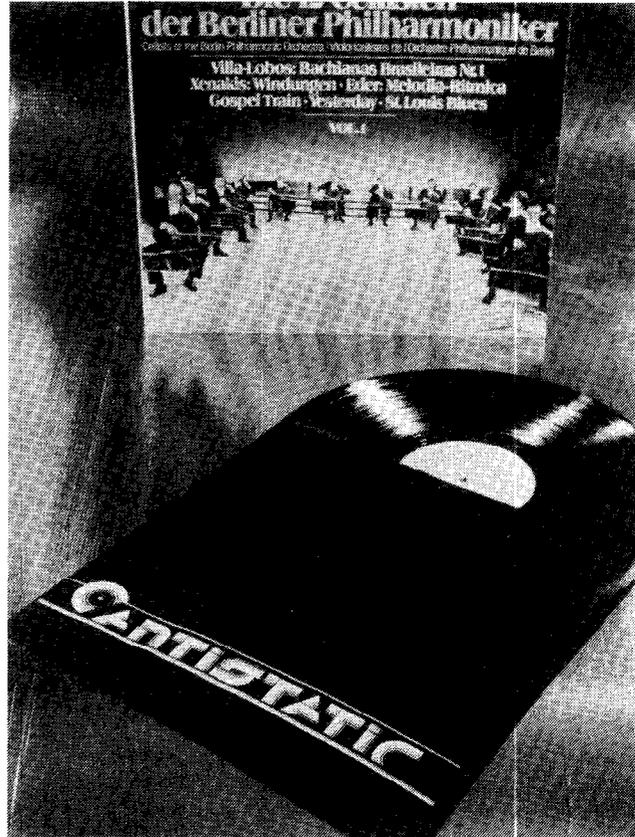


Abb.12: Elektrisch leitfähige Schallplatteninnenhüllen zur Verhinderung von Aufladung und Staubanziehung

Literatur

- 1) Coehn, A.; Handbuch der Physik, Bd. 13, S 332, von Geiger und Scheel, Berlin, Springer-V., 1928
- 2) Schreyer, G.: Konstruieren mit Kunststoffen, Teil 1, S. 782, Carl Hanser-V., München, 1972

Untersuchung der Cellulose/LiCl/Dimethylacetamid und Cellulose/LiCl/N-Methyl-2-Pyrrolidinon-Lösungen durch ^{13}C NMR-Spektroskopie

Dr. Adel El-Kafrawy, ITT Rayonier Inc., Eastern Research, N.J. 07981, U.S.A.

Cellulose/Lithium Chlorid/Dimethylacetamid (DMAc) und Cellulose/Lithium Chlorid/N-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP)-Lösungen wurden mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie untersucht. Man erhielt für beide Lösungen gut aufgelöste Spektren, die zeigten, daß in diesen Systemen Cellulose in Form von nichtderivatisierter Cellulose vorhanden ist. Die Veränderung in den ^{13}C chemischen Verschiebungen von DMAc und NMP in Gegenwart von LiCl und LiBr wurde mit jener verschiedener Systeme aus Salz-aprotischem Lösungsmittel verglichen, und die Ergebnisse deuten auf das Vorhandensein eines Cellulose-LiCl-DMAc (oder NMP)-Komplexes hin, in dem das Lithiumkation stark an den Amid-Carbonyl-Sauerstoff gebunden ist und das Chloridanion an der Dissoziation der Cellulose-Wasserstoff-Bindungen beteiligt ist. Spinn-Gitter-Relaxationszeiten (T_1) der ^{13}C Kohlenstoffe der Lösungsmittelmoleküle DMAc und NMP zeigen eine starke Abnahme der T_1 für alle Lösungsmittelkohlenstoffe bei Zusatz von LiCl. Eine weitere Abnahme der T_1 wird beobachtet, wenn man Cellulose in LiCl/NMP-Systeme einführt — nicht aber in LiCl/DMAc-Systeme. Diese Beobachtungen sind auf die langsamere Molekularbewegungen von DMAc und NMP in Gegenwart von LiCl und, im Fall von NMP, in Gegenwart von Cellulose zurückzuführen.

The cellulose/lithium chloride/dimethylacetamide (DMAc) and cellulose/lithium chloride/N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) solutions were investigated by ^{13}C NMR spectroscopy. Well resolved spectra were obtained for both solutions and indicated that cellulose was present in these systems in the form of undervatized cellulose. The change in ^{13}C chemical shifts of DMAc and NMP in the presence of LiCl and LiBr was compared with that of several salt/aprotic solvents and the results point to the existence of a cellulose-LiCl-DMAc (or NMP) complex in which the lithium cation is strongly bound to the amide carbonyl oxygen and the chloride anion involved in the dissociation of the cellulose hydrogen bonds. Spin-lattice relaxation times (T_1) of the ^{13}C carbons of the solvent molecules, DMAc and NMP, show a large decrease in T_1 for all solvent carbons upon addition of LiCl. Further decrease in T_1 is observed when cellulose is introduced to the LiCl/NMP but not to the LiCl/DMAc systems. These observations are attributed to slower molecular motions of DMAc and NMP in the presence of LiCl, and, in the case of NMP, in the presence of cellulose.

Einleitung

In den letzten zehn Jahren hat die Entwicklung organischer Lösungsmittelsysteme für Cellulose erhöhtes Interesse gefunden. Dieses Interesse ist nicht nur akademisch, sondern hat auch im wesentlichen kommerzielle Möglichkeiten: eine davon ist die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Viskosefasern. Bisher werden Viskosefasern fast ausschließlich nach dem herkömmlichen Viskoseverfahren erzeugt. Auf Grund des zunehmenden wirtschaftlichen Druckes und der Umweltschutzmaßnahmen für dieses Verfahren sucht man alternative Verfahren zur Herstellung von Faserzellstoff. Kürzlich sind Berichte über Celluloselösungsmittelsysteme veröffentlicht worden^{1, 2}, welche die verschiedenen be-

kannten Methoden zur Auflösung von Cellulose zusammenfassen.

In letzter Zeit wurden zwei neue Lösungsmittelsysteme für Cellulose in unserem Labor entdeckt, nämlich LiCl in Dimethylacetamid (DMAc) und LiCl in N-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP)³. Es wurde festgestellt, daß Celluloselösungen hoher Konzentrationen bis zu 16% Cellulose durch die Auflösung von aktiviertem Cellulosezellstoff in diesen Lösungsmittelsystemen hergestellt werden können. Es wurde auch beobachtet, daß die rekonstituierte, nicht abgebaute Cellulose bei Koagulation dieser Lösungen in verschiedenen Nichtlösungsmitteln rückgewonnen werden kann. Außerdem zeigten Untersuchungen an einer großen Anzahl von Systemen aus Salz-aprotischem Lösungsmittel, daß LiCl/DMAc und LiCl/NMP einzigartige Lösungsmittelsysteme für Cellulose sind.

Der Lösungsmechanismus der Cellulose in diesen Lösungsmittelsystemen wird noch nicht verstanden, und die vorliegende Untersuchung ist ein Versuch, die Natur der Cellulose in Lösung zu beleuchten und die Rolle des Systems Salz-aprotisches Lösungsmittel im Auflösungsprozeß durch die ^{13}C NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Versuche

Materialien

Ein vorhydrolysiertes gebleichter Kraftzellstoff (ITT Rayonier Cordenier —J—LV) mit einem D.P. von 500 wurde Abbe-geschritten zu einer feinpulverisierten Form und dann zur Herstellung der Celluloselösungen eingesetzt.

Die aprotischen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), N-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP), N, N-Dimethylpropionamid (DMPA) und Tetramethylharnstoff (TMU) wurden von der Firma Aldrich geliefert. Wasserfreies Lithiumchlorid lieferte die Lithium Corporation of America, Gastonia, N.C.

^{13}C NMR-Analyse

Die ^{13}C NMR-Spektren der Lösungen von Cellulose/LiCl/DMAc und der Cellulose/LiCl/NMP (6,0/8,5/85,5) sowie die von Salz-aprotischem Lösungsmittel wurden auf einem JEOL FX-90Q (90 MHz) FT-NMR-Spektrometer pulsierend aufgenommen, welches mit einer Frequenz von 22,5 MHz arbeitet. Die Spektralbreite betrug 5000 Hz mit 8K realen Datenpunkten in den transformierten Spektren.

Die beobachteten Spektren für die Celluloselösungen in den LiCl/DMAc- und LiCl/NMP-Systemen erhielt man nach 27 569 und 25 000 Akkumulationen, jedes nach einem Erregungsimpuls, der einem »Flip-Winkel« von 60° entsprach. Die Temperatur der Probe betrug 65°C und 110°C. Die chemischen Verschiebungen wurden, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS), bestimmt.

Die Spinn-Gitter-Relaxationszeiten (T_1) der ^{13}C Kohlenstoffe wurden mit demselben Spektrometer erhalten: unter Einsatz der automatischen Multiplen-Inversion-Erholsequenz (180°—t—90°) mit mindestens 5-t-Werten und einem geschätzten Fehler von $\pm 10\%$. Die Viskositätsmessungen wurden bei 23°C mit einem Brookfield-Viskosimeter durchgeführt.

Lösungsmittelbereitung

Die Lösungen Salz-aprotischer Lösungsmittel wurden aus einer entsprechenden Menge von wasserfreiem Salz und Lösungsmittel hergestellt. Der Molenbruch dieser Lösungen betrug 0,2. — Die Cellulose/LiCl/DMAc- und Cellulose/LiCl/NMP-Lösungen wurden, wie bereits beschrieben³, erhalten.

Ergebnisse und Besprechung

Die Systeme LiCl/DMAc und LiCl/NMP erwiesen sich als ausgezeichnete Lösungsmittel für Cellulosezellstoff mit

den verschiedensten Polymerisationsgraden. Auch Baumwollinters bildeten gute Lösungen in LiCl/DMAc. Verschiedene Ergebnisse bezüglich des Auflösungsmechanismus der Cellulose erforderten Überlegungen, wie etwa über die chemische Zusammensetzung der Cellulose in Lösung oder die Einmaligkeit dieser Salz-polaren, aprotischen Flüssigkeiten als Lösungsmittelsysteme für Cellulose, und ein Verständnis der Molekulardynamik der Cellulose in diesen zwei Lösungsmittelsystemen.

Zur Bestätigung der chemischen Zusammensetzung der Cellulose in Lösung erhielt man die ¹³C NMR-Spektren der Cellulose/LiCl/DMAc — 6/8,5/85,5 — (Abb. 1) und der Cellulose/LiCl/NMP (Abb. 2)-Lösungen. Das ¹³C NMR-Spektrum der Cellulose in der LiCl/DMAc-Lösung (Abb. 1) zeigte sechs deutliche Signale, die den sechs Kohlenstoffatomen der wiederkehrenden Einheiten der Anhydroglucose in der Cellulosepolymerkette entsprechen. Der anomere C-1 Kohlenstoff, von dem man erwartete, daß er das am wenigsten abgeschirmte Kohlenstoffatom sein würde, erschien bei 103,10 ppm, während der stärker abgeschirmte C-4 Kohlenstoff ein Signal bei 79,10 ppm zeigte.

Der einzige primäre Kohlenstoff in der Anhydroglucose, C-6, von dem man erwartete, daß er der am meisten abgeschirmte Kohlenstoff sein würde, erschien bei 60,52 ppm. Die restlichen drei Signale bei 74,28, 75,09 und 75,96 ppm waren nicht so gut aufgelöst und wurden den C-2, C-3 und

C-5 zugeschrieben, wenn auch nicht unbedingt in dieser Reihenfolge.

Ähnlich zeigte das ¹³C NMR-Spektrum der Cellulose in LiCl/NMP-Lösung (Abb. 2) Signale bei 103,16 ppm (C-1), bei 79,21 ppm (C-4), bei 76,23 ppm (C-5, C-3), bei 74,38 ppm (C-2) und bei 60,73 ppm (C-6).

Diese Zuordnungen entsprechen den ¹³C-chemischen Verschiebungen der Cellulose in verschiedenen Lösungsmittelsystemen, wie von Gagnaire, Mancier und Vincendon⁴ berichtet wurde und wie es in der Abbildung 3 dargestellt ist.

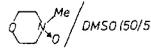
SOLVENT SYSTEM:	C-1	C-4	C-5	C-3	C-2	C-6
DMSO (OLIGOMERS)						
NaOH (20°C)						
MeNH ₂ /DMSO(15/85, 20°C)						
 /DMSO(50/50)						
N ₂ H ₄ /DMSO(90/10)						
LiCl/DMAc(1/10)						
LiCl/NMP(1/10)						
	100	90	80	70		60

Abb. 3: ¹³C chemische Verschiebungen der Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln (ppm)

Die Spektren der Cellulose in LiCl/DMAc oder LiCl/NMP zeigten keine zusätzlichen Signale durch die Gegenwart eines Cellulosederivates. Die Tatsache, daß die 6 Signale, die von den Cellulosekohlenstoffen hervorgerufen worden waren, bei den erwarteten chemischen Verschiebungen der nichtderivatisierten Cellulose aufschienen, zeigte, daß die LiCl/DMAc- und LiCl/NMP-Systeme wirkliche Lösungsmittel für Cellulose waren und daß sie keine chemischen Verbindungen mit den Cellulosemolekülen eingingen. Diesbezüglich unterschieden sich diese Lösungsmittelsysteme von den Paraformaldehyd/DMSO- oder den N₂O₄/DMF-Lösungsmittelsystemen, in welchen sich ein nicht-stabiles Cellulosederivat bildete, aber sie waren ähnlich den N-Methylmorpholin-N-Oxid/DMSO-, CH₃NH₂/DMSO- und den Hydrazin-Lösungsmittelsystemen, wo nur eine physikalische Auflösung stattfand⁴.

Die Einmaligkeit des LiCl in DMAc oder NMP als Lösungsmittelsysteme für Cellulosezellstoff ist auffallend. Eine Vielzahl anderer Salze, die in den verschiedenen polaren, aprotischen, organischen Lösungsmitteln aufgelöst wurden, wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht, aber keines konnte Cellulose auflösen.

Um gemeinsame Merkmale zwischen den Lösungsmittelsystemen LiCl/DMAc und LiCl/NMP einerseits und Systemen, bestehend aus LiCl mit anderen N, N-disubstituierten Amidlösungsmitteln, andererseits festzustellen, wurde die Auswirkung des beigefügten Salzes auf die ¹³C NMR chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Lösungsmittels untersucht.

Die Rolle des Anions bei der Auflösung von Cellulose in Lithiumsalzen in Amidlösungsmitteln wurde durch die Größe der Veränderung der ¹³C chemischen Verschiebung der Amidkohlenstoffe in Gegenwart von LiBr untersucht. Die Tabelle 1 zeigt die ¹³C chemischen Verschiebungswerte von LiCl- und LiBr-Lösungen in ausgewählten N, N-disubstituierten Amidlösungsmitteln.

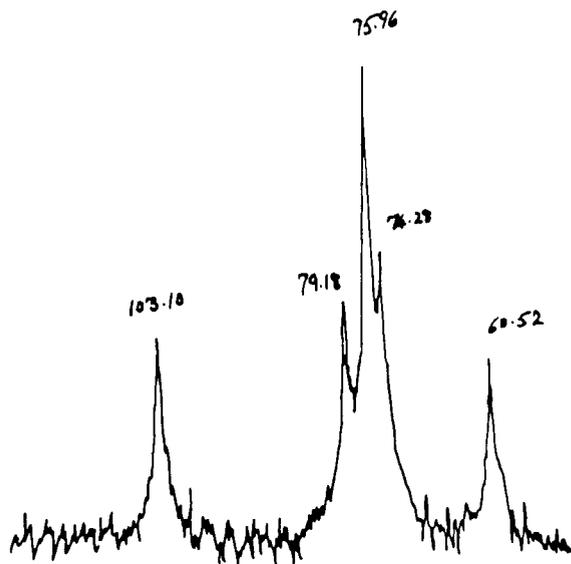


Abb. 1: ¹³C NMR-Spektrum der Cellulose in einer LiCl/DMAc-Lösung

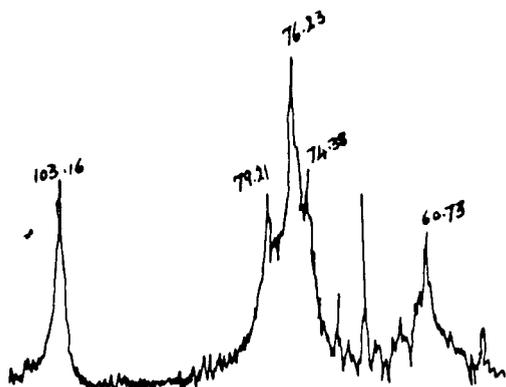


Abb. 2: ¹³C NMR-Spektrum der Cellulose in einer LiCl/NMP-Lösung

Tabelle 1: Auswirkung des eingesetzten Lithiumsalzes auf die ¹³C NMR chemischen Verschiebungen von ausgewählten N,N-disubstituierten Amiden (30°C)^a.

-Amid	unvermischt	LiCl	LiBr
C-1	168.93	170.61 (-1.68)	172.02 (-3.09)
C-2	36.73	37.60 (-0.87)	38.79 (-2.06)
C-3	33.65	34.40 (-0.75)	35.38 (-1.73)
C-4	20.53	21.02 (-0.49)	22.16 (-1.63)
C-1	173.32	174.78 (-1.46)	176.14 (-2.82)
C-2	48.44	48.87 (-0.43)	50.01 (-1.57)
C-3	29.96	30.23 (-0.27)	31.32 (-1.36)
C-4	28.39	28.88 (-0.49)	30.07 (-1.68)
C-5	17.28	17.18 (-0.10)	18.04 (-0.76)
C-1	162.76	163.90 (-1.14)	n. d. ^b
C-2	36.03	36.63 (-0.60)	n. d. ^b
C-3	30.94	31.32 (-0.38)	n. d. ^b
C-1	172.83	173.97 (-1.14)	174.52 (-1.69)
C-2	36.84	37.44 (-0.60)	37.98 (-1.14)
C-3	34.95	35.27 (-0.32)	35.65 (-0.70)
C-4	26.44	26.60 (-0.16)	26.82 (-0.38)
C-5	9.54	9.59 (-0.05)	9.59 (-0.05)
C-1	165.08	165.30 (-0.22)	165.41 (-0.33)
C-2	38.47	38.63 (-0.16)	39.06 (-0.59)

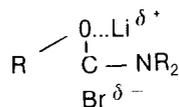
a) Die Konzentration aller Lösungen; 0,2 Mol-Fraktion
 b) Wurde aufgrund geringer Möglichkeiten nicht bestimmt

Die Wahl dieser potentiellen Cellulose-Lösungsmittelsysteme beruhte auf der Ähnlichkeit der chemischen und elektronischen Strukturen der aprotischen Lösungsmittel mit DMAc und NMP. Die Ergebnisse zeigen Abwärtsverschiebungen (entscheidend) für alle Kohlenstoffatome der Amide bei Zusatz von Salzen, wobei die Carbonylkohlenstoffe die größte Veränderung zeigten. Diese Beobachtungen stimmen mit der Ansicht überein, daß Metallkationen direkt mit dem Carbonylsauerstoff des Amids reagieren, was eine allgemeine Abnahme der Elektronendichte des gesamten Amidmoleküls, besonders an den Carbonylkohlenstoffen und in geringerem Ausmaß an jedem der anderen Kohlenstoffatome verursacht. Ähnliche Ergebnisse wurden von Rao und Mitarbeitern⁵ berichtet, in welchen die Größe der ¹³C chemischen Verschiebungen der Amidkohlenstoffe sich als abhängig vom ionischen Potential der Alkali- und Erdalkalitionen zeigte⁶. Die Werte in Tabelle 1 zeigten auch, daß größere Abwärtsverschiebungen der ¹³C chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffe bei DMAc (-1,68 ppm) und NMP (-1,46 ppm) auftreten im Vergleich zu jenen von DMF (-1,14 ppm), DMPA (-1,14 ppm) und TMU (-0,22 ppm).

Die gleiche Tendenz in der Veränderung der ¹³C chemischen Verschiebungen der Amid-Lösungsmitteln wurde bei Zusatz von LiBr beobachtet; die Größe der Veränderungen war jedoch wesentlich höher als im Fall von LiCl. Die beobachtete Tendenz war DMAc (-3,09 ppm) = NMP (-2,82 ppm) — DMPA (-1,69 ppm) — TMU (-0,33 ppm).

Die oben angeführten Ergebnisse führen zum Schluß, daß die Polarisierung des Carbonylkohlenstoffes des Amid-Lösungsmittels beim Zusatz von LiCl oder LiBr in DMAc und NMP am größten ist, verglichen mit jener der anderen Amide. Es ist auch offensichtlich, daß das Anion eine wesentliche Rolle in der Reaktion zwischen Salz und Amid spielt. Der größere Abschirmungseffekt des Bromid-Anions gegenüber dem Chlorid-Anion stimmt mit der Tatsache überein, daß Bromid ein stärkeres Nucleophil ist als das Chlorid und daher die Polarisierbarkeit der Kar-

bonylgruppe durch nucleophilen Angriff und Bildung des Komplexes



verbessern könnte.

Hier wird das Bromid fester an das Amid-Lösungsmittel gebunden als im Fall des Chlorids. Folglich bleibt letzteres relativ frei und stark basisch und ist daher imstande, die starken Cellulosewasserstoffbindungen durch eine Protonabtrennung von den Cellulosemolekülen zu überwinden, was die Löslichkeit der Cellulose verursachte. Die Abbildung 4 zeigt einen möglichen Übergangszustand für ein Cellulose/LiCl/DMAc-Lösungssystem.

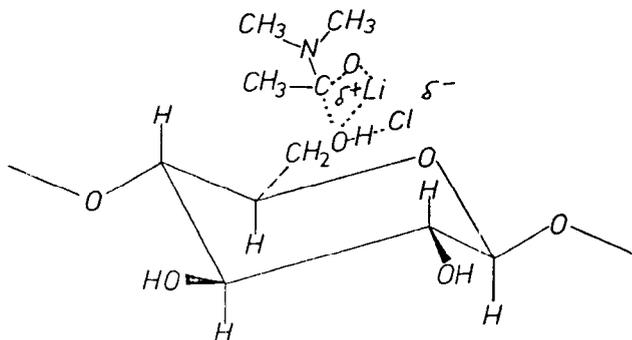


Abb. 4: Übergangszustand für die Cellulose/LiCl/DMAc-Lösung

Dieses Modell der Reaktion zwischen Cellulose, LiCl und DMAc (oder NMP) stimmt mit jenem überein, das von Hanley, Helminick und Benner⁷ in ihren Leitfähigkeits- und Viskositätsuntersuchungen von Poly(5,5'-Bibenzimidazol-2,2'-Diyl-1,3-Phenylen) in LiCl/DMAc-Lösungen vorgeschlagen wurde.

Die Messungen der ¹³C Spin-Gitter-Relaxationszeit (T₁) können auch zum Verständnis der Reaktion zwischen verschiedenen Komponenten in einer Lösung von Cellulose in LiCl/DMAc oder LiCl/NMP beitragen⁸⁻¹⁰.

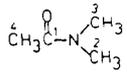
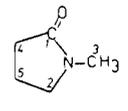
Die Spin-Gitter-Relaxation umfaßt einen Energieaustausch zwischen dem Kern-Spin-System und der Umgebung (Gitter), die als Wärmefalle für die vom Kern durch Bestrahlung absorbierte Energie fungiert. Von den vier allgemein akzeptierten Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen ist der Dipol-Dipol (DD)-Mechanismus für die meisten interessanten Moleküle der wichtigste. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der Dipol-Dipol-Relaxation für einen ¹³C-H_n-Kohlenstoff erhält man, wie folgt:

$$1/T_{1,DD} = n_H (\hbar)^2 \gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 (r_{CH})^{-6} T_C$$

Wobei n_H die Anzahl der direkt an den ¹³C Kohlenstoff gebundenen Protone bedeutet, ħ die Planck's-Konstante, dividiert durch 2π ist, γ_{H1} und γ_C die magnetogyrischen Konstanten für den H- und ¹³C-Kern darstellen, r der C—H-Kernabstand oder die durchschnittliche Zeit ist, die ein Molekül braucht, um durch einen Winkel eines Radianten zu rotieren.

Die Tabelle 2 zeigt die ¹³C-Daten für die Kohlenstoffatome von DMAc und NMP in Gegenwart von LiCl und auch von LiCl/Cellulose. Erstens sind die T₁-Werte der Carbonylkohlenstoffe im Verhältnis zu den Kohlenstoffen in den Methylgruppen von DMAc und NMP in jeder Umgebung lang. Das ist zu erwarten bei Kohlenstoffen, die

Tabelle 2: ^{13}C Spin-Gitter-Relaxationszeiten/s von DMAc und NMP unter verschiedenen Bedingungen (30°C)

Probe: ^{13}C						Viskosität (cP)						Viskosität (cP)
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₁		C ₂	C ₃	C ₄	C ₅		
Reines Lösungsmittel	39.2	16.09	16.84	12.91	0.9	37.4	4.90	4.95	10.14	5.52	1.65	
Gesättigtes LiCl-Lösungsmittel	14.02	3.79	3.91	3.83	35	7.32	0.51	0.50	2.08	0.67	48	
Cellulose-LiCl-Lösungsmittel (6/8,5/85,5)	14.9	3.8	3.8	4.1	6X10 ⁴	4.27	0.25	0.31	1.16	0.32	~1X10 ⁵	
Cellulose-LiCl-Lösungsmittel (11,2/9,3/79,5)	17.3	3.57	5.17	2.11	~7X10 ⁵	-	-	-	-	-	-	

keine Protonen tragen. Zweitens erfahren die ^{13}C T₁-Werte der DMAc-Kohlenstoffe bei Sättigung von DMAc oder NMP mit wasserfreiem LiCl eine wesentliche Abnahme von 64% (C-1), 71% (C-4), 76% (C-2) bis 77% (C-3) und jene der NMP-Kohlenstoffe zeigen eine Abnahme von 80% (C-1), 80% (C-4), 88% (C-5), 90% (C-2) und 90% (C-3). Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit jenen von Stilbs, Forsen und Hartman¹¹, bei welchen Abnahmen von T₁ in der Größenordnung von 70–80% bei einer Protonierung von DMAc in CDCl₃-Lösung beobachtet wurden. Die Abnahmen von T₁ sind direkt auf langsamere Molekularbewegungen des DMAc und NMP bei Zusatz von LiCl zurückzuführen.

Bei Zusatz von Cellulose zu dem gesättigten LiCl/DMAc-Lösungsmittelsystem zur Bildung einer 6/8,5/85,5 Lösung bleiben die ^{13}C T₁-Werte aller DMAc-Kohlenstoffe unverändert. Im Fall der konzentrierteren Cellulose/LiCl/DMAc-Lösung (11,2/9,3/79,5) ändern sich die T₁-Werte von DMAc sowohl in der Größe als auch in der Richtung im Vergleich zu den T₁-Werten von DMAc in 6% Celluloselösungen C-1 (+ 16%), C-2 (–5%), C-3 (+ 37%) und C-4 (–49%), siehe Tabelle 2.

Die Auswirkungen des Zusatzes von Cellulose zu einer gesättigten LiCl/NMP-Lösung auf die ^{13}C T₁-Werte der NMP-Kohlenstoffe ist anders als im Fall von Cellulose/LiCl/DMAc-Lösungen. In NMP nehmen die ^{13}C T₁-Werte aller Lösungsmittelkohlenstoffe, wie folgt, ab: C-1 (–42%), C-2 (–51%), C-3 (–38%), C-4 (–44%), C-5 (–52%). Keine Werte erhielt man von einer 11%igen Cellulose/LiCl/NMP-Lösung auf Grund von Schwierigkeiten bei der Lösungsbereitung.

Der Unterschied in den Tendenzen der ^{13}C T₁-Werte von DMAc und NMP, in beiden Systemen Cellulose/LiCl-aprotische Lösungsmittel, kann auf Unterschiede in den elektronischen und strukturellen Eigenschaften der zwei aprotischen, polaren Lösungsmittel zurückgeführt werden, was wiederum zu verschiedenen Konformationen des Cellulose/LiCl-aprotischen Lösungsmittelkomplexes führt. Es wurde gefolgert, daß im LiCl/DMAc-Lösungssystem das LiCl stark an die DMAc-Moleküle gebunden ist, stärker als im Fall von NMP, was durch die größere Veränderung bei den ^{13}C chemischen Verschiebungen bewiesen wird (Tabelle 1). Es kann daher weiter gefolgert werden, daß durch die Einführung von Cellulose in ein Lösungsmittelsystem, jenes System, welches weniger stark assoziiert ist, nämlich das LiCl/NMP, die größere

Veränderung in den Molekularbewegungen zeigen wird, um die Cellulosemoleküle unterzubringen.

Diese molekulare Neuordnung führt zu weiteren Bewegungseinschränkungen für NMP, was die Abnahme der ^{13}C T₁-Werte verursacht hat.

Die praktische Unveränderlichkeit der ^{13}C T₁-Werte von DMAc gegenüber der Gegenwart von 6% oder 11% Cellulose in der LiCl/DMAc-Lösung kann man sich vorstellen durch das Vorhandensein einer stabilen und starken Reaktion zwischen LiCl und DMAc, welche die Molekularbewegungen des DMAc einschränkt und welche sich beim Zusatz von Cellulose nicht verändert.

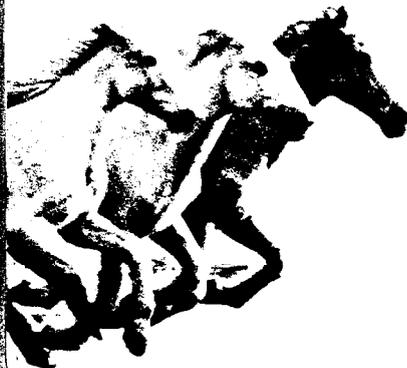
Literatur:

- 1) Turbak, A.F., R.B. Hammer, R.E. Davies, H.L. Hergert; Chem. Tech., 51 (1980)
- 2) Hudson, S.M., J.A. Cuculo; J. Macromol. Sci. — Rev. Macromol. Chem., C18 (1), 1–82 (1982)
- 3) Turbak, A.F., A. El-Kafrawy, F.W. Snyder, A.B. Auerbach; Ger. Offen. 3,027.033 (1981)
- 4) Gagnaire, D., D. Mancier, M. Vincendon; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 13 (1980)
- 5) Rao, C.P., P. Balaram, C.N.R. Rao, J.C.S. Faraday, I, 76, 1008 (1980)
- 6) Rodenfarb, J., T.D. Baugh; J. Solution Chem., 7, 457 (1978)
- 7) Hanley, T.R., T.E. Helminiak, C.L. Benner; J. Appl. Polym. Sci., 22, 2965 (1978)
- 8) Lyerla Jr., J.R., G.C. Levy; Topics in Carbon-13 NMR Spectrosc., 1, 79 (1974)
- 9) Wehrli, F.W., T. Wirthlin; »Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra«, Heyden and Son, New York, 1980
- 10) Wehrli, F.W.; Topics in Carbon-13 NMR Spectrosc., 2, 343 (1976)
- 11) Stilbs, P., S. Forsen, J.S. Hartman; J. Chem. Soc. PerkinII, 556 (1977)

INSERENTENVERZEICHNIS

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H., A-4860 Lenzing	36
Chemiefaser Lenzing AG, A-4860 Lenzing	
Lenzing viscose FR	6
Lenzing Modal	19
Beihefter: <i>lenzingplastic maschinen</i>	37/38
Mobil Oil Austria AG, A-1015 Wien	48
Semperit AG, A-1041 Wien	18
Stockhausen & Cie., Chemische Fabrik, D-4150 Krefeld	11

Sicherheit



Die überlegene Schmierfähigkeit von Mobil 1
beweist sich vor allem im Winter.
Bei Tiefsttemperaturen.

Volle Schmierung vom ersten Augenblick an.
Der Motor wird geschont –
und Ihre Brieftasche.

Das kann das vollsynthetische Mobil 1.
Denn Mobil 1 besteht durch und durch
aus idealen Molekülen.

Mobil 
Der Leichtlaufschmierstoff.