

# Alkali- und Waschbehandlungen an synthetischen Fasern

VON DER EIDGENÖSSISCHEN  
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**EBERHART DYHRENFURTH**

Dipl. Ing.-Chem. ETH, von Wassen (Uri)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

Leer - Vide - Empty

Meinen verehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. A. ENGELER

(Direktor der Hauptabteilung C der Eidg. Materialprüfungs-  
und Versuchsanstalt, St.Gallen)

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF

(Eidg. Technische Hochschule, Zürich)

und

Herrn Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

(Direktor der Hauptabteilung B der Eidg. Materialprüfungs-  
und Versuchsanstalt, Zürich)

danke ich herzlich für das rege Interesse, das sie der vor-  
liegenden Arbeit entgegenbrachten. Diese wurde an der  
Hauptabteilung C der Eidg. Materialprüfungs- und Ver-  
suchsanstalt in St.Gallen ausgeführt.

---

Weiter möchte ich an dieser Stelle für Beiträge aus den Dota-  
tionen der Schweiz. Seifenkonvention und des Chemiesyn-  
dikats meinen besten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

# INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung . . . . .	7
I. Allgemeiner Teil . . . . .	7
1. Die Chemie der vollsynthetischen Fasern . . . . .	7
a) Orlon . . . . .	8
b) Acrilan . . . . .	8
c) Dynel und Vinyon N . . . . .	8
d) Terylene . . . . .	8
e) Polyamid . . . . .	8
2. Versuchsmaterial . . . . .	9
3. Untersuchungsmethoden . . . . .	9
a) Mechanische . . . . .	10
b) Chemische und physikalisch-chemische . . . . .	11
II. Experimenteller Teil . . . . .	11
1. Behandlung der Gewebe . . . . .	11
a) Waschversuche . . . . .	11
b) Alkalieinwirkung . . . . .	12
c) Perborateinwirkung . . . . .	12
d) Säureeinwirkung . . . . .	14
2. Bestimmung der Gewebebeschädigung . . . . .	15
a) Reißversuche . . . . .	15
b) Viskositätsmessungen . . . . .	25
c) Stickstoffbestimmungen . . . . .	29
d) Röntgendiagramme . . . . .	31
e) Gewichtsabnahme . . . . .	32
f) Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Untersuchungsmethoden . . . . .	34
3. Fraktionierung von Terylene . . . . .	36
III. Auswertung der für die Praxis wichtigen Befunde . . . . .	36
IV. Zusammenfassung . . . . .	37
V. Literaturverzeichnis . . . . .	39

Leer - Vide - Empty

## EINLEITUNG

Trotz der außerordentlichen Bedeutung, die die vollsynthetischen Textilmaterialien in den letzten Jahren erlangt haben, hat sich die wissenschaftliche Forschung nur mit gewissen Teilproblemen aus diesem Gebiet befaßt. Zwar sind die Fragen, die die Fabrikation betreffen, angefangen bei der Suche nach neuen zur Faserherstellung geeigneten Polymeren bis zur großtechnischen Herstellung, die Fragen der Verarbeitung, der Ausrüstung, der Veredlung zu einem Teil schon gelöst oder sind zumindest in intensiver Bearbeitung. Die Probleme jedoch, die sich beim Gebrauch dieser Textilien stellen, sind erst in sehr wenigen Fällen Gegenstand der Forschung gewesen.

Unter diesen Gebrauchsfragen ist eine der wichtigsten diejenige des Verhaltens in der Wäsche. Dieses Problem kann nun in zweierlei Sinn verstanden werden. Einerseits handelt es sich um Anschmutzung, Entfernbarkeit des Schmutzes und Wirksamkeit der verschiedenen Waschmittel gegenüber vollsynthetischen Textilien. Andererseits können die durch den Waschprozeß hervorgerufenen Änderungen und Schädigungen am Material untersucht werden. Für die vorliegende Arbeit wurde der zweite Gesichtspunkt gewählt, da bisher noch keine umfangreicheren Arbeiten über dieses Gebiet vorliegen und besonders interessante Aufschlüsse zu erwarten waren.

Aus der großen Zahl von vollsynthetischen Fasern, die heute hergestellt werden, wurde eine Anzahl besonders wichtiger Vertreter ausgesucht, nämlich Acrilan, Dynel, Orlon, Polyamid, Terylene und Vinyon N. Die Polyamidfasern wurden in diesem Zusammenhang in wesentlich geringerem Umfang untersucht, als ihrer tatsächlichen praktischen Bedeutung entsprochen hätte, da die Eigenschaften dieses Materials schon bedeutend besser als die der anderen bekannt sind (vgl. <sup>1,2</sup>). Das Hauptgewicht wurde auf Messungen an Orlon und Terylene gelegt, da diese beiden Materialien neben den Polyamiden zurzeit die größte Bedeutung haben und außerdem auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung für die verschiedenen Untersuchungen besonders geeignet sind.

Der Rahmen der Arbeit wurde etwas weiter gesteckt, als dem Titel entspricht, da neben eigentlichen Waschversuchen und der Einwirkung von Alkalien auch die durch gewisse Oxydationsmittel sowie in einem Fall die durch Säure hervorgerufenen Veränderungen untersucht wurden.

Neben den für die praktische Beurteilung der Waschbeständigkeit von synthetischen Textilmaterialien geeigneten mechanisch-physikalischen Prüfmethode wurden auch solche chemischen und physikalisch-chemischen Charakters angewandt, um nach Möglichkeit Aufschluß über die Veränderungen am Makromolekül zu erhalten,

insbesondere hinsichtlich einer allfälligen Herabsetzung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades und einer Änderung der chemischen Struktur.

Nur unter Berücksichtigung dieser beiden grundsätzlich verschiedenen Untersuchungsarten ist eine Beurteilung der Auswirkung der einzelnen Prozesse auf das Fasermaterial möglich, da weder die mechanische noch die chemische Methode allein genügend Aufschluß gibt.

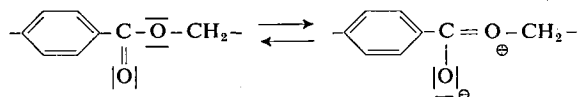
## I. ALLGEMEINER TEIL

### 1. Die Chemie der vollsynthetischen Fasern

#### Allgemeines

In Anbetracht der Tatsache, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten vollsynthetischen Fasern teilweise noch verhältnismäßig wenig bekannt sind, sollen diese Eigenschaften, soweit sie bisher schon aus der Literatur bekannt sind, kurz zusammengefaßt werden. In einigen Arbeiten finden sich genauere Daten<sup>3,4,5</sup>. Im allgemeinen wurden nur die wichtigeren und neueren Arbeiten zitiert, in deren Literaturverzeichnis die älteren Publikationen enthalten sind.

Hinsichtlich der chemischen Konstitution der die synthetische Faser aufbauenden Polymeren sind zwei prinzipiell verschiedene Typen zu unterscheiden, die nach GOLDSTEIN<sup>6</sup> als mesomere Kettenpolymere und als polymere Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate zu bezeichnen sind. Zu der ersten Gruppe gehören Polyamide, Polyester und Polyurethane. Sie enthalten Heteroatome in der Kette, die Ladungsverschiebungen, d. h. das Auftreten von polaren Gruppen, bewirken. In welcher Art das vonstatten gehen dürfte, sei hier am Beispiel des Polyesters gezeigt, wobei die Formeln die zwei Grenzzustände bezeichnen, innerhalb deren die wahrscheinliche Konfiguration liegt.



Ganz analog ist das Verhalten von Polyamiden und Polyurethanen. Auf diese Weise entstehen zwischen zwei benachbarten Ketten zwischen den entgegengesetzt geladenen mesomeren Gruppen zusammenhaltende Kräfte, die sogenannten Wasserstoffbrücken. Dank solcher Wasserstoffbrücken weist diese Art von Polymeren schon bei relativ niedrigem Molekulargewicht – etwa 10000 – befriedigende Festigkeitseigenschaften auf. Auch der hohe

Ordnungsgrad, den diese Fasern aufweisen, wie aus den Röntgendiagrammen hervorgeht, ist auf Grund dieser Tatsache verständlich.

Zu der zweiten Gruppe gehören polymere Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, also Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril usw. Diese Gruppe von Stoffen zeigt erst bei bedeutend höherem Molekulargewicht (über 100000) die gewünschten Eigenschaften. Immerhin sind die Unterschiede im strukturellen Aufbau zwischen diesen Typen nicht scharf abgegrenzt, denn beispielsweise beim Polyacrylnitril sind dank des ziemlich starken Dipolmomentes der C-CN-Gruppierung bedeutende zwischenmolekulare Kräfte vorhanden, so daß kein so hohes Molekulargewicht erforderlich ist. Auch spielt die Symmetrie des Grundelementes und die damit verbundene Kristallisationstendenz eine bedeutende Rolle für die mechanischen Eigenschaften, wie das Beispiel des Polyäthylens zeigt, das bei einem vergleichsweise niedrigen Molekulargewicht von etwa 20000 bereits für die Verwendung befriedigende physikalische Eigenschaften aufweist.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen werden im Folgenden die einzelnen untersuchten Materialien kurz besprochen.

#### a) Orlon

Orlon stellt ein reines Acrylnitril-Polymerisat dar, das nach Literaturangaben ein Molekulargewicht von etwa 100000 besitzt<sup>7, 8, 9</sup>. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material konnte allerdings auf Grund der viskosimetrischen Messungen nur ein solches von etwa 36000 konstatiert werden. Die Hauptschwierigkeit der Herstellung von Orlon liegt in der geringen Zahl brauchbarer Lösungsmittel<sup>13, 14</sup>. Praktisch kommt nur Dimethylformamid (DFA) in Frage, das auch bei der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurde.

Die chemische Beständigkeit dieser Fasern ist hoch<sup>12, 15</sup>, vor allem gegen Säure- und Oxydationsmittel, weniger gut gegen Alkalien. Weiterhin zeichnet sich Orlon durch eine besonders gute Licht- und Wetterbeständigkeit aus.

#### b) Acrilan

Acrilan<sup>10, 11</sup> stellt nach<sup>12</sup>, S. 2320, ein Copolymerisat von Acrylnitril und Vinylacetat dar. Genauere Angaben über die quantitative Zusammensetzung fehlen bisher. Im Verlaufe der auf S. 30 beschriebenen Untersuchungen wurde der Gehalt an Acrylnitril zu 90% bestimmt. Laut<sup>12</sup>, S. 2320, bestehen die restlichen 10% aus Vinylacetat. Der Zusatz an Vinylacetat bewirkt eine gegenüber dem Orlon bedeutend verbesserte Löslichkeit – Acrilan ist in Aceton löslich –, reduziert andererseits die

chemische Stabilität erheblich, insbesondere gegenüber Alkalien. Die praktische Brauchbarkeit dieses Materials wird außerdem noch durch die ziemlich intensive gelbe Farbe eingeschränkt.

#### c) Dynel und Vinyon N

Diese beiden Faserarten, die sich, nach den Angaben der Hersteller, bei gleicher chemischer Zusammensetzung nur durch den Verstreckungsgrad – Vinyon N wird bei der Herstellung um 1300% seiner ursprünglichen Länge verstreckt<sup>16</sup>, S. 223; <sup>17</sup> – und dadurch unterscheiden, daß Dynel in Form von Stapelfaser geliefert wird, bestehen zu rund 40% aus Acrylnitril und 60% aus Vinylchlorid<sup>16</sup>, S. 223; <sup>18, 19</sup>. Offensichtlich besteht allerdings auch ein Unterschied im Polymerisationsgrad (vgl. S. 25). Beide Typen weisen von allen für textile Zwecke praktisch verwendbaren Materialien die höchste chemische Beständigkeit auf<sup>18, 20, 21, 22</sup>, wenn man von den reinen Polyvinylchlorid- und den Polyäthylenfasern absieht, die jedoch im allgemeinen nur für technische Zwecke verwendbar sind. Jedoch besitzen auch sie eine ziemlich intensive gelbe Farbe.

Auf Grund des Gehaltes an Vinylchlorid ist insbesondere auch die Beständigkeit gegenüber Alkalieinwirkung wesentlich besser als bei den reinen Acrylnitrilfasern.

#### d) Terylene

Terylene stellt ein Polykondensat aus Terephthalsäure und Äthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 8000 bis 10000 dar<sup>24, 25, 26, 27, 56</sup>. Der Polyester ist von großer Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Spaltversuchen, insbesondere gegenüber saurer, etwas weniger gut gegenüber alkalischer Hydrolyse<sup>28, 29, 30, 57</sup>. Immerhin ist die Beständigkeit gegenüber Alkalien für einen Ester erstaunlich gut. Über die dabei auftretenden besonderen Phänomene siehe S. 32 ff. Die besonders günstigen Eigenschaften des Polyäthylen-Terephthalats – hoher Schmelzpunkt und große Festigkeit bis zu 7 g/den – beruhen neben dem starken Dipolmoment der Estergruppierung auf der hohen Symmetrie der Komponenten und der dadurch bewirkten hohen Symmetrie des Polymerisates. Wie aus den Röntgendiagrammen hervorgeht, weist Terylene einen besonders hohen Orientierungsgrad auf<sup>31, 32</sup>.

Ein weiteres Produkt gleicher Zusammensetzung ist unter dem Namen «Dacron» im Handel.

#### e) Polyamid

Unter den Begriff Polyamidfasern fallen einerseits die Polymerisate aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (Nylon 66) oder Sebacinsäure (Nylon 610), andererseits das polymerisierte  $\epsilon$ -Aminocaprolactam (Nylon 6, Perlon, Grilon<sup>3, 4, 16</sup>). Diese beiden Typen verhalten sich chemisch und physikalisch außerordentlich ähnlich. Als schon am längsten und daher auch am



besten bekannte vollsynthetische Fasern wurden sie in dieser Arbeit nur am Rande behandelt. Die chemische Widerstandsfähigkeit, insbesondere gegenüber Oxydationsmitteln und Säuren, aber auch Alkalien gegenüber, ist bedeutend geringer als die der vorher beschriebenen Fasern<sup>1,33,34</sup>. Auch die Lichtbeständigkeit fällt gegenüber allen anderen synthetischen wie auch den meisten natürlichen Fasern stark ab<sup>29</sup>.

## 2. Versuchsmaterial

Als Versuchsmaterial wurden Gewebe gewählt, da diese für die Durchführung von Waschversuchen in erster Linie geeignet sind. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß ziemlich unterschiedliche Gewebetypen verwendet werden mußten, da im Handel häufig nur eine Art angeboten wurde. Nach Möglichkeit wurden leichtere Gewebe aus endlos gesponnenen Garnen mit einem Quadratmetergewicht von

etwa 70 g in Taffetbindung gewählt, was jedoch nur in vier Fällen möglich war. Bei den anderen vier Materialien mußten Gewebe mit höherem Quadratmetergewicht verwendet werden. Nur beim Dynel und beim Acrilan wurden Stapelfasergewebe untersucht, da diese beiden Materialien nur in dieser Form hergestellt werden. Sämtliche Versuche eines jeden Materials wurden mit demselben Gewebe durchgeführt. In der Tabelle 1 finden sich die mechanisch-physikalischen Daten aller Gewebe. Über die Durchführung der Messung vgl. S. 10.

## 3. Untersuchungsmethoden

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde die Untersuchung der bei den verschiedenen Behandlungen eingetretenen Schädigungen auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen vorgenommen. Die mechanischen Untersuchungsmethoden liefern für

Tabelle 1

	Orlon	Acrilan**	Dynel**	Vinyon N	Terylene	Nylon I	Nylon II	Grilon
m <sup>2</sup> -Gewicht .....	70,8 g	259,0 g	192,5 g	264,4 g	171,6 g	71,9 g	73,9 g	65,0 g
Fadenzahl								
Kette .....	33,25/cm	23,5/cm	13,7/cm	15,0/cm	28,0/cm	48,0/cm	42,0/cm	60,0/cm
Schuß .....	28,5/cm	13,75/cm	11,0/cm	17,75/cm	18,5/cm	35,5/cm	34,0/cm	37,0/cm
Titer der Einzelfäden								
Kette .....	102 den	417 den	630 den	540 den	230 den	74 den	86 den	46 den
Schuß .....	102 den	702 den	720 den	1010 den	450 den	74 den	78 den	71 den
Reißfestigkeit des 2,5 cm br. Streifens*								
Kette .....	37 kg	58 kg	36 kg	77 kg	93 kg	40 kg	42 kg	32 kg
Schuß .....	24 kg	39 kg	33 kg	61 kg	130 kg	29 kg	36 kg	28 kg
Bruchdehnung des 2,5 cm br. Streifens								
Kette .....	21%	14%	34%	55%	31%	33%	43%	41%
Schuß .....	28%	20%	37%	56%	28%	37%	42%	26%
Reißarbeit des 2,5 cm breiten Streifens								
Kette .....	41 cmkg	47 cmkg	64 cmkg	203 cmkg	146 cmkg	71 cmkg	91 cmkg	66 cmkg
Schuß .....	34 cmkg	34 cmkg	70 cmkg	172 cmkg	207 cmkg	50 cmkg	83 cmkg	38 cmkg
Arbeitsmodul								
Kette .....	440 cmkg/g	126 cmkg/g	246 cmkg/g	552 cmkg/g		696 cmkg/g	849 cmkg/g	771 cmkg/g
Schuß .....	391 cmkg/g	124 cmkg/g	304 cmkg/g	586 cmkg/g		637 cmkg/g	1069 cmkg/g	482 cmkg/g
Vorspanngewicht								
Kette .....	100 g	300 g	250 g	300 g	200 g	100 g	100 g	100 g
Schuß .....	100 g	300 g	150 g	300 g	250 g	100 g	100 g	100 g

\* Die Einspannlänge betrug in jedem Fall 10 cm    \*\* Stapelfasergewebe

die Praxis verwendbare Resultate, ob und wieweit ein bestimmter Prozeß Schädigungen hervorruft, welche die Festigkeitseigenschaften in größerem Umfange beeinträchtigen. Die Genauigkeit solcher Messungen ist naturgemäß beschränkt und kann nur durch einen großen Versuchsaufwand erhöht werden.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden hingegen geben bei guter Genauigkeit einen Einblick auch in kleine Veränderungen des Materials und lassen unter Umständen auch die Art der erfolgten Schädigungen erkennen, was bei mechanischen Methoden nicht möglich ist.

#### a) Mechanische Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und deren Veränderungen durch die verschiedenen Behandlungen wurden Bruchfestigkeit und Bruchdehnung der Kunstfasergewebe bestimmt. Zu diesem Zweck kam eine Amsler-Reißmaschine mit linearer Aufzeichnung des Reißdiagrammes zur Verwendung. Die durch das Reißdiagramm bestimmte Fläche - Abszisse = Kraft, Ordinate = Dehnung - stellt dimensionsmäßig eine Arbeit dar und wird als Reißarbeit bezeichnet. Wie weiter unten dargelegt, wurde diese Größe bzw. der daraus abgeleitete Arbeitsmodul als Bewertungsgröße für die mechanischen Eigenschaften verwendet. Die lineare Aufzeichnung des Reißdiagrammes durch die Maschine war daher von großer Wichtigkeit, da nur in diesem Fall eine Planimetrierung des Diagrammes und damit eine Bestimmung der Reißarbeit auf einfache Weise möglich war.

Bei einer freien Einspannlänge von 10 cm wurden Gewebestreifen von 20 cm Länge und 2,5 cm Breite hergestellt und die Geschwindigkeit der Maschine derart reguliert, daß der Bruch nach  $60 \pm 5$  sec eintrat. Als Vorspanngewicht wurde das auf 50 g aufgerundete 100-m-Gewicht des beanspruchten Fadensystems benutzt. Die einzelnen Zahlenwerte sind in Tabelle 1 angegeben. Die erforderliche Kraft in kg konnte abgelesen werden, während die zugehörige Dehnung aus dem Diagramm zu entnehmen war. Wie später bei der Beschreibung der einzelnen Versuche näher erläutert, konnten auf Grund der durch die meist in der Hitze vorgenommene Behandlung der Gewebe eingetretenen Schrumpfung, was eine größere Dehnung und geringere Zerreißkraft vortäuscht, Kraft und Dehnung nicht als charakteristische Größen verwendet werden. Auch die Reißarbeit ist noch keine Materialkonstante, da je nach dem Schrumpfungsgrad die Fadenzahl des Gewebes variiert. Daher wurde als charakteristische Größe der Arbeitsmodul  $A_0$  eingeführt, d.h. die Reißarbeit in cmkg je g Material. Dieser Wert läßt sich nun aus den gemessenen Daten folgendermaßen berechnen:

Gewicht eines Gewebestreifens von  $2,5 \cdot 10 \text{ cm}^2$ :  $G_S = \frac{G_0}{400}$

$$A_0 = \frac{400 \cdot 100 \cdot A_R \cdot F_{K_0} \cdot F_{S_0}}{G_0 \cdot F_K \cdot F_S \cdot a_K \text{ oder } S}$$

$G_0$	= Gewicht von $1 \text{ m}^2$ [g]
$A_R$	= Reißarbeit [cmkg]
$F_K$	= Fadenzahl in Ketttrichtung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$F_S$	= Fadenzahl in Schußrichtung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$F_{K_0}$ und $F_{S_0}$	= Fadenzahlen des Ausgangsmaterials [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$a_K$ und $a_S$	= Gewichtsanteil von Kette bzw. Schuß

Im allgemeinen wurden je sechs Streifen in Kett- und Schußrichtung gerissen, bei stark auseinanderfallenden Resultaten auch acht oder zehn. Die Streuung bei derartigen Reißversuchen ist auch bei so homogenen Materialien, wie Kunstfasern es darstellen, verhältnismäßig groß und beträgt im Mittel 5, bei starker Schädigung, die auch eine größere Streuung verursacht, gelegentlich sogar über 10%. Eine Anzahl von Versuchen wurde wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu ermitteln. In diesen Fällen finden sich in Tabelle 3 für die Abnahme des Arbeitsmoduls von Kett- und Schußrichtung je zwei Werte. Auch hier betragen die Unterschiede von Versuch zu Versuch bis zu 15%. In der Regel liegen diese jedoch zwischen 5 und 10%. Die Streuung zwischen zwei derartigen Mittelwerten liegt also in der gleichen Größenordnung wie diejenige innerhalb der 6 bis 10 Proben eines einzelnen Versuches. Um die Tabelle 3 nicht zu sehr zu belasten, sind dort nur die Mittelwerte, nicht aber die Einzelwerte der Reißproben angegeben. Schädigungen, die einen geringeren Effekt als etwa 10% haben, können also durch derartige Reißversuche nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Daher sind gelegentlich gefundene, 100% der Anfangsfestigkeit in geringem Umfang übersteigende Werte eher auf diese Streuung als auf die Festigkeit erhöhende Veränderungen an der Faser zurückzuführen\*. Immerhin geben die erhaltenen Werte einen guten Anhaltspunkt für die praktischen Auswirkungen eines Wasch- oder sonstigen Prozesses. In Tabelle 3 und Fig. 7-14 ist jeweils der Arbeitsmodul in Prozent des Wertes für das Ausgangsmaterial angegeben. Lediglich beim Terylene ist an Stelle des Arbeitsmoduls die Reißarbeit als charakteristische Größe angegeben, da bei diesem Material, wie später ausgeführt (S. 32), einerseits eine Erosion mit damit verbundenem Materialverlust stattfindet, was den Arbeitsmodul als Bewertungsgröße sinnlos macht, sofern nicht in jedem Fall eine Bestimmung des eingetretenen Materialverlustes durchgeführt wird. Andererseits weist dieses Material keinerlei Schrumpfung auf, so daß Reißarbeit und Arbeitsmodul einander proportional sind.

Die eingetretene Schrumpfung wurde durch Bestimmung der Fadenzahl gemessen. Sämtliche Messungen wurden, wie auch alle Gewichtsbestimmungen, bei  $20^\circ \text{C}$  und 65% relativer Luftfeuchtigkeit vorgenommen.

\* Über die Ausnahmen beim Dynel vgl. S. 17.

b) *Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden*

*Viskositätsmessungen.* Zur Messung der Viskosität von verdünnten Lösungen (0,1–1,0%) der polymeren Fasermaterialien dienten Ostwald-Viskosimeter verschiedener Kapillarenweite. Die Dimensionen der verwendeten Viskosimeter wurden so gewählt, daß die Ausflußzeiten für das reine Lösungsmittel bei 150–200 sec lagen und die Hagenbach-Korrektur vernachlässigt werden konnte<sup>35,36</sup>. Das nach den Angaben von G. SCHMIDT<sup>37</sup> berechnete Geschwindigkeitsgefälle

$$G = \frac{8V}{3\pi t r^3} \approx 330 d \cdot r / \eta_{\text{abs}}$$

( $V$  = durchgeflossenes Volumen,  $r$  = Radius der Kapillare,  $t$  = Ausflußzeit,  $d$  = Dichte der Lösung,  $\eta_{\text{abs}}$  = absolute Viskosität der Lösung) blieb unter der kritischen Größe von  $G = 1000 \text{ sec}^{-1}$ , von welcher ab sich allfällige Auswirkungen der Strukturviskosität in meßbarem Umfang äußern. Die Temperatur betrug  $20 \pm 0,03^\circ \text{C}$ , so daß, wenn man mit einem Temperaturkoeffizienten der Viskosität von 1% je  $1^\circ \text{C}$  für verdünnte Lösungen von Hochpolymeren rechnet, kein durch Temperaturschwankungen hervorgerufener Fehler zu berücksichtigen ist. Der Einfluß der veränderten Dichte der Lösungen gegenüber dem Lösungsmittel wurde für den Fall des Orlons bestimmt und betrug bei der höchsten untersuchten Konzentration 0,1%. Die größten Fehler, nämlich die durch die Ungenauigkeit der Konzentration und der in das Viskosimeter eingefüllten Lösungsmenge hervorgerufenen, bedingen, daß die Genauigkeit der Messungen in der Größenordnung von  $\pm 0,3\%$  liegt. Pro Versuch wurden sechs Bestimmungen der Ausflußzeit vorgenommen.

Die Resultate sind als «intrinsic viscosity» angegeben, die sich aus den gemessenen Ausflußzeiten wie folgt berechnet:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t_L}{t_{LM}} \quad \begin{array}{l} \eta_{\text{rel}} = \text{relative Viskosität} \\ \eta_{\text{spez}} = \text{spezifische Viskosität} \\ [\eta] = \text{«Intrinsic Viscosity»} \\ t_L = \text{Ausflußzeit der Lösung} \\ t_{LM} = \text{Ausflußzeit des Lösungsmittels} \\ c = \text{Konzentration der Lösung in g/100 cm}^3 \end{array}$$

$$\eta_{\text{spez}} = \eta_{\text{rel}} - 1$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad c \rightarrow 0$$

*Molekulargewichtsbestimmungen.* Auf Grund der durch Viskositätsmessungen erhaltenen Werte ließen sich in manchen Fällen die Molekulargewichte berechnen<sup>38,39</sup>, unter der Voraussetzung der Richtigkeit der in der Literatur<sup>13,40,41,42,43,44</sup> angegebenen Zusammenhänge zwischen «intrinsic viscosity» und Molekulargewicht. Die Grundlagen und Ergebnisse sind im experimentellen Teil bei den einzelnen Viskositätsmessungen angegeben.

Versuche, das Molekulargewicht von Terylene durch Bestimmung der Endgruppen (Methylierung und Bestimmung der Methoxylgruppen nach ZEISEL) zu ermitteln, ergaben keine sinnvollen Resultate. Das auf diese Weise erhaltene Molekulargewicht lag zwischen 2000 und 3000, während in der Literatur übereinstimmend 8000 bis 10000 angegeben wird. Auch die viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte für Terylene lagen in dieser letzteren Größenordnung. Es scheint also bei der für die erwähnte Bestimmungsmethode erforderlichen Behandlung ein beträchtlicher Abbau des Terylens stattzufinden.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen führten mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht zum Ziel, da der zu messende Effekt in der Größenordnung von  $0,01^\circ \text{C}$  auf wenige Prozente genau zu bestimmen gewesen wäre.

*Chemische Methoden.* Als chemische Untersuchungsmethoden wurden Bestimmungen des Stickstoffgehaltes und der Gewichtsabnahme nach den verschiedenen Behandlungen vorgenommen. Außerdem wurden Fraktionierungsversuche an Terylene durchgeführt. Die angewandten Methoden sind im experimentellen Teil bei den einzelnen Versuchen beschrieben.

## II. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Behandlung der Gewebe

#### a) Waschversuche

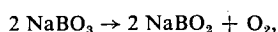
Die Waschversuche wurden in einer kleinen Trommelwaschmaschine (Fassungsvermögen 1,2 kg Wäsche, Flottenverhältnis 1:10) durchgeführt, die in ihrer Konstruktion den industriellen Waschmaschinen entspricht. Zur Erreichung des vorgeschriebenen Füllgewichtes dienten Baumwollgewebe als Ballast. Die vorbereitete Waschlauge wurde bei einer Temperatur von  $40^\circ \text{C}$  in die mit Gewebe beschickte Maschine eingefüllt, dann innerhalb 45 min bis zur Siedetemperatur aufgeheizt und 10 min bei dieser Temperatur belassen. Als erstes Spülwasser kam solches mit 2 g/l Calgon von  $70^\circ \text{C}$  zur Verwendung, drei weitere Spülungen wurden mit Leitungswasser ( $17^\circ \text{f. H.}$ ) von 70, 50 und  $15^\circ \text{C}$  durchgeführt. Die zu Untersuchungszwecken entnommenen Proben wurden 30 min mit verdünnter Essigsäure bei Zimmertemperatur behandelt, um allfällige Kalkseifenablagerungen zu entfernen, und dann gründlich mit destilliertem Wasser gespült.

#### Zusammensetzung der Waschlauge:

*Versuch 1:* 8 g/l eines Handelswaschmittels der folgenden Zusammensetzung: 34,3% Natronseife, 9,9%  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 15,4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 26,1%  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 3,7% Na-Wasserglas;  $p_{\text{H}}$  der Waschlauge: 9,5.



versuche zu erhalten. Die Zersetzung verläuft formell nach der Gleichung:



analog der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd, wobei der primär entstehende naszierende Sauerstoff die oxydative Schädigung der Textilmaterialien bei der Verwendung von Natriumperborat in Waschmitteln bewirkt.

Es zeigte sich, daß es praktisch kaum möglich sein dürfte, die Geschwindigkeitskonstante für bestimmte Bedingungen genau festzulegen, da die Zersetzungsgeschwindigkeit außerordentlich stark vom Zustand des verwendeten Natriumperborats abhängt. Dies dürfte hauptsächlich auf die Anwesenheit von Spuren katalytisch wirksamer Substanzen zurückzuführen sein. Es wurde in jedem Fall Natrium perboricum medicinale der Firma Siegfried, Zofingen, verwendet. Ein typisches Beispiel für die Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen zwei verschiedenen Lieferungen des gleichen Produktes zeigt Fig. 1. Die Anfangskonzentration war praktisch die gleiche. Auf Grund dieses Sachverhaltes können die im Folgenden dargestellten Kurven keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben. Immerhin geben sie einige Anhaltspunkte über die Größenordnung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die Versuche wurden durchgeführt in destilliertem Wasser, in Leitungswasser (17° f. H.), in destilliertem

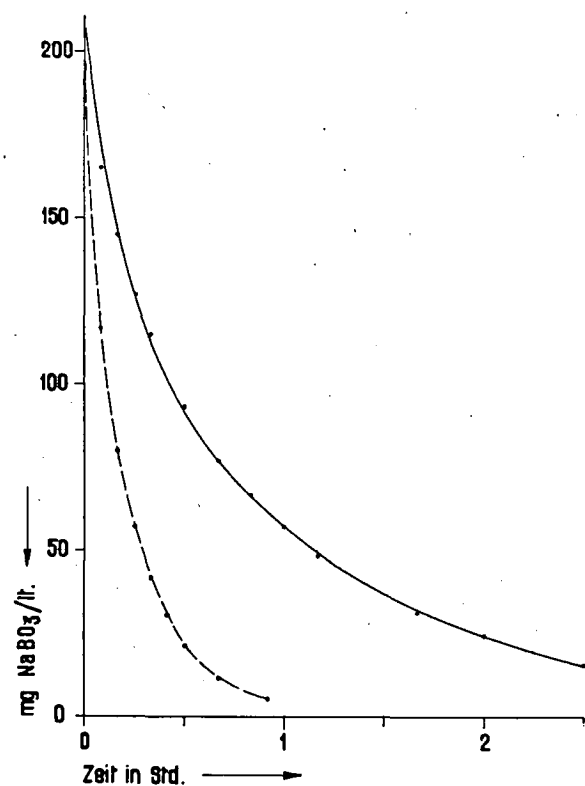


Fig. 1

Unterschiede der Zersetzungsgeschwindigkeit von zwei verschiedenen Partien  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Wasser mit Zusatz von 1 g/l Soda sowie 2 cm<sup>3</sup> Natronwasserglas (d = 1,365) und 1 g/l Soda. Die Anfangskonzentration betrug bei allen Versuchen etwa 200 mg  $\text{NaBO}_3$ /l. Bei den dargestellten Kurven in Fig. 2-5 kam die gleiche Perboratpartie zur Verwendung. Während der Versuche, die in einem mit Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Dreihalskolben durchgeführt wurden, wurde ein leichter Luftstrom durch die Lösung gesaugt, der einerseits eine gute Durchmischung bewirkte und andererseits den entwickelten Sauerstoff entfernte. Es hatte sich nämlich vorher gezeigt, daß dieser Faktor für eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche von Bedeutung ist. Die Bestimmung der Perboratkonzentration erfolgte durch Titration der angesäuerten Proben der Lösung mit 1/10n Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte.

Auffällig ist, daß der Zusatz an Wasserglas, das ein wenn auch primitives Stabilisierungsmittel darstellen soll, keine Verzögerung der Zersetzung bewirkt, im Gegenteil, offenbar durch den höheren pH-Wert eine Beschleunigung hervorruft.

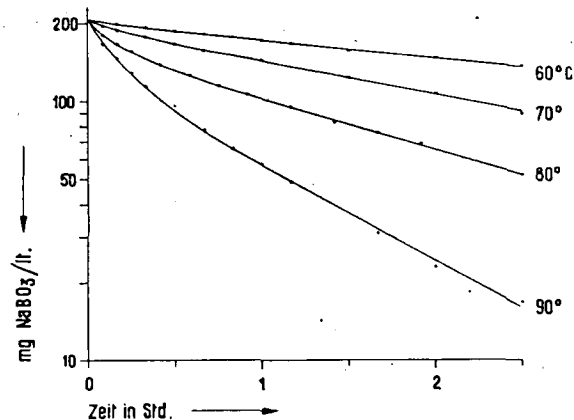


Fig. 2

Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperborat in destilliertem Wasser

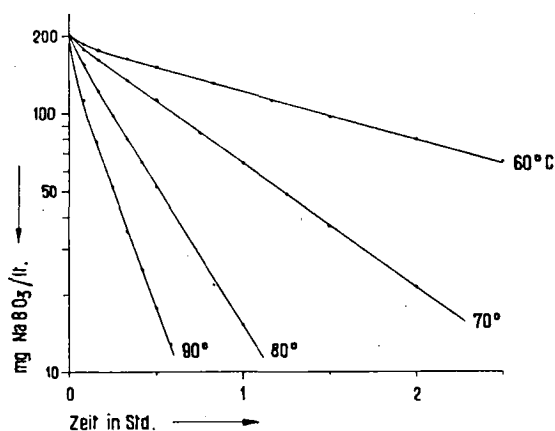


Fig. 3

Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperborat in destilliertem Wasser mit 1 g/l Soda

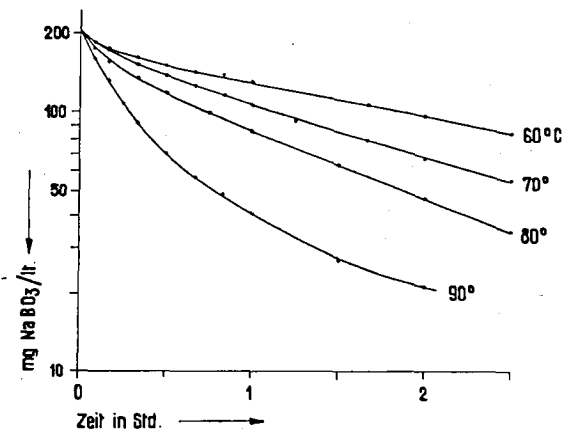


Fig. 4  
Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperborat  
in Leitungswasser (17° f. H.)

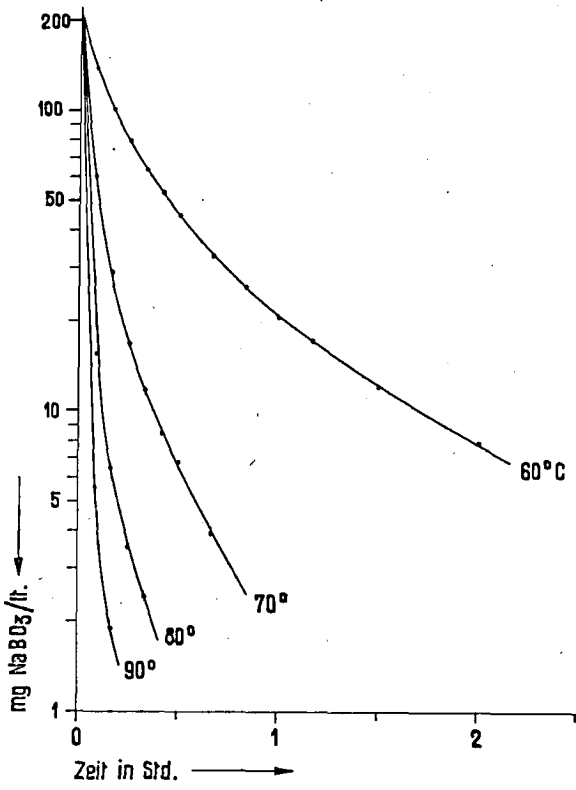


Fig. 5  
Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperborat in destil-  
liertem Wasser mit 1 g/l Soda und 2 cm³/l Natronwasserglas

Für die Zersetzungsgeschwindigkeit in reinem destil-  
liertem Wasser und in solchem mit Zusatz von 1 g/l Soda  
wurde auf Grund des geradlinigen Verlaufes in der loga-  
rithmischen Darstellung, der eine Reaktion erster Ord-  
nung anzeigt, nach der Gleichung von ARRHENIUS die  
Aktivierungsenergie berechnet. Sie betrug 3 und 7 cal.  
Diese Größenordnung zeigt, daß es sich um eine kataly-  
tische Reaktion handelt. Für die beiden anderen Fälle

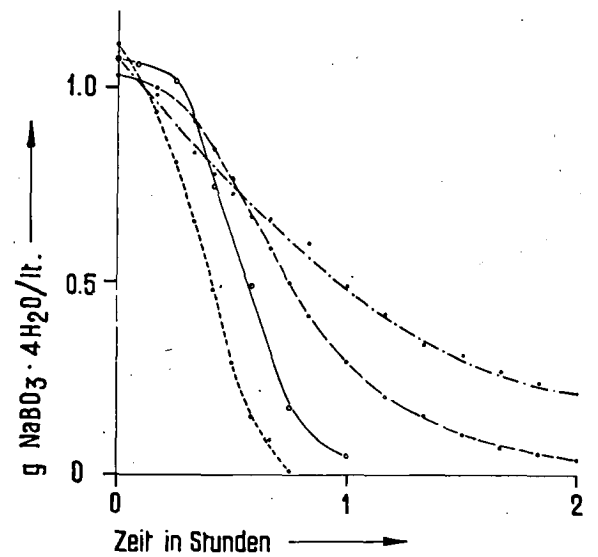


Fig. 6  
Trommelwaschmaschine Versuch 2  
Destilliertes Wasser  
Destilliertes Wasser + 10 g/l Soda  
Leitungswasser 17° f. H.

(destilliertes Wasser mit Soda- und Wasserglaszusatz  
sowie Leitungswasser) sind die Zusammenhänge offen-  
bar verwickelter, wie aus dem nicht mehr geradlinigen  
Verlauf der Kurven hervorgeht.

In Fig. 6 ist die Änderung der Perboratkonzentration  
während eines Waschversuches nach dem Normalver-  
fahren der EMPA mit Perborat (vgl. S. 12) aufgetragen  
(Mittel von drei Versuchen). Zum Vergleich wurde die  
Zersetzungsgeschwindigkeit bei gleicher Aufheizge-  
schwindigkeit (innerhalb 45 min von 40° C bis zum  
Siedepunkt) in destilliertem Wasser, in destilliertem  
Wasser mit Zusatz von 10 g/l Soda und in Leitungs-  
wasser (17° f. H.) mittels der vorher beschriebenen Ver-  
suchsanordnung bestimmt. Die Anfangskonzentration  
an Natriumperborat war in jedem Fall annähernd die  
gleiche. Man erkennt aus dem Kurvenverlauf, daß offen-  
bar die Alkalikonzentration die die Zersetzungsg-  
eschwindigkeit bestimmende Komponente ist und daß  
die Anwesenheit des Magnesiumsilikates nur eine ge-  
ringe Wirkung hat.

d) Säureeinwirkung

Obwohl die Einwirkung von Säuren nicht unter  
das behandelte Hauptthema fällt, wurde in einem  
gewissen Umfang die Wirkung von Schwefelsäure  
auf Terylene untersucht. Der wichtigste Grund für  
die Durchführung dieser Versuche bestand darin,  
stark abgebautes Material für die Viskositätsmes-  
sungen zu erhalten, um feststellen zu können, ob

beim Terylene durch chemische Einwirkungen überhaupt eine Reduktion des Durchschnitts-Polymerisationsgrades bewirkt werden kann. Daher wurde auch nur eine sehr beschränkte Anzahl von Versuchen unter diesen stark schädigenden Bedingungen durchgeführt.

Weiterhin wurde mit diesen Versuchen der Zweck verfolgt, Vergleichsmaterial zu der Arbeit von RIDGE<sup>29</sup> zu erhalten, was mit einer beschränkten Anzahl von Messungen erreicht werden konnte.

Die Versuche wurden bei folgenden Bedingungen durchgeführt: 30 Vol. % Schwefelsäure (= 44,1 Gew. %) 10 h bei 50° C; 70 Vol. % Schwefelsäure (= 81,1 Gew. %) 10 h bei 60° C; 60 Vol. % Schwefelsäure (= 73,4 Gew. %) 2 h und 10 h bei 80° C; 70 Vol. % Schwefelsäure (= 81,1 Gew. %) 12 h bei 80° C. Die Resultate dieser Versuche, d. h. Reißarbeit, «Intrinsic Viscosity» und viskosimetrisches Molekulargewicht  $M_v$ , sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt. Über die Durchführung der Viskositätsmessungen vgl. das Kapitel «Viskositätsmessungen», S. 25 ff.

Tabelle 2  
Schwefelsäureeinwirkung auf Terylene

Art der Einwirkung	Reißarbeit in % des Anfangswertes		$[\eta]$	$M_v$	Bemerkungen
	K	S			
keine .....	100	100	0,475	8270	
10 h 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50° C .....	91	101	0,497	8790	
10 h 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60° C .....	61	68	0,425	7100	
2 h 60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80° C .....	75	75	0,354	5490	
10 h 60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80° C .....	49	50	0,337	5190	
12 h 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80° C .....	0	0	—	—	Gewebe zerfällt vollständig

Das 12 h mit 70prozentiger Schwefelsäure bei 80° C behandelte Material zerfiel bei dem Versuch, es aus der Schwefelsäure herauszunehmen. Es wurde daher abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 105° C getrocknet. Das erhaltene, leicht grau gefärbte Pulver erwies sich als unlöslich in Anilin und m-Kresol. Es konnte sich demnach nicht mehr um ein wenn auch sehr niedrig molekulares Polyäthylen-Terephthalat handeln, da sogar Dimethyl-Terephthalat, das man theoretisch als das Monomere auffassen könnte, in diesen beiden Lösungsmitteln löslich ist, während die reine Terephthalsäure in beiden unlöslich ist.

Das Abbauprodukt war jedoch in 5prozentiger Soda-lösung bis auf geringe Rückstände und in 5prozentiger Natronlauge vollständig löslich. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösungen fiel ein weißer, sublimierbarer Niederschlag aus, der reine Terephthalsäure darstellte, wie sich aus dem Mischschmelzpunkt des Dimethylesters ergab.

Wie sich beim Vergleich der übrigen Werte mit den von RIDGE<sup>29</sup> gefundenen ergibt, ist die Übereinstimmung befriedigend, wenn auch ein Vergleich nicht ohne weiteres möglich ist, da die Versuchsdauer bei RIDGE 72 h betrug.

Die Werte für das Molekulargewicht zeigen deutlich, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terylene eine Herabsetzung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades stattfindet, im Gegensatz zu der Schädigung

durch Alkali, bei der eine Erosion stattfindet, ohne daß das Molekulargewicht des verbleibenden Fasermaterials reduziert wird (vgl. S. 32).

## 2. Bestimmung der Gewebeschädigung

### a) Reißversuche

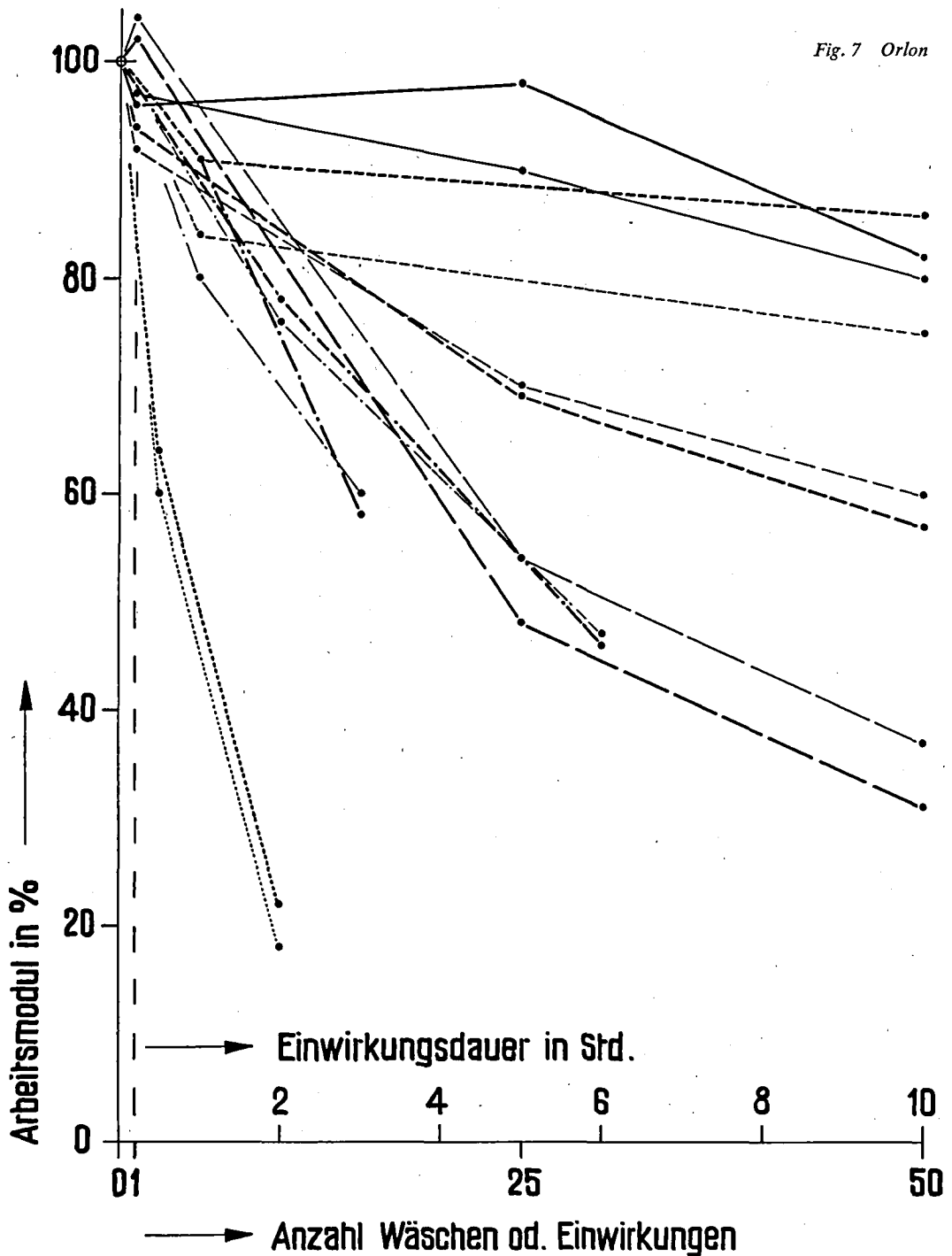
Die Ergebnisse der Reißversuche an Geweben, die in der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Weise vorbehandelt wurden, sind in den folgenden Fig. 7-14 sowie in der Tabelle 3, in Form

#### Legende zu den graphischen Darstellungen 7-14

Trommelwaschmaschine Versuch 1 (0,79 g/l NaBO <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O; p <sub>H</sub> = 9,50)	_____
Trommelwaschmaschine Versuch 2 (1,00 g/l NaBO <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O; p <sub>H</sub> = 10,15)	-----
Trommelwaschmaschine Versuch 3 (perboratfrei; p <sub>H</sub> = 10,30)	-----
10prozentige Sodalösung bei 100° C	-----
10prozentige Natronlauge bei 100° C	.....
2,5prozentige Natronlauge bei 100° C	-----
Natriumperborateinwirkung bei 100° C	-----

Die Veränderung des Arbeitsmoduls ist in den Kurven für die Kettrichtung fett, für die Schußrichtung mager dargestellt. Hinsichtlich der Beschriftung der Abszissenachse gilt für die Versuche in der Trommelwaschmaschine die Angabe «Anzahl Wäschen», für die Alkalieinwirkungen «Einwirkungsdauer» und für die Natriumperborateinwirkungen «Anzahl Einwirkungen».

Fig. 7 Orlon

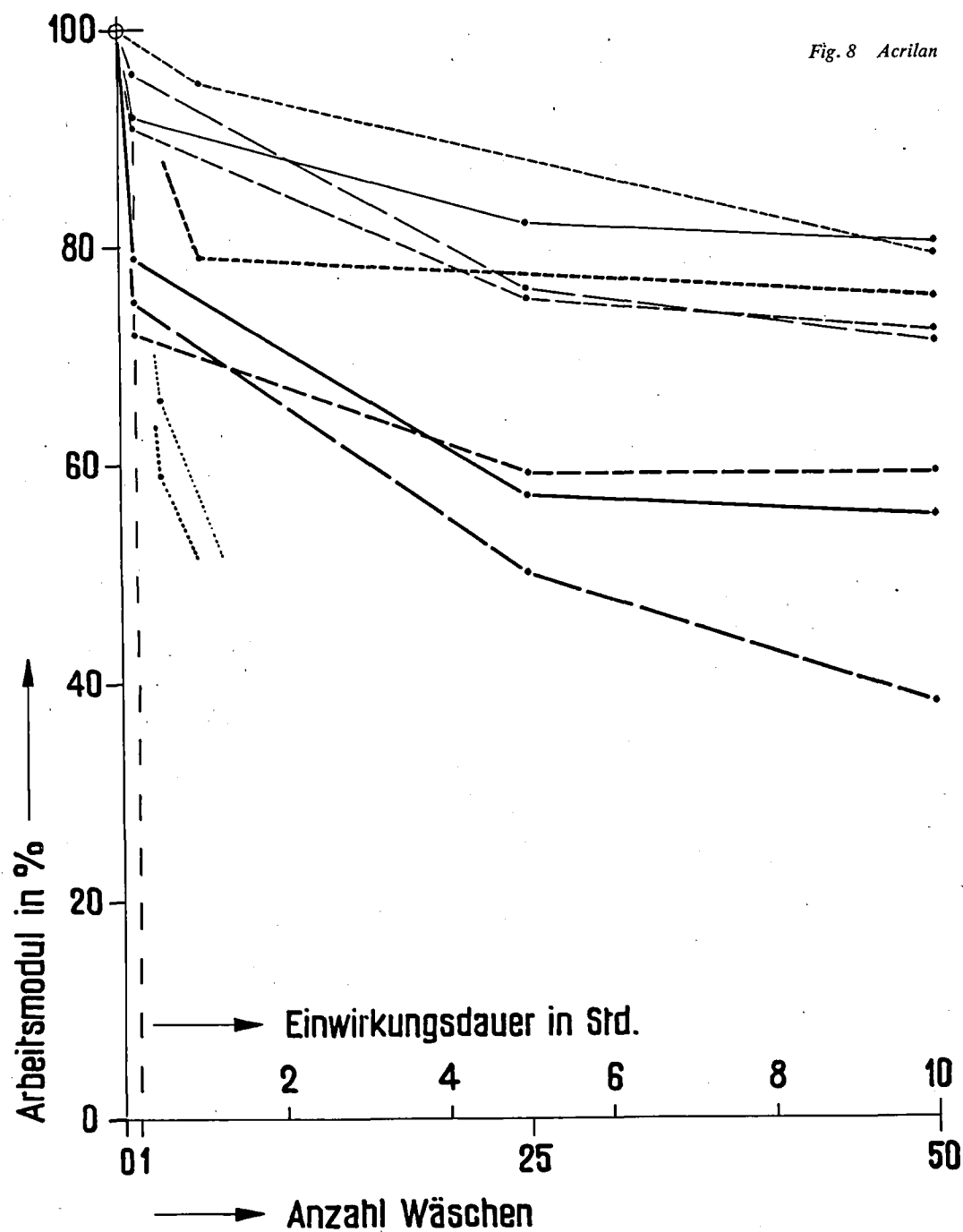


der prozentualen Abnahme des Arbeitsmoduls in Funktion der Anzahl Wäschen bzw. der Einwirkungsdauer angegeben, und zwar sowohl für die Kette wie für den Schuß.

Allgemein ist zu sagen, daß sich Kette und Schuß häufig ziemlich unterschiedlich verhalten. Dies dürfte im wesentlichen auf die Webart und die daraus resultierenden unterschiedlichen Spannungsver-

hältnisse für die beiden Fadensysteme zurückzuführen sein, was sich insbesondere darin zeigt, daß eine allfällige Erhöhung des Arbeitsmoduls über 100% des Ausgangswertes nach einmaliger Wäsche bzw. kurzer Einwirkungsdauer, sofern sie nicht innerhalb der Fehlergrenzen liegt, niemals von einer entsprechenden Erhöhung der Reißfestigkeit begleitet war. Diese Erhöhung war vielmehr in jedem



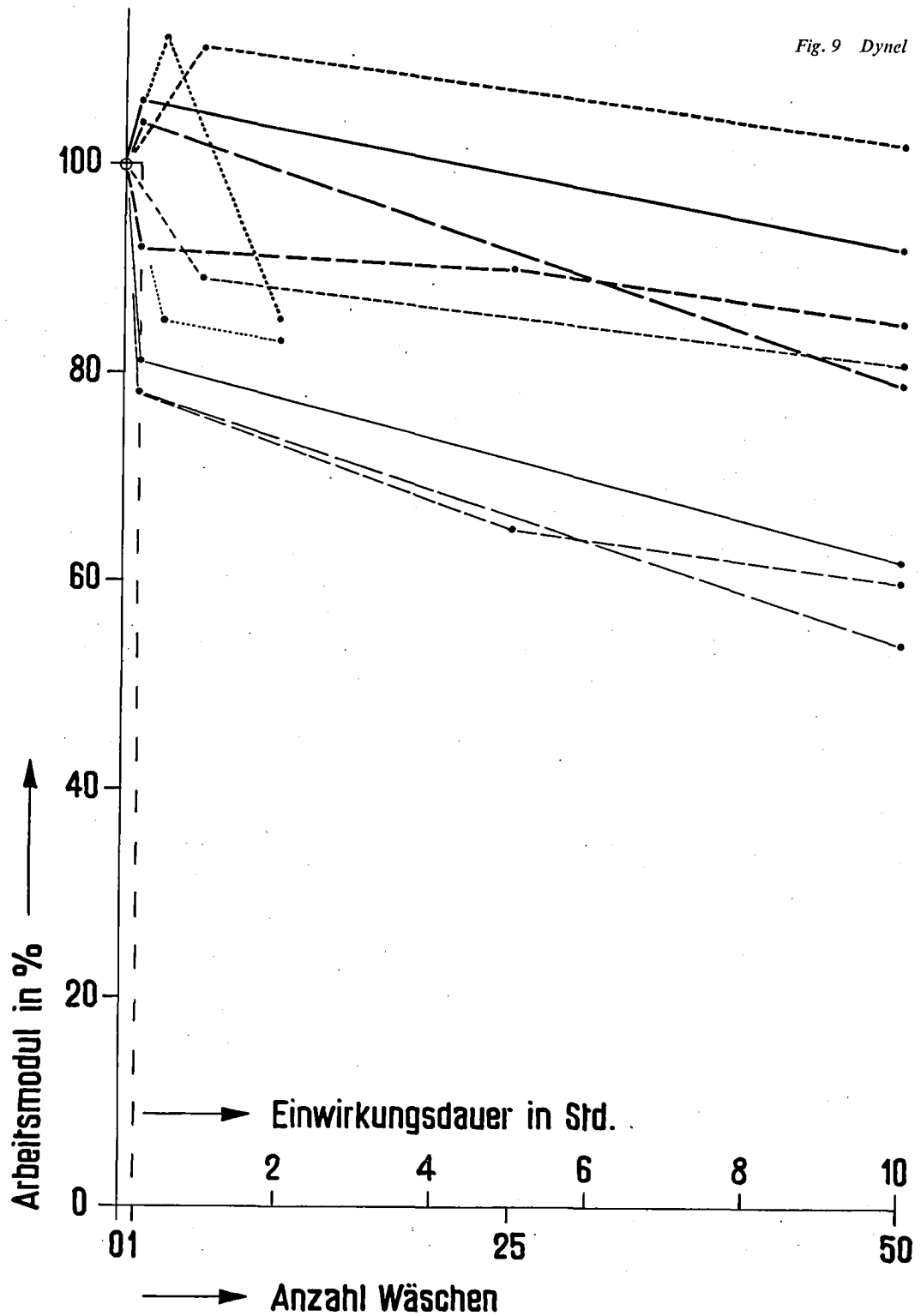


Fall durch Schrumpfung und dadurch erhöhte Dehnung hervorgerufen.

Für den Fall der Natronlauge- und Sodaewirkung auf Dynel (Fig. 9) sind die großen Unterschiede im Arbeitsmodul zwischen Kett- und Schußrichtung und insbesondere der erhebliche Anstieg für die Kettrichtung nach kurzer Einwirkungsdauer jedoch nicht allein auf die oben erwähnten Gründe

zurückzuführen. Durch je einen weiteren Versuch unter gleichen Bedingungen konnten die in der graphischen Darstellung angegebenen Werte bestätigt werden. Zur weiteren Abklärung dieses eigenartigen Verhaltens wurden daher Bestimmungen von Festigkeit und Dehnung der einzelnen Fäden des Gewebes vorgenommen. Dabei ergab sich beispielsweise für die Einwirkung von 10prozentiger Natronlauge, daß

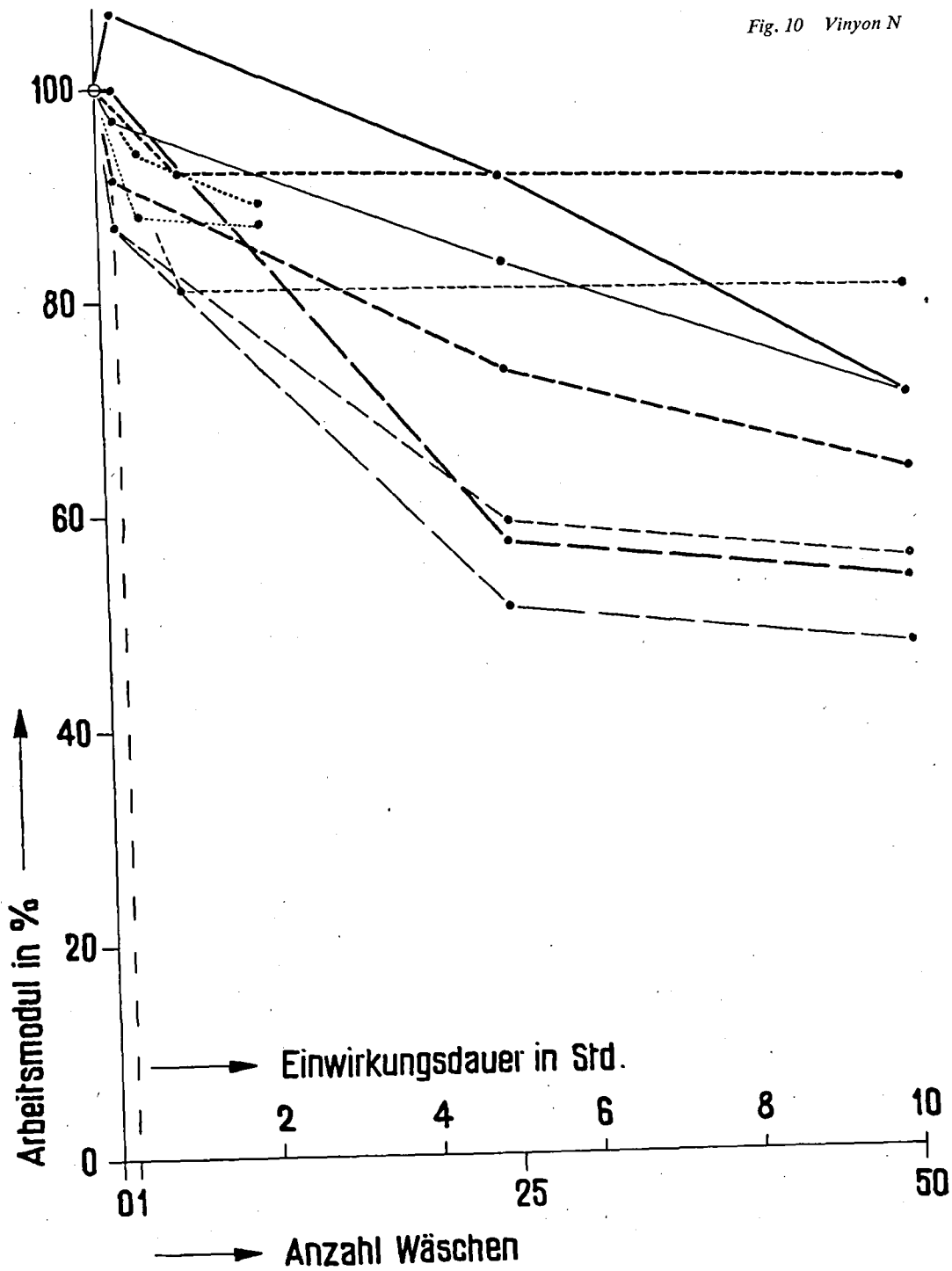
Fig. 9 Dynel



nach 30 min die Reißfestigkeit in beiden Geweberichtungen um etwa 10% reduziert war. Die Bruchdehnung jedoch betrug für die Kettfäden 137% des Ausgangswertes, für die Schußfäden aber nur 95%. Daraus ist zu schließen, daß die Herstellung oder

die Vorbehandlung für die beiden Garne offenbar eine verschiedene war, sei es, daß vor dem Weben eine chemische Veränderung vorgenommen worden ist – immerhin wurde durch Bestimmung der Viskosität der isolierten Fäden der gleiche Durchschnitts-

Fig. 10 Vinyon N

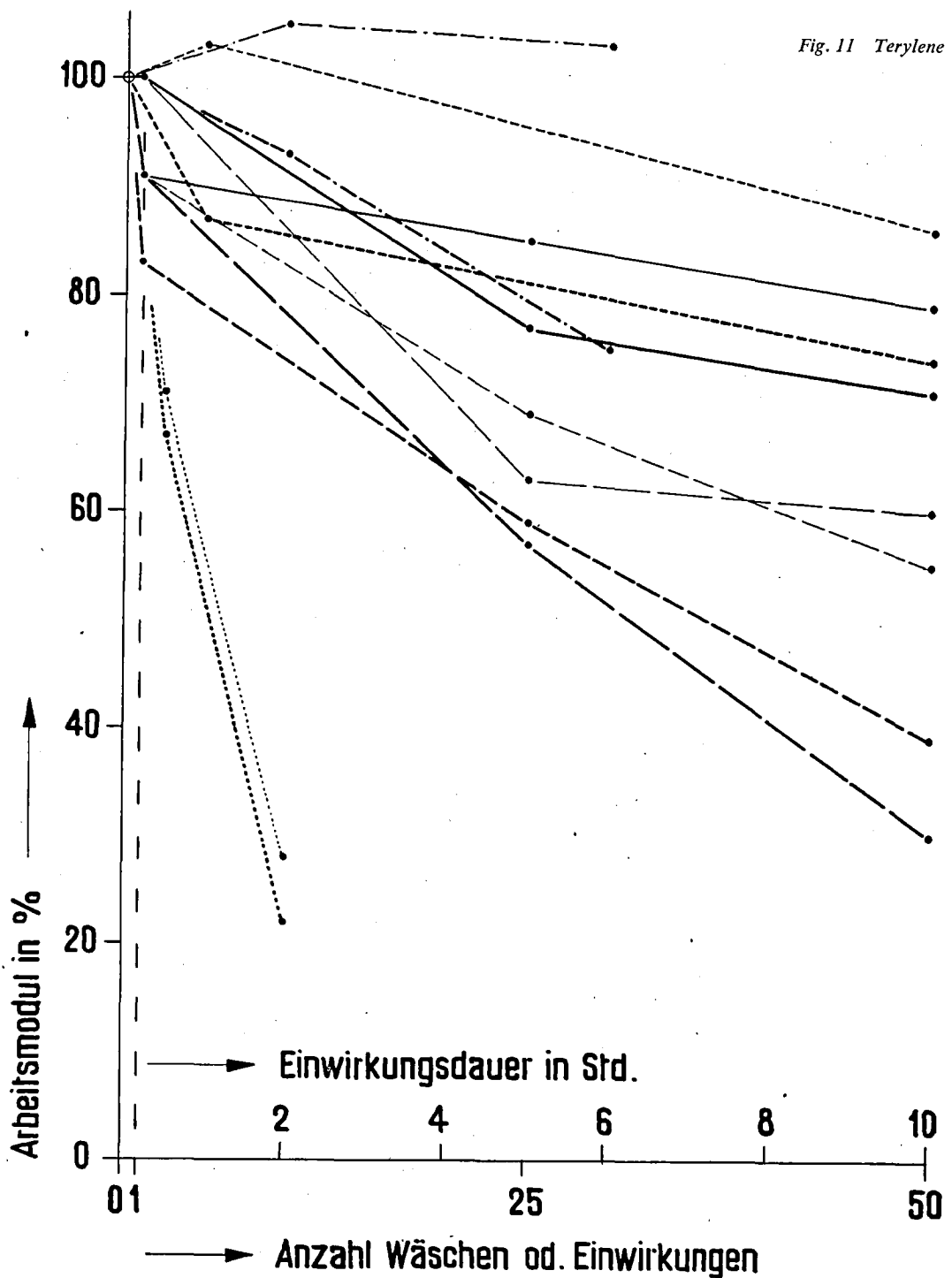


Polymerisationsgrad für beide Garnarten gefunden, so daß diese Möglichkeit wenig wahrscheinlich ist, sei es, daß sich durch stark verschiedene Verstreckung bei der Herstellung und dem damit verbundenen unterschiedlichen Orientierungsgrad eine erhebliche Differenz in der Angreifbarkeit durch Alkali ergibt. Die Werte für Reißfestigkeit und

Bruchdehnung der Einzelfäden (Kette: 1,86 g/den; 25,7%. Schuß: 1,70 g/den; 33,5%) zeigen, daß die Kettfäden offenbar eine höhere Orientierung aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß beim Dynel die Kettfäden dank der höheren Orientierung, welche die Diffusionsgeschwindigkeit reduziert,

Fig. 11 Terylene



durch Alkalien weniger angegriffen werden als die Schußfäden, woraus sich für den Arbeitsmodul ein bedeutend höherer Wert als für die Schußrichtung ergibt, der bei höheren Alkalikonzentrationen, die eine sehr starke Schrumpfung bewirken, sogar über 100% des Ausgangswertes liegt.

Um das in einigen Fällen auftretende Phänomen

abzuklären, daß der Arbeitsmodul nach einmaliger Wäsche eine sehr starke Reduktion erfährt, der bei den folgenden 25 oder 50 Wäschen kein entsprechendes Verhalten gegenübersteht, wurden einige Versuche unternommen, um die Wirkung von heißem Wasser allein festzustellen. Zu diesem Zweck wurden zwei Gewebe ausgewählt, die dieses Ver-

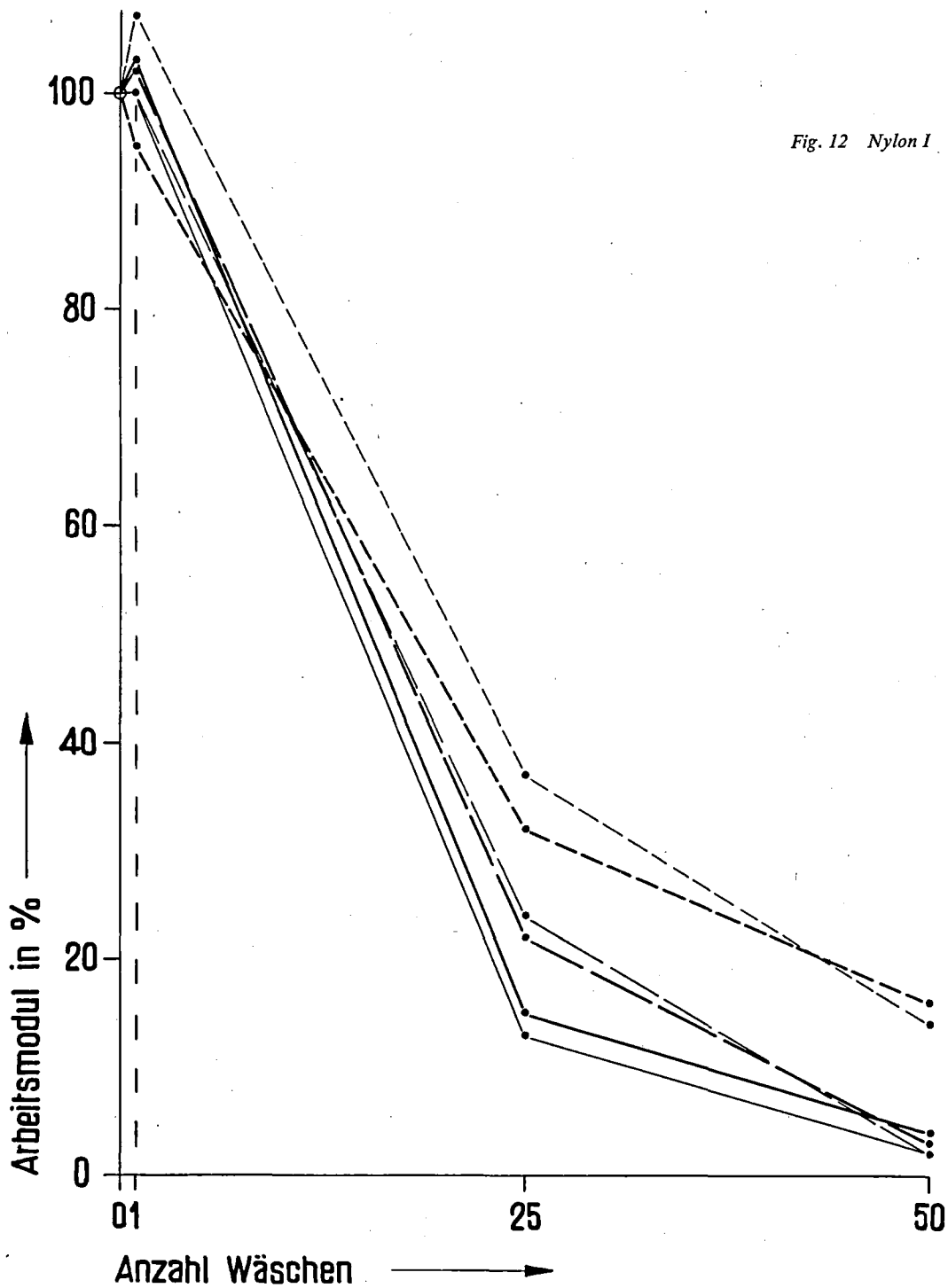


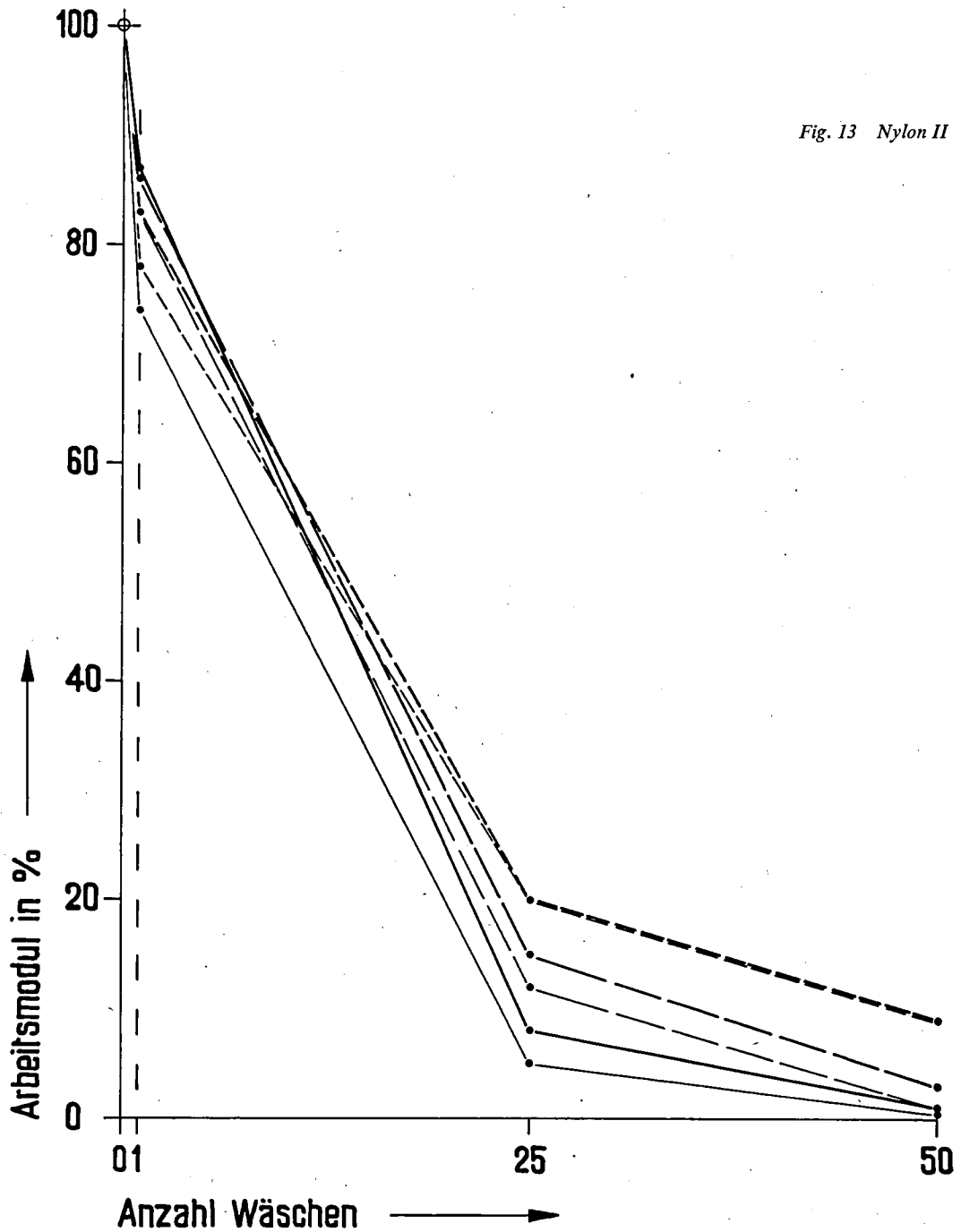
Fig. 12 Nylon I

halten in besonders hohem Maße zeigen, nämlich Acrilan und Nylon II, außerdem Nylon I, das nach einmaliger Wäsche nahezu unveränderte Festigkeitswerte zeigte.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie die Waschversuche in der Trommelwaschmaschine durchgeführt, wobei an Stelle der Waschflotte Lei-

tungswasser verwendet wurde. Es ergaben sich dabei die folgenden Resultate: Beim Acrilan erfährt der Arbeitsmodul in der Kettrichtung eine Reduktion um etwa 25%, in der Schußrichtung eine solche um 10%. Man erkennt daraus, daß der starke Abfall in der Fig. 8 bei den Waschversuchen und bei der Sodaeinwirkung keine Schädigung durch die an-

Fig. 13 Nylon II



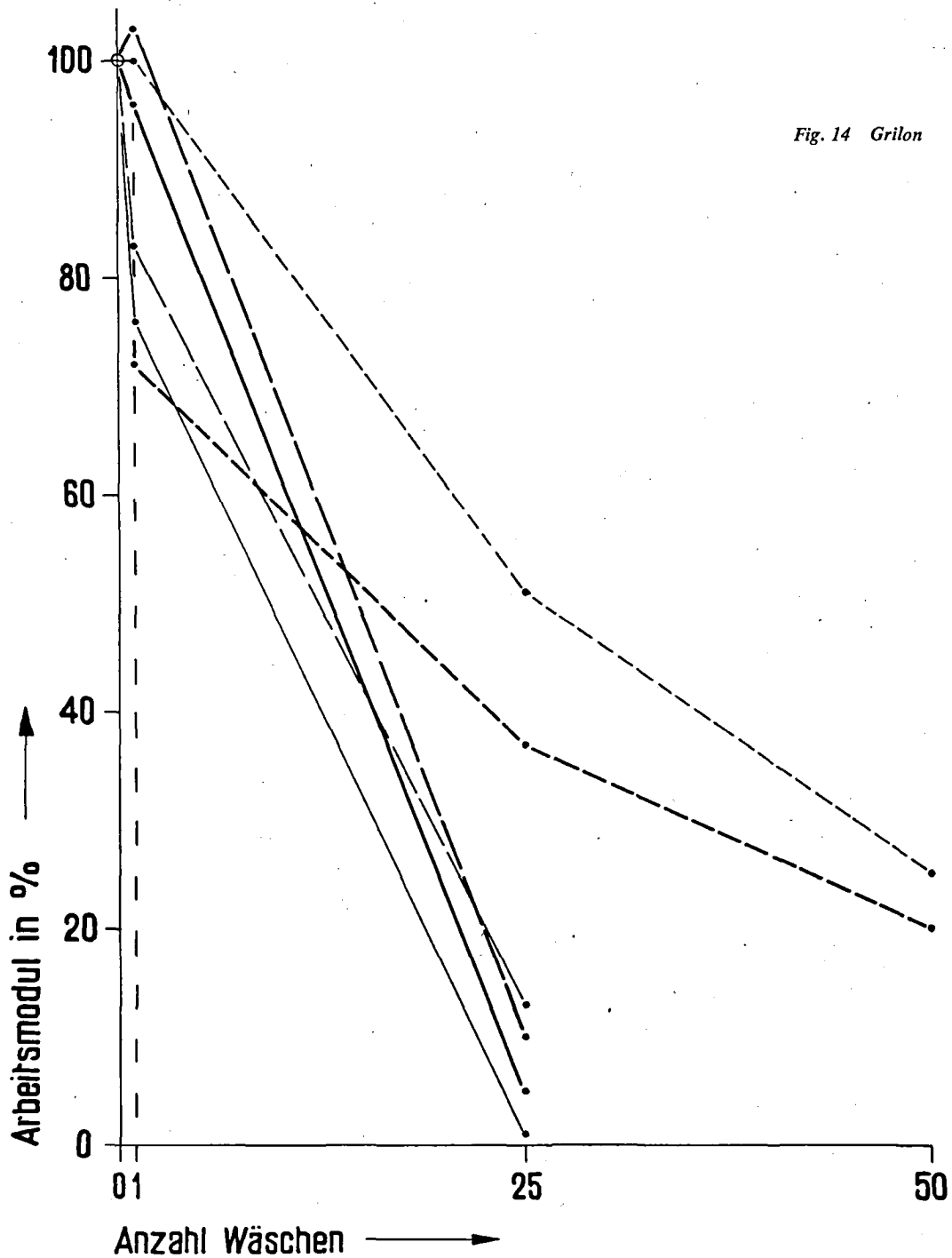
wesenden Chemikalien darstellt, sondern daß eine gleich große Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften auch schon durch siedendes Wasser hervorgerufen wird.

Beim Nylon II findet sich ein ganz ähnliches Verhalten. Durch die oben beschriebene Behandlung sinkt der Arbeitsmodul in der Kettrichtung um 8%, in der Schußrichtung um 20%. Beim Nylon I dagegen wird in der Kettrichtung der Arbeitsmodul nur

unwesentlich verändert, während er in der Schußrichtung um rund 10% herabgesetzt wird. Auch in diesem Falle sind also die Werte nach der Heißwassereinwirkung denjenigen nach einmaliger Wäsche sehr ähnlich.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei einigen der untersuchten Gewebe nach einmaliger Wäsche ein nennenswerter Festigkeitsverlust eintritt, der jedoch bereits durch Wasser von 100°C hervorgerufen

Fig. 14 Grilon



wird und daher nicht als eigentliche Schädigung anzusehen ist. Es handelt sich vielmehr um die gleichen Erscheinungen, die bei der Heißfixierung von synthetischen Fasern auftreten und genau bekannt sind. In jedem Fall ist es empfehlenswert, für Vergleiche den Wert nach einmaliger Wirkung heranzuziehen, wie das auch bei Waschkontrollen üblich ist.

Im Folgenden werden die Wirkungen der verschiedenen Prozesse, die immer bei Siedetemperatur

durchgeführt wurden, auf die einzelnen Materialien besprochen, wie sie sich aus Fig. 7-14 ergeben. Durchwegs die größte Beständigkeit weist *Dynel* auf, gefolgt von *Vinyon N*, wobei zwischen beiden Materialien, wie auf Grund der gleichen chemischen Zusammensetzung vorauszusehen, keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Bei den eigentlichen Waschversuchen wird beim *Dynel* in der Kettrichtung der Arbeitsmodul nach 50 Wäschen nur um 10 bis 20%

Tabelle 3

	Orlon		Acrlan		Dynel		Vinyon N		Terylene		Nylon I		Nylon II		Grilon		Bemerkungen
	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	
Ausgangsmaterial .....	440	391	126	124	246	304	552	586	146	207	696	637	849	1069	771	482	Arbeitsmodul in cmkg/g, beim Terylene Reißarbeit in cmkg
Trommelwaschmaschine:																	
Versuch 1, 1× gewaschen	96	97	79	92	106	81	107	97	100	91	103	100	87	74	96	76	Alle Angaben in Prozent des Arbeitsmoduls (beim Terylene: der Reißarbeit) des Ausgangsmaterials
25×	98	90	57	82			91	83	77	85	15	13	8	5	5	1	
50×	82	80	55	80	92	62	70	70	71	79	4	2	1	0,5	—	—*	
Versuch 2, 1× gewaschen	102	104	75	96	104	78	100	87	91	100	102	100	86	83	103	83	* Gewebe zerfällt nach 28 Wäschen
25×	90	94	80	91	96	74	93	87	82	87	90	91			89	84	
50×	48	54	50	76			57	51	57	63	22	24	15	12	10	13	
100×	47	56	62	83	86	59	67	59	51	62	18	24			11	9	
50×	31	37	38	71	79	54	53	47	30	60	3	2	3	1	—	—**	** Gewebe zerfällt nach 31 Wäschen
100×	38	41	44	71	83	47	58	54	40	62	6	8			—	—	
Versuch 3, 1× gewaschen	94	92	72	91	92	78	91	87	83	91	95	107	83	78	72	100	
25×	91	89	76	89	92	81	94	90	90	94	98	102	89	89	83	96	
50×	69	70	59	75	90	65	73	59	59	69	32	37	20	20	37	51	
100×	65	68	61	74	88	66	78	64	60	71	33	34	24	20	35	46	
100×	57	60	59	72	85	60	63	55	39	55	16	14	9	9	20	25	
100×	50	55	60	72	80	60	65	59	38	54	12	13	12	10	24	28	
1 h 10% Soda-Lsg. 100°C	91	84	79	95	111	89	92	81	87	103							
	88	86							87	105							
10 h 10% Soda-Lsg. 100°C	86	75	75	79	102	81	90	80	74	86							
	86	80							79	81							
30 min 10% NaOH 100°C	64	60	59	66	112	85	94	88	67	71							
	66	68							64	77							
2 h 10% NaOH 100°C	22	18	—	—***	91	83	89	87	22	28							*** zerfällt
	28	21							29	33							

herabgesetzt, wobei perborathaltige und perboratfreie Wäsche annähernd die gleiche Wirkung haben. Die entsprechenden Werte für die Schußrichtung liegen aus den oben erläuterten Gründen um 25 bis 30% tiefer. Ähnliche Schädigungsgrade weist Vinyon N auf, wobei die Werte für Kett- und Schußrichtung bedeutend näher beieinander liegen. Bei beiden Materialien ist die Schädigung durch reine Alkalieinwirkung, besonders beim Vergleich mit den anderen Geweben, auffällig gering.

Bedeutend empfindlicher gegenüber allen Einflüssen als die beiden vorher genannten Materialien ist *Orlon*, insbesondere gegenüber Alkali und der Kombination Alkali/Perborat. Der hinsichtlich des Alkalis verhältnismäßig milde Waschversuch 1 ( $p_H$ : 9,50) rief nach 50 Wäschen eine nur geringe Schädigung von etwa 20% hervor, während der ganz ähnliche Waschversuch 2 mit schlechterer Stabilisierung

des Perborats und einem  $p_H$  von 10,15 eine Schädigung um mehr als 60% bewirkte. Der perboratfreie Waschversuch 3 erwies sich trotz des noch höheren  $p_H$ -Wertes von 10,30 als erheblich weniger schädigend. 10prozentige Natronlauge wirkt extrem schädigend und setzt den Arbeitsmodul nach 2 h um 80% herab, während 10prozentige Sodalösung nur eine geringe Wirkung hat. Sogar 2,5prozentige Natronlauge hat bereits nach 3 h eine Schädigung um 40% zur Folge. Auch Natriumperborat wirkt erheblich schädigend, wobei noch abzuklären wäre, wieweit das auf das alkalische Milieu zurückzuführen ist. (Der  $p_H$ -Wert betrug 12,2; vgl. auch S. 12.) Die entsprechenden Werte für Kette und Schuß liegen nahe beieinander.

Beim *Acrlan* liegt die Schädigung in der gleichen Größenordnung wie beim *Orlon*, wobei die Wirkung der 10prozentigen Natronlauge noch größer ist, so



daß das Gewebe nach zweistündiger Einwirkung praktisch zerfällt.

Die Beständigkeit von *Terylene*, besonders bei Berücksichtigung seiner chemischen Natur als Polyester, ist auffällig gut. Daß die Schädigung nicht auf oxydativen Abbau zurückzuführen ist, zeigen neben den Viskositätsmessungen (vgl. S. 28) auch die Reißversuche an dem Material vom perboratfreien Waschversuch 3. Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den perborathaltigen Wäschen. *Terylene* wird vielmehr nur durch Alkali in seinen Festigkeitseigenschaften beeinträchtigt, wobei die Festigkeitseinbuße nur auf der schon erwähnten Fasererosion beruht und nur vom  $p_H$ -Wert und der Einwirkungsdauer abhängt. (Vgl. auch die Kapitel «Viskositätsmessungen» und «Gewichtsabnahme».)

Die *Polyamide* weisen von den untersuchten Materialien unter allen Bedingungen die geringste Beständigkeit auf, wobei das *Grilon* besonders abfällt. Bei den perborathaltigen Wäschen 1 und 2 wies das *Grilongewebe* nach 28 und 31 Wäschen große Löcher auf, so daß die Festigkeit praktisch gleich 0 war. Jedoch auch die beiden *Nylongewebe* wurden so stark geschädigt, daß sie für eine praktische Verwendung unbrauchbar waren. Schon nach 25 Kochwäschen ist der Arbeitsmodul auf weniger als 20% gesunken und erreicht nach 50 Wäschen nahezu 0.

Die von BRENECKE<sup>47</sup> aufgestellte Behauptung, daß *Polyamide* Kochwäschen mit Sodazusatz ohne Verminderung der Reißfestigkeit überstehen, konnte, wie aus den graphischen Darstellungen in Fig. 12–14 hervorgeht, keinesfalls bestätigt werden. Bei den in <sup>47</sup> mitgeteilten Versuchsergebnissen, die ohne Angabe der Waschmethode sind, dürfte es sich wohl, ebenso wie bei der dort zitierten Arbeit von E. PIEPER<sup>48</sup>, kaum um Kochwäschen handeln.

Die Resultate der Reißversuche der einzig am *Terylene* durchgeführten Schwefelsäureeinwirkung sind in dem entsprechenden Kapitel (S. 14) besprochen.

#### b) Viskositätsmessungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit nahmen die Viskositätsmessungen einen besonders großen Raum ein, da derartige Messungen für viele der untersuchten Materialien überhaupt noch nicht publiziert worden sind und außerdem bei mäßigem Aufwand verhältnismäßig guten Einblick in allfällige Veränderungen der chemischen Struktur geben.

Als Lösungsmittel für *Terylene* und die verschiedenen *Polyamide* diente *m*-Kresol, für *Orlon*, *Dynel* und *Acrlan* Dimethylformamid. Beim *Orlon* wurde auch noch eine Versuchsreihe mit konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel durchgeführt. Anilin, das gleichfalls ein Lösungsmittel für *Terylene* darstellt, mußte verworfen werden, da die gemessenen Viskositäten nicht reproduzierbar sind und außerdem bereits bei einer Konzentration von 0,5% Gelatinierung der Lösung eintritt. Die als Lösungsmittel für *Vinyon N*, das chemisch identisch mit *Dynel* sein soll, angegebenen Cyclohexanon und Dimethylformamid (DFA) bewirkten beide nur Aufquellung des Materials, jedoch keine vollständige Lösung. Das dürfte vermutlich auf einen höheren Polymerisationsgrad des *Vinyon N* zurückzuführen sein. Da sich dieses Material jedoch sonst praktisch gleich wie *Dynel* verhielt, wurde auf Viskositätsmessungen verzichtet. *Dynel*, *Vinyon N* und *Acrlan* erwiesen sich im Gegensatz zu *Orlon* als unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure. Sämtliche Lösungsmittel mit Ausnahme der Schwefelsäure wurden vor der Verwendung durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte für die «Intrinsic Viscosity»  $[\eta]$  wurden durch graphische Extrapolation von  $\eta_{\text{spez}}/c$  in Funktion von  $c$  für die Konzentration  $c$  gleich 0 ermittelt, wobei Viskositätsmessungen bei mindestens 5, in den meisten Fällen sogar bei 8 bis 10 verschiedenen Konzentrationen zwischen 0,1% und 1% vorgenommen wurden. Die Ausflußzeit wurde für jede Konzentration sechsmal bestimmt. Für *Orlon*, *Terylene* und *Polyamidfasern* ließ sich das Molekulargewicht auf Grund bekannter Formeln aus  $[\eta]$  berechnen. Diese Formeln lauten:

1. *Orlon* (HOUTZ<sup>13</sup>):  $[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-3} \cdot M_v^{0,66}$
2. *Terylene* (MARSHALL und TODD<sup>44</sup>):  $[\eta] = 6,56 \cdot 10^{-2} \cdot M_v^{0,73}$
3. *Polyamid*
  - a) (TAYLOR<sup>40, 41</sup>):  $M_v = 13000 (0,9 [\eta])^{1,39} *$
  - b) (HOUWINK und HOSHINO<sup>42, 43</sup>):  $M_v = 10400 [\eta]^{1,61}$

Nach den am hiesigen Institut gemachten Beobachtungen von SCHEFER und SCHWEMMER<sup>1, 2</sup> eignet sich die Formel von TAYLOR für Molekulargewichte über 10000, während diejenige von HOUWINK/HOSHINO für niedrigere Molekulargewichte bessere Resultate gibt. In den folgenden Tabellen sind jeweils beide Werte angegeben, diejenigen nach HOUWINK sind in dem in Frage kommenden Bereich im Mittel um etwa 1000 niedriger.

Da für *Acrlan* und *Dynel* keine entsprechenden Formeln bekannt sind und Versuche zur Bestimmung der erforderlichen Konstanten den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten hätten, sind, insbesondere unter Berücksichtigung der geringeren praktischen Bedeutung

\* Die Formel von TAYLOR galt ursprünglich für *Polyamid*-lösungen in konzentrierter Ameisensäure, weshalb für Lösungen in *m*-Kresol der Korrekturfaktor von 0,9 auftritt.

Tabelle 4  
Viskosität von Orlonlösungen<sup>49, 50</sup>

Art der Schädigung	$[\eta]$	Molekulargewicht	Bemerkungen
a) gelöst in Dimethylformamid			
keine .....	1,768	35 660	
Versuch 1 25 und 50× gewaschen .....	1,702	34 000	
Versuch 2 25 und 50× gewaschen .....	1,575	29 930	
Versuch 2 100× gewaschen .....	1,507	27 950	
Versuch 3 25× gewaschen .....	1,678	32 950	
Versuch 3 50× gewaschen .....	1,705	33 820	
1 h und 10 h 5prozentige Sodalösung .....	—	—	teilweise unlöslich
1 h, 10 h und 25 h 10prozentige Sodalösung .....	—	—	nahezu unlöslich
30 min und 2 h 10prozentige NaOH .....	—	—	nahezu unlöslich
b) gelöst in konzentrierter Schwefelsäure			
keine .....	2,660		
30 min 10prozentige NaOH .....	2,801		
2 h 10prozentige NaOH .....	2,820		
5 h 10prozentige NaOH .....	—		größtenteils unlöslich
10 h 10prozentige Sodalösung .....	—		größtenteils unlöslich
10- und 30malige Perborateinwirkung .....	2,660		

dieser beiden Materialien und ihrer chemischen Natur als Mischpolymerisate, in diesen beiden Fällen nur die Viskositätswerte angegeben. Für das Acrilan dürfte die Beziehung wegen der sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung nicht sehr verschieden von derjenigen für Orlon sein.

#### Viskosität von Orlonlösungen

Orlon löste sich nach etwa zehnminütigem Erhitzen auf 100° C in DFA, wobei eine durch Mattierungsmittel schwach getrübe Lösung entstand (Aschengehalt 1,5%). Da die stärker durch Alkali geschädigten Proben sich als ganz oder teilweise unlöslich in DFA erwiesen – die 25 h durch siedende 10prozentige Sodalösung geschädigte war beispielsweise nur noch zu 22% löslich –, wurden die analogen Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel durchgeführt. Hier zeigte sich, daß das Lösevermögen etwas größer war, da auch 2 h mit 10prozentiger Natronlauge geschädigtes Material sich, wenn auch erst nach fünfstündigem Schütteln, löste, während sich das Ausgangsmaterial sowie die weniger geschädigten Proben nach etwa zehnminütigem Schütteln lösten. In Fig. 15 ist  $\eta_{\text{spez}}/c$  in Funktion von  $c$  des ungeschädigten Orlons für die beiden Lösungsmittel aufgetragen, um deren Einflüsse auf die Viskosität aufzuzeigen.

Zur genaueren Erläuterung der Durchführung von Viskositätsmessungen sind in der folgenden Tabelle 5 sämtliche für Fig. 15 erforderlichen Meßresultate und die zugehörigen berechneten Werte angegeben, wobei diese Tabelle ein Beispiel für sämtliche Viskositäts-

messungen darstellt, da diese alle in genau gleicher Art durchgeführt wurden, wobei nur die Anzahl der untersuchten Konzentrationen in gewissem Umfang variierte.

Mit Hilfe der in der letzten Kolonne angegebenen Werte für  $\eta_{\text{spez}}/c$  wurden die Geraden in der Fig. 15 gezeichnet und damit die «Intrinsic Viscosity» für die beiden Lösungsmittel bestimmt (DFA: 1,768; Schwefelsäure: 2,660), wie sie auch in Tabelle 4 angeführt sind.

Da die Zahlenwerte, wie sie in Tabelle 5 wiedergegeben sind, an sich nur geringes Interesse haben, wurde bei allen folgenden Versuchen auf diese Angaben verzichtet und nur die «Intrinsic Viscosity»  $[\eta]$  in die Tabellen aufgenommen.

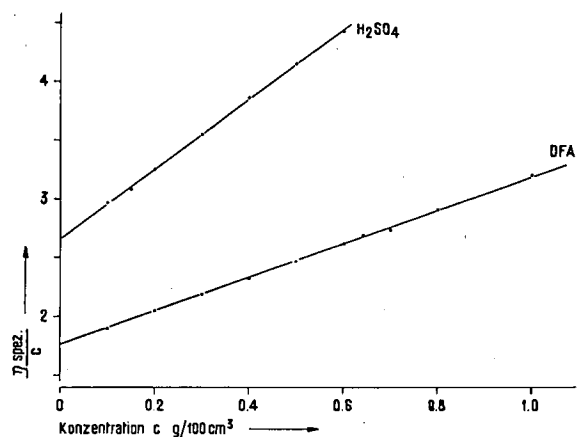


Fig. 15  
Viskosität von unverändertem Orlon in Dimethylformamid und in konzentrierter Schwefelsäure

Tabelle 5

Konzentration g/100 cm <sup>3</sup>	Ausflußzeiten sec	Mittl. Ausflußzeit $t_L$ sec	$\eta_{rel}$	$\eta_{spez}$	$\eta_{spez/c}$
<i>a) Viskositätsmessungen an Orlon in Dimethylformamid</i>					
1,000	718,9, 719,8, 720,3, 720,8, 720,0, 720,2	720,0	4,209	3,209	3,209
0,800	568,8, 569,0, 569,5, 569,7, 569,8, 569,6	569,4	3,328	2,328	2,910
0,700	498,4, 498,5, 498,7, 498,7, 498,6, 498,7	498,6	2,914	1,914	2,734
0,640	465,7, 465,9, 465,9, 466,0, 466,0, 465,9	465,9	2,723	1,723	2,692
0,600	439,9, 439,8, 439,6, 440,0, 440,4, 439,8	439,9	2,571	1,571	2,618
0,500	382,0, 382,1, 382,3, 382,4, 382,2, 382,2	382,2	2,234	1,234	2,468
0,400	329,9, 329,9, 329,8, 329,7, 330,1, 329,9	329,9	1,928	0,928	2,320
0,300	283,4, 283,6, 283,6, 283,5, 283,5, 283,5	283,5	1,657	0,657	2,191
0,200	241,0, 241,4, 241,6, 241,6, 241,4, 241,5	241,4	1,411	0,411	2,055
0,100	203,4, 203,7, 203,7, 203,6, 203,5, 203,6	203,6	1,190	0,190	1,900
	Ausflußzeit des Lösungsmittels $t_{LM} = 171,1$ sec				
<i>b) Viskositätsmessungen an Orlon in konzentrierter Schwefelsäure</i>					
1,000	998,9, 1000,6, 1002,5, 1003,2, 1001,8	1001,5	6,628	5,628	5,628
0,800	770,3, 769,2, 769,0, 769,1, 769,1, 769,7	769,4	5,075	4,075	5,094
0,600	553,2, 553,7, 554,0, 554,2, 553,9, 553,8	553,8	3,653	2,653	4,422
0,500	465,8, 466,1, 466,5, 466,5, 466,2, 466,1	466,2	3,075	2,075	4,151
0,400	386,1, 386,0, 386,0, 385,8, 386,0, 386,0	386,0	2,546	1,546	3,865
0,300	313,2, 313,2, 312,8, 313,1, 313,1, 313,2	313,1	2,065	1,065	3,550
0,200	250,3, 250,3, 250,1, 250,4, 250,3, 250,3	250,3	1,651	0,651	3,255
0,150	219,9, 220,0, 220,3, 220,2, 220,2, 220,1	220,1	1,462	0,462	3,080
0,100	196,5, 196,7, 196,6, 196,6, 196,6, 196,7	196,6	1,297	0,297	2,970
	Ausflußzeit des Lösungsmittels $t_{LM} = 151,6$ sec				

Die merkwürdige Tatsache, daß das durch Natronlauge recht schwer geschädigte Material (vgl. die entsprechende Fig. 7 im Kapitel «Reißversuche» auf S. 16) eine nennenswert höhere Viskosität als das Ausgangsmaterial aufweist, spricht für eine Vernetzung der Molekülketten. Das allmähliche Unlöslichwerden mit zunehmender Schädigung deutet in der gleichen Richtung. Vgl. auch S. 29. Abgesehen von der dort beschriebenen Gleichheit oder sehr geringen Änderung im Stickstoffgehalt des Orlons nach erfolgter Alkalieinwirkung spricht auch die Tatsache, daß zwei so prinzipiell verschiedene Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Schwefelsäure praktisch nicht mehr lösend wirken, dafür, daß die eingetretene Änderung des Polyacrylnitrils nicht auf einer Änderung der chemischen Zusammensetzung beruht, sondern daß ein grundlegender Umbau der Molekülstruktur stattgefunden haben muß. Auf S. 12 ist diese Möglichkeit näher erläutert. (Vgl. auch das Kapitel «Röntgendiagramme» auf S. 31.)

Von praktischem Interesse ist noch die Tatsache, daß mit der durch die Alkalischädigung, in gerin-

gerem Maße auch durch das Waschen hervorgerufenen Vergilbung ein Hartwerden des Gewebes einhergeht: Dadurch geht der beim Ausgangsmaterial vorhandene, weiche seidige Griff verloren.

#### *Viskosität von Dynel- und Acrilanlösungen*

Für beide Materialien diente Dimethylformamid als Lösungsmittel, wobei sich Dynel nach einigem Schütteln bereits in der Kälte löste, während sich das Acrilan, ebenso wie Orlon, erst nach fünf- bis zehnminütigem Erhitzen auf etwa 100° löste. Beide enthielten kein Mattierungsmittel, die Lösungen waren also vollständig klar. Jedoch blieb bei beiden Geweben, die im Gegensatz zu allen anderen aus Stapelfasern bestanden, nach dem Lösen eine kleine Menge ungelöster Fasern zurück, die aber weniger als 0,1% ausmachte und daher vernachlässigt wurde. Sie wurden mittels einer Glasfilternutsche abfiltriert, da sie das erforderliche, sehr dünne Viskosimeter verstopft hätten. (Die Viskosität von DFA wurde zu 0,9135 Centipoise bestimmt.)

Tabelle 6 zeigt die Resultate der Viskositätsmessungen.

Es zeigt sich also, daß diese beiden Materialien, trotz ihrer verhältnismäßig verschiedenen Zusam-

Tabelle 6  
Viskosität von Dynel- und Acrilanlösungen

Art der Schädigung	$[\eta]$ (Dynel)	$[\eta]$ (Acrilan)	Bemerkungen
keine .....	0,978	1,945	
Versuch 1 25× gewaschen .....		1,713	
Versuch 1 50× gewaschen .....	1,121	1,680	
Versuch 2 25× gewaschen .....		1,648	
Versuch 2 50× gewaschen .....	1,148	1,680	Dynel: erst nach längerem Erhitzen löslich. Ungelöster Rückstand: 0,3%.
Versuch 2 100× gewaschen .....	1,362	1,880	Dynel: 4,0% ungelöst. Rückstand, wurde bei der Berechnung von $[\eta]$ berücksichtigt.
Versuch 3 25× gewaschen .....	1,249	1,992	
Versuch 3 50× gewaschen .....	1,396	1,923	Dynel: 0,1% ungelöster Rückstand
1 h 10prozentige Sodalösung .....	1,040	1,720	
10 h 10prozentige Sodalösung,			
30 min und 2 h 10prozentige NaOH ....	—	—	Ganz oder größtenteils unlöslich, unter starker Quellung

mensetzung, ebenso wie das Orlon, durch stärkere Alkalischädigung in der Weise verändert werden, daß eine mehr oder weniger unlösliche, offenbar vernetzte Verbindung resultiert. Während das Verhalten des Acrilans ziemlich normal ist, d. h. die Viskosität sinkt mit zunehmender Schädigung, findet man beim Dynel gerade das entgegengesetzte Verhalten. Insbesondere das durch häufige Wäschen geschädigte Material – daß eine Schädigung, wenn auch in mäßigem Umfange, stattgefunden hat, geht aus den Reißversuchen hervor (Fig. 9) – zeigt eine bedeutend höhere Viskosität als das Ausgangsmaterial. Immerhin findet sich dieses Verhalten auch teilweise beim Acrilan, da bei Waschversuch 2 das hundertmal gewaschene Material eine Reduktion der «Intrinsic Viscosity» von nur 3,3% aufweist, gegenüber 15,3% beim 25mal gewaschenen.

#### Viskosität von Terylenelösungen in m-Kresol

Um Terylene in m-Kresol zu lösen, mußte 5 bis 10 min auf etwa 120° erhitzt werden, wobei eine durch Mattierungsmittel leicht getrübe Lösung entstand (Aschengehalt 0,09%), die ein  $[\eta]$  von 0,475 aufwies, was einem Molekulargewicht von 8270 entspricht, berechnet nach der Formel von MARSHALL und TODD (siehe S. 25). Im Verlaufe der Messungen zeigten die in folgender Weise geschädigten Proben eine gegenüber dem Ausgangsmaterial um nicht mehr als 1 bis 2% verschiedene Viskosität: sämtliche Waschversuche, 1 und 10 h 10prozentige Sodalösung, 30 min und 2 h 10prozentige Natronlauge, 10- und 30malige Perborateinwirkung. Daher wurden, um prinzipiell festzustellen, ob überhaupt ein

chemischer Abbau möglich sei, der eine Verringerung des Molekulargewichtes zur Folge hat, die Abbauprobe mit Schwefelsäure durchgeführt. Die Resultate der Viskositätsmessungen an den durch Schwefelsäure geschädigten sowie an den fraktionierten Proben finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

Aus den Viskositätsmessungen am Terylene geht einwandfrei hervor, daß dieses Material weder durch Alkali noch durch Perborat in meßbarem Umfang chemisch geschädigt wird. Trotz umfangreicher Meßreihen konnte in keinem Fall eine Änderung des viskosimetrischen Molekulargewichtes festgestellt werden. Solche Änderungen treten vielmehr bei Schädigungen durch konzentrierte Säure auf.

#### Viskosität von Polyamiden in m-Kresol

Da, wie schon in der Einleitung erwähnt, gleichzeitig mit dieser Arbeit zwei weitere über chemische und photochemische Schädigungen von Polyamidfasern am hiesigen Institut durchgeführt wurden<sup>1,2</sup>, sind die Messungen hier weniger umfangreich. Es wurden nur die eigentlichen Waschversuche durchgeführt und die Viskosität der erhaltenen Proben gemessen. Alle drei untersuchten Gewebe – Nylon I stark mattiert (2,00% Asche), Nylon II schwach mattiert (0,65% Asche), Grilon schwach mattiert (0,75% Asche) – lösten sich bereits in der Kälte nach einigem Schütteln in m-Kresol ohne Rückstand. Die durch das Mattierungsmittel hervorgerufene Trübung der Lösungen hat keinen Einfluß auf die Viskosität. In Tabelle 7 sind «Intrinsic Viscosity» und viskosimetrisches Molekulargewicht, berechnet nach den Formeln von TAYLOR und HOUWINK/HOSHINO (vgl. S. 25) für alle drei Typen angegeben.

Tabelle 7  
Viskosität und Molekulargewicht von Polyamiden

Art der Schädigung	$[\eta]$	$M_V$ (TAYLOR)	$M_V$ (HOUW./HOSHINO)	Prozentuale Abnahme von $M_V$	
				TAYLOR	HOUW./HOSHINO
<i>a) Nylon I</i>					
keine .....	0,885	9475	8540		
Versuch 1 25× gewaschen .....	0,752	7560	6550	20,2%	23,3%
Versuch 1 50× gewaschen .....	0,635	5970	5010	37,0%	41,3%
Versuch 2 25× gewaschen .....	0,736	7330	6320	22,6%	26,0%
Versuch 2 50× gewaschen .....	0,518	4500	3600	52,5%	57,8%
Versuch 3 25× gewaschen .....	0,832	8680	7730	8,4%	9,5%
Versuch 3 50× gewaschen .....	0,812	8380	7440	11,6%	12,9%
<i>b) Nylon II</i>					
keine .....	1,003	11270	10430		
Versuch 1 25× gewaschen .....	0,907	9780	8870	13,2%	15,0%
Versuch 1 50× gewaschen .....	0,736	7330	6320	35,0%	39,4%
Versuch 2 25× gewaschen .....	0,868	9200	8290	18,4%	20,5%
Versuch 2 50× gewaschen .....	0,697	6770	5780	39,9%	44,6%
Versuch 3 25× gewaschen .....	1,003	11270	10430	0	0
Versuch 3 50× gewaschen .....	0,919	9970	9070	11,5%	13,0%
<i>c) Grilon</i>					
keine .....	1,074	12400	11620		
Versuch 1 25× gewaschen .....	0,682	6560	5570	47,1%	52,1%
Versuch 2 10× gewaschen .....	0,787	8030	7050	35,2%	39,3%
Versuch 2 25× gewaschen .....	0,716	7020	6070	43,4%	47,8%
Versuch 3 25× gewaschen .....	0,948	10420	9540	16,0%	17,9%
Versuch 3 50× gewaschen .....	0,868	9200	8290	25,8%	28,7%

Die Resultate bestätigen die bekannte Tatsache – z. B.<sup>29, 51</sup>, daß die Beständigkeit von Polyamidfasern gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig schlecht ist und besonders beim Polyaminocaprolactam schlechter als beim Nylon selbst. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer oxydationsmittelfreien Wäsche (Versuch 3), wo neben der mechanischen Beanspruchung nur eine Alkalieeinwirkung vorhanden ist, ist nicht so groß, wie auf Grund verschiedener Literaturangaben zu vermuten wäre<sup>34, 47</sup>, vgl. S. 25. Immerhin ist sie bedeutend besser als bei der perborathaltigen Wäsche.

Der Einfluß des Mattierungsmittels ist deutlich. Stärker mattiertes Material (Nylon I) wird stärker oxydativ angegriffen als schwach mattiertes (Nylon II). Dies ist dem photochemischen Abbau analog, der ja prinzipiell auch einen oxydativen Abbau darstellt. Auch bei der Lichteinwirkung auf Polyamide erweist sich mattiertes Material unbeständiger als unmattiertes<sup>33, 52</sup>.

#### *c) Stickstoffbestimmungen*

Um weitere Anhaltspunkte über die Art der bei der Alkalieeinwirkung besonders auf Orlon, im weiteren auch auf Dynel und Acrilan, festgestellten Veränderungen zu gewinnen, wurden an diesen Materialien Stickstoffbestimmungen durchgeführt. Es kam dabei die übliche Methode nach KJELDAHL zur Anwendung, wobei Selen als Aufschlußkatalysator diente und die anschließende Destillation mit Wasserdampf vorgenommen wurde. In Tabelle 8 sind die Resultate dieser Bestimmungen angegeben, deren Genauigkeit bei etwa  $\pm 0,3\%$  liegt. Beim Orlon ist auffällig, daß mit einer einzigen Ausnahme die Änderung im Stickstoffgehalt  $0,5\%$  nicht überschreitet. Es ist daher nicht anzunehmen, daß die mit Unlöslichwerden verbundene Schädigung des Orlons hauptsächlich durch Verseifung der Nitrilgruppen zu erklären ist, andernfalls eine wesentlich stärkere Abnahme des Stickstoffgehaltes gefunden werden müßte. Die in <sup>46</sup> ausgesprochene Vermutung, es trete eine Vernetzung ein, scheint somit erhärtet (siehe S. 12). Auch durch Perborateinwirkung wird der Stickstoffgehalt nicht nennenswert beeinflusst.

Tabelle 8

Art der Schädigung	Orlon		Acrilan		Dynel	
	% N	% Acrylnitril	% N	% Acrylnitril	% N	% Acrylnitril
keine .....	25,2	95,5	23,8	90,2	9,99	37,8
25 h 10% Sodalösung .....	24,2	91,5				
2 h 10% NaOH .....	25,0	94,7	20,3	76,9	10,13	38,3
desgleichen .....	25,1	95,3				
5 h 10% NaOH .....	25,0	95,1				
10× Perborat .....	25,6	96,8				
30× Perborat .....	25,5	96,4				
Waschversuch 3, 50× ....	25,7	97,1	23,6	89,5	10,05	38,1
Waschversuch 2, 100× ....	25,8	97,8	23,6	89,5	9,92	37,6
30 min 10% NaOH .....			23,0	87,0	10,12	38,31
1 h 10% Sodalösung .....			23,7	90,0		
10 h 10% Sodalösung .....			23,5	88,8	10,03	38,0

Hingegen findet beim Acrilan, wenn auch in bescheidenem Umfang, eine Verseifung statt. Das erklärt auch die Tatsache, daß starkem Alkaliabbau unterworfenen Acrilan beim Auswaschen hartnäckig Alkali festhält und nur durch längeres Absäuern alkalifrei gemacht werden kann. Die anderen Materialien zeigten dieses Verhalten nicht. Beim Dynel ist praktisch keine Änderung des Stickstoffgehaltes zu konstatieren.

Da bei der Behandlung von Orlon mit Natronlauge stets eine Entwicklung von Ammoniak festzustellen war, wurden Versuche durchgeführt, um diese Ammoniakentwicklung quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden Orlonproben mit Natronlauge der Wasserdampfdestillation unterworfen und der entwickelte Ammoniak in regelmäßigen Zeitabständen bestimmt. Die Resultate eines charakteristischen Versuches sind in Tabelle 9 dargestellt.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, um die Zusammenhänge zwischen der entwickelten Ammoniakmenge und einer allfälligen Gewichtsabnahme festzustellen. Zu diesem Zweck konnte die Konzentration der Natronlauge nicht wesentlich über 10% gesteigert werden, da andernfalls das Orlongewebe innerhalb kurzer Zeit vollständig zerfällt und sich in die einzelnen Fasern auflöst, was eine genaue Gewichtsbestimmung sehr erschwert hätte. Auch bei 10prozentiger Lauge läßt sich die Versuchsdauer aus dem gleichen Grund nicht über zwei Stunden hinaus steigern. Tabelle 10 gibt die Resultate von zwei Versuchen wieder, wobei die entwickelte Ammoniakmenge in Prozent des Gesamtstickstoffgehaltes umgerechnet ist. Unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß bei der Gewichtsbestimmung eine gewisse Menge feinsten abgekochter Fasern nicht erfaßt wird und außerdem ein bestimmter Prozentsatz schon von

der Faser abgelöster, aber noch nicht zersetzter Substanz vorhanden ist, scheinen entwickelte Ammoniakmenge und Gewichtsverlust einander einigermaßen proportional zu sein.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Orlon wird durch Alkalien verschiedener Konzentration in seiner quantitativen chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich verändert, besonders nicht in seinem Stickstoffgehalt, so daß keine nennenswerte Verseifung von Nitrilgruppen zu Carboxylgruppen auftritt, soweit es sich um zusammenhängendes Fasermaterial handelt. Die Änderungen sind vielmehr struktureller Natur; es

Tabelle 9  
470,7 mg Orlon in 100 cm<sup>3</sup> 20% NaOH mit Wasserdampf destilliert

Versuchsdauer	Entwickelte Stickstoffmenge in % d. Ges. N	
	pro Zeiteinheit	total
30 min	2,61	2,61
1 h	3,91	6,52
2 h	9,00	15,52
3 h	10,84	26,36
4 h	11,05	37,41
5 h	9,76	47,17
6 h	11,05	58,22
7 h	10,88	69,10
8 h	8,56	77,66
9 h	5,60	83,26
10 h	3,03	86,29

Tabelle 10

Vergleich zwischen entwickelter Stickstoffmenge und Gewichtsabnahme bei Wasserdampfdestillation von Orlon mit Natronlauge

Versuchsdauer	Entwickelte Stickstoffmenge in % d. Ges. N		Gewichtsabnahme in %	
	pro Zeiteinheit	total	pro Zeiteinheit	total
<i>Versuch 1:</i>				
<i>602,4 mg Orlon mit 100 cm<sup>3</sup> 10prozentiger NaOH</i>				
30 min	1,38	1,38	2,1	2,1
1 h	2,04	3,42	2,8	4,9
2 h	4,15	7,57	6,3	11,2
3 h	4,57	12,14	7,7	18,9
<i>Versuch 2:</i>				
<i>754,2 mg Orlon mit 100 cm<sup>3</sup> 12prozentiger NaOH</i>				
30 min	2,01	2,01	3,0	3,0
1 h	2,51	4,52	3,6	6,6
2 h	4,75	9,27	6,4	13,0

findet offenbar eine Vernetzung statt. Je nach der verwendeten Alkalikonzentration wird pro Zeiteinheit jedoch eine mehr oder weniger große Menge Polyacrylnitril von der Faser gelöst und anschließend verseift.

Beim Acrilan laufen dagegen sowohl die strukturelle Änderung wie auch die Verseifungsreaktion schon im Faserverband nebeneinander her, da dieses Material einerseits starkes Vergilben und Unlöslichwerden zeigt, andererseits eine Abnahme des Stickstoffgehaltes aufweist.

Dynel wird durch stärkere Alkalien nur hinsichtlich seiner molekularen Struktur verändert (Vernetzung), was sich in teilweisem Unlöslichwerden ausprägt, nicht aber in seinem Gehalt an Nitrilgruppen.

#### d) Röntgendiagramme

Um nach Möglichkeit weiteren Aufschluß über die in den vorangehenden Abschnitten mehrfach erwähnten Strukturänderungen an den polyacrylnitrilhaltigen Fasern zu erhalten, wurden von Orlon, Acrilan und Dynel röntgenographische Faserdiagramme aufgenommen. Da diese Änderungen insbesondere nach der Einwirkung von Lauge deutlich hervortraten, wurde als Untersuchungsmaterial für diese Diagramme solches nach halb- und zweistündiger Einwirkung von 10prozentiger Natronlauge verwendet. Beim Acrilan war letzteres nicht möglich, da dieses Material nach zweistündiger Laugenbehandlung zerfiel, was die Herstellung eines brauchbaren Präparates für die röntgenographische Untersuchung unmöglich machte.

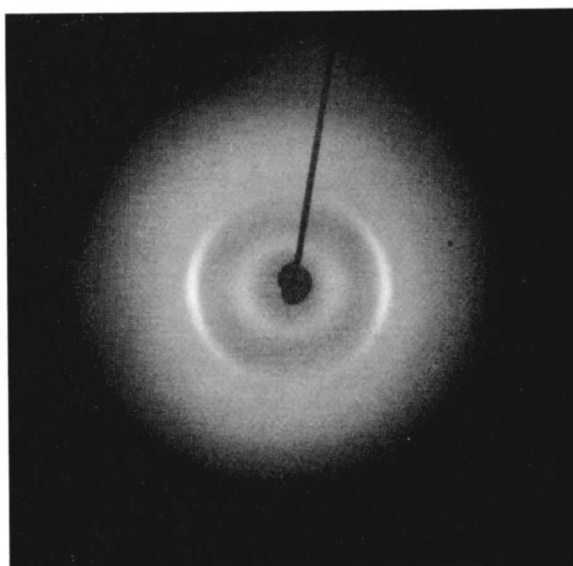


Abb. 1  
Röntgendiagramm von Acrilan  
Ausgangsmaterial. Cu-K-Strahlung

Beim Orlon wurde außer dem oben erwähnten Versuchsmaterial noch solches nach dreißigmaliger Perborateinwirkung untersucht (vgl. S. 12).

Das Diagramm des Orlon nach halbstündiger Laugeneinwirkung zeigt keine sichtbare Veränderung gegenüber demjenigen des Ausgangsmaterials. Nach zweistündiger Einwirkung ist eine minime Abschwächung der Reflexe festzustellen, das Diagramm an sich ist jedoch unverändert.

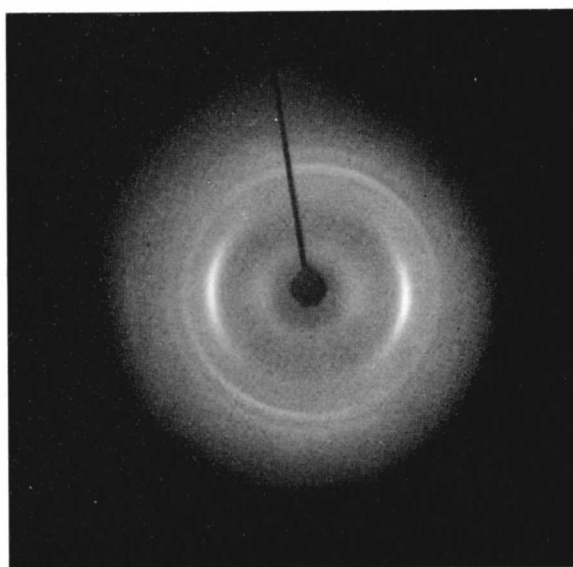


Abb. 2  
Röntgendiagramm von Acrilan  
30 Min. mit 10%iger Natronlauge behandelt.  
Cu-K-Strahlung

Nach 30maliger Perborateinwirkung tritt eine deutliche Intensitätsverringering der Reflexe auf, jedoch sind diese nach Lage und Form unverändert. Demnach wird durch dieses Oxydationsmittel in Gegenwart von Alkali der kristalline Anteil der Faser herabgesetzt.

Beim Acrilan ist, wie Abb. 2 zeigt, die Schärfe der Reflexe deutlich vermindert, ohne daß diese an Gesamtintensität eingebüßt haben. Diese Verbreiterung der Reflexe zu nahezu geschlossenen Ringen deutet an, daß ohne nennenswerte Verringerung des kristallinen Anteils die Größe der einzelnen Kristallite stark herabgesetzt ist.

Die Faserdiagramme des Dynels zeigen nach der Laugenwirkung praktisch keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial, weshalb ebenso wie beim Orlon auf die Wiedergabe verzichtet wird. Die geringe Schärfe der Reflexe beweist, daß das untersuchte Dynel nur einen geringen Orientierungsgrad aufweist.

Die durchgeführten Untersuchungen ergeben, daß trotz der großen chemischen und physikalischen Änderungen, die durch die Alkalibehandlung eintreten, der kristalline Anteil der Faser keine oder nur geringe Änderungen erfährt. Demnach ist eine Bestimmung der Faserschädigung sowie der Änderung der chemischen Struktur auf röntgenographischem Wege nicht möglich.

#### e) Gewichtsabnahme

Nach den Angaben von WATERS<sup>53</sup> findet bei der Einwirkung von Alkali auf Terylene eine Erosion statt, d. h., die Faser wird unter Beibehaltung des völlig runden Querschnittes und ohne Änderung der spezifischen Festigkeit dünner. Diese Erosion ist der Einwirkungsdauer genau proportional. In den folgenden Versuchen konnte diese Tatsache bestätigt werden, außerdem manche andere neu gewonnen werden.

Da anfänglich eine gewisse Wahrscheinlichkeit bestand, beim Orlon ähnliche Verhältnisse anzutreffen, wurden auch für dieses Material entsprechende Versuche durchgeführt. Wie aber schon im vorherigen Kapitel angeführt, konnte diese Vermutung nicht bestätigt werden.

Als erstes wurde die Einwirkung 10prozentiger Natronlauge bei Siedetemperatur auf größere Gewebestücke von Terylene und Orlon untersucht, die anschließend gerissen wurden (vgl. die entsprechenden Werte in Tabelle 3 und Fig. 7 und 11). Die Abnahme des m<sup>2</sup>-Gewichtes nach 30 min und 2 h im Vergleich mit der Abnahme des Arbeitsmoduls A<sub>0</sub> ist in Tabelle 11

dargestellt. Diese Werte würden beim Terylene für einen «Skin Effect», d. h. das Vorhandensein einer höher orientierten und daher spezifisch festeren Mantelzone sprechen, da die Festigkeitsabnahme bedeutend größer als die Gewichtsabnahme ist. Und bei einer derartigen, von außen angreifenden Erosion würde diese Mantelzone naturgemäß zuerst entfernt. Da WATERS trotz genauer Untersuchungen jedoch keine weiteren Kennzeichen für einen «Skin Effect» hat feststellen können, dürfte das Vorhandensein zumindest fraglich bleiben. Beim Orlon findet keine nennenswerte Gewichtsabnahme statt, zumindest nicht in dem Umfange, der für eine Parallelität zwischen Gewichts- und Festigkeitsabnahme erforderlich wäre.

In weiteren Versuchen wurde die Erosionsgeschwindigkeit von Terylene bei verschiedenen Alkalikonzentrationen in der Siedehitze bestimmt. Es kamen folgende Konzentrationen zur Anwendung: Natronlauge 20-, 10-, 7,5-, 5-, 3,5-, 2- und 1prozentig, Sodalösung 10prozentig. In Fig. 16 ist das Gewicht der Proben in Prozent in Funktion der Einwirkungsdauer dargestellt, wobei das Mittel von zwei Versuchen genommen wurde. Die Linearität ist deutlich sichtbar, die abgelöste Substanzmenge ist also der Einwirkungsdauer genau proportional. In Fig. 17 sind auf Grund dieser Geraden die Kurven gleicher prozentualer Gewichtsabnahme in Natronlauge verschiedener Konzentration dargestellt. Abb. 3-6 zeigen die Veränderungen des Gewebes deutlich.

Die Gewichtsabnahme von Orlon in 10prozentiger Sodalösung bei 100° C ist in Tabelle 12 angegeben. Weitere Versuche mit Natronlauge finden sich im Kapitel «Stickstoffbestimmungen» auf S. 30.

Tabelle 11

Versuchsdauer	Gewichtsabnahme in %	Abnahme von A <sub>0</sub> in %	
		K	S
a) Orlon			
30 min	2	36	40
2 h	5	78	82
b) Terylene			
30 min	14	33	29
2 h	57	78	72

Tabelle 12

Gewichtsabnahme von Orlongewebe in 10%iger Sodalösung bei 100° C

Versuchsdauer	Gewichtsabnahme in %	
	pro Zeiteinheit	Total
1 h	0,29	0,29
5 h	0,03	0,32
10 h	0,09	0,41
15 h	0,10	0,51
25 h	0,69	1,20



Fig. 17  
 Kurven gleicher prozentualer Gewichtsabnahme von Terylene  
 in Natronlauge verschiedener Konzentrationen bei 100° C

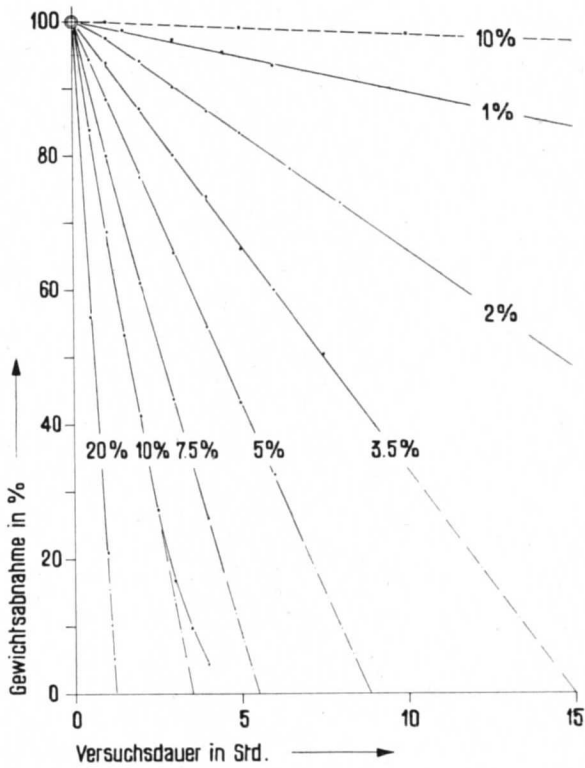
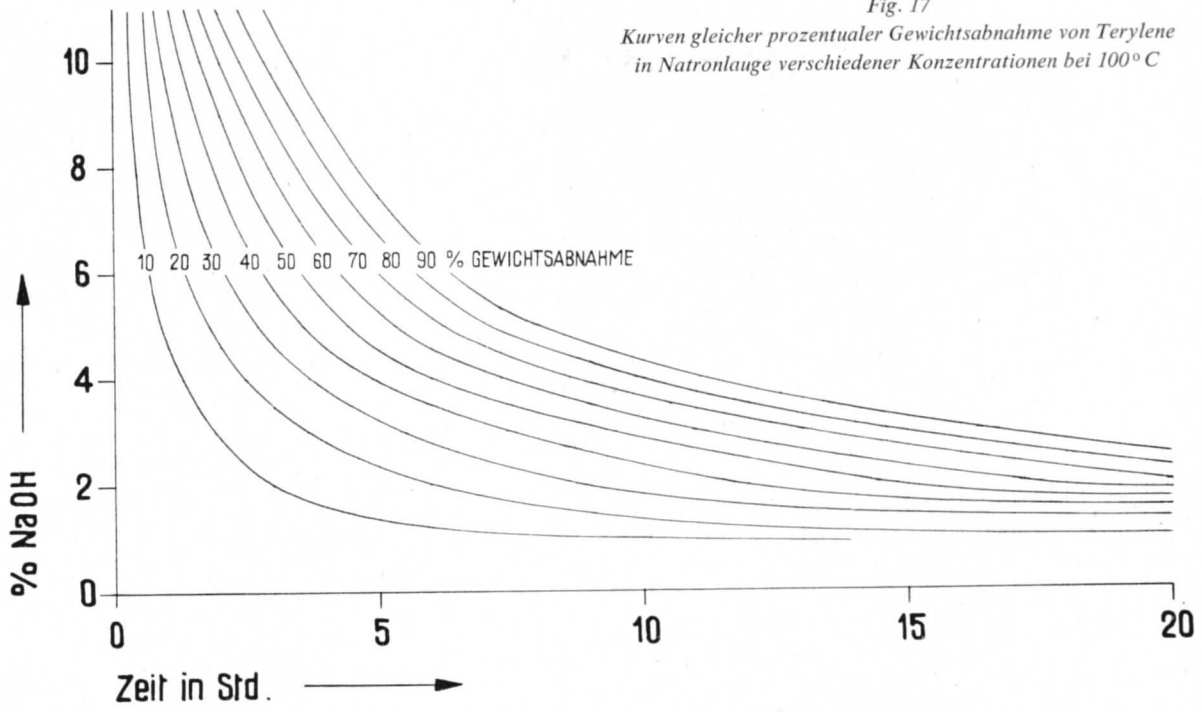


Fig. 16

Alkalische Erosion von Terylene bei 100° C

———— Natronlauge    - - - - Sodalösung

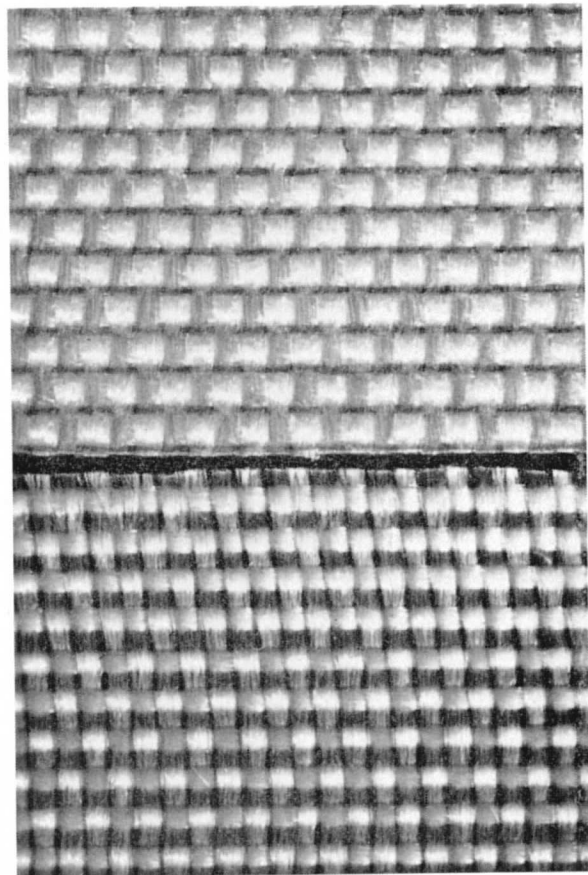


Abb. 3

Terylene Ausgangsmaterial und 2 h mit 10%iger Natronlauge  
 behandelt (13fach vergrößert)

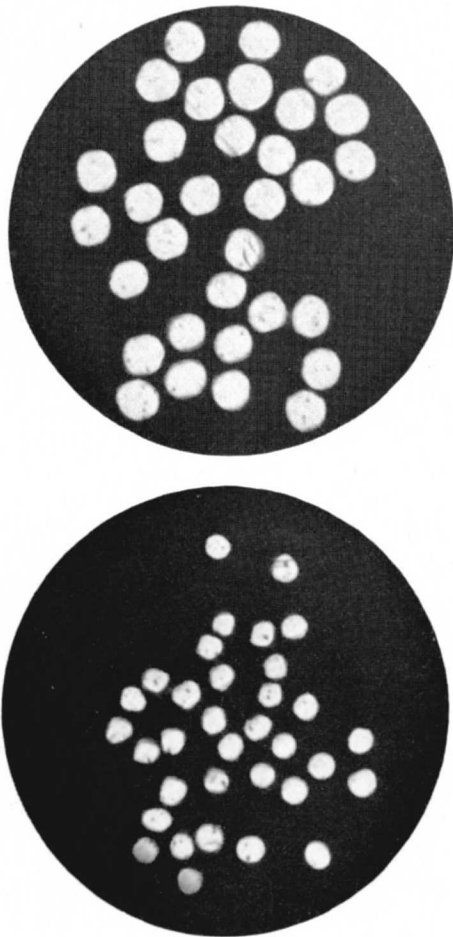


Abb. 4 und 5

Terylene Ausgangsmaterial und 2 h mit 10%iger Natronlauge behandelt, Querschnitt (220fach vergrößert)

f) Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Untersuchungsmethoden

Die folgende Zusammenfassung dient zur Beurteilung, ob und inwieweit die einzelnen Untersuchungsmethoden für die Bestimmung der Auswirkung eines bestimmten Prozesses auf synthetisches Fasermaterial herangezogen werden können und in welchem Umfang Parallelen zwischen den verschiedenen Methoden gezogen werden können. Es ist klar, daß bei der Beurteilung von Geweben exakte Zusammenhänge keinesfalls erwartet werden können, da die Struktur des Gewebes starken Einfluß auf die Resultate der mechanischen Prüfmethode ausübt und in jedem Fall Unterschiede für die Kett- und Schußrichtung auftreten, was für die chemischen und physikalisch-chemischen Methoden naturgemäß nicht mehr der Fall sein kann, sofern für beide Richtungen das gleiche Material verwendet wurde.

Wie schon in dem Kapitel « Untersuchungsmethoden » ausgeführt, lassen sich mittels Reißversuchen und auch anderer mechanisch-physikalischer Prüfmethode allfällige Änderungen in den mechanischen Eigenschaften

des Materials bestimmen, sofern keine allzu große Genauigkeit erforderlich ist.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Methoden bieten den Vorteil größerer Genauigkeit, geben jedoch nicht in jedem Fall schlüssige Resultate und sind mitunter nicht ohne weiteres interpretierbar.

1. Orlon. Die Viskositätsmessungen an Orlon stehen in keinem direkten Zusammenhang mit den mechanischen Prüfmethode, da bei stark alkalischgeschädigtem Material Unlöslichwerden in DFA eintritt. Doch ist es gerade auf Grund dieser Tatsache möglich, zu beurteilen, ob eine stärkere Alkalischädigung stattgefunden hat. Allerdings ist dabei zwischen Schädigung durch Soda und Natronlauge scharf zu unterscheiden. Sodalösung verursacht bei geringem Festigkeitsabfall eine bedeutende Reduktion der Löslichkeit, während Natronlauge sowohl Festigkeit wie Löslichkeit sehr stark herabsetzt. Bei den Waschversuchen jedoch können die mechanischen Eigenschaften erheblich beeinträchtigt werden, ohne daß Unlöslichwerden eintritt. Ein Vergleich zwischen Festigkeits- und Viskositätsmessungen wird jedoch durch die Tatsache erschwert, daß der Abbau, der eine Reduktion des Molekulargewichtes und damit verringerte Viskosität hervorruft, von einer Vernetzung, die das Molekulargewicht erhöht und die Unlöslichkeit in DFA bewirkt, begleitet wird. Je nach dem Überwiegen

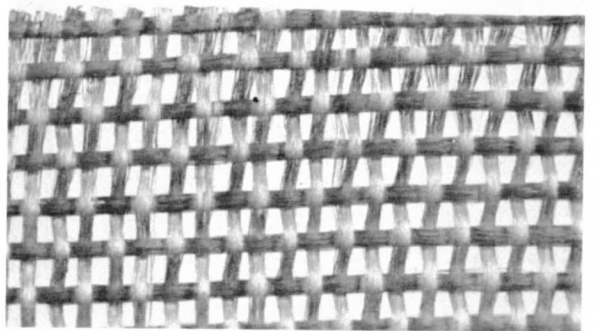
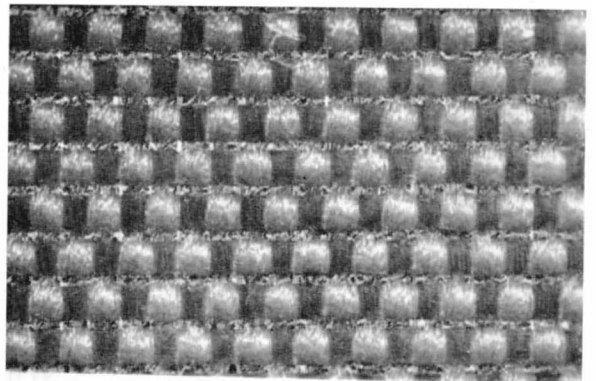


Abb. 6

Terylene Ausgangsmaterial und 1 h mit 20%iger Natronlauge behandelt (10fach vergrößert)

des einen oder des anderen-Vorganges ergeben sich so bei gleichem Festigkeitsabfall ganz verschiedene Molekulargewichte.

Die Stickstoffbestimmungen lassen keine Rückschlüsse auf eine etwa eingetretene Schädigung zu, da der Stickstoffgehalt unter allen untersuchten Bedingungen praktisch konstant blieb.

2. *Acrilan*. Sofern beim *Acrilan* die Schäden in der Größenordnung liegen, wie sie etwa durch die Waschversuche verursacht werden, verlaufen Abnahme von Festigkeit und Viskosität einigermassen parallel. Immerhin ist das beim *Orlon* über den gleichzeitigen Verlauf von Abbau und Vernetzung Gesagte auch beim *Acrilan* zu beachten. Die durch Natronlauge oder längere Einwirkung von Sodalösung hervorgerufenen Veränderungen bewirken auch bei diesem Material Reduktion der Löslichkeit in DFA, während ebenso wie beim *Orlon* der durch Sodalösung hervorgerufene Festigkeitsabfall nur gering ist.

Genügend genaue Stickstoffbestimmungen geben gleichfalls Aufschluß über allfällige Schädigungen, da der Stickstoffgehalt mit zunehmender Intensität der Einwirkung abnimmt.

3. *Dynel und Vinyon N*. Bei diesen beiden Materialien lassen sich aus den Viskositätsmessungen keine Schlüsse auf das mechanische Verhalten ziehen, da sich jede alkalische Veränderung in einer Herabsetzung der Löslichkeit unter gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität äußert. Jedoch lassen sich diese beiden Tatsachen kaum in einen Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften bringen. Da keine Änderungen im Stickstoffgehalt aufgefunden wurden, liefert auch diese Methode keinen weiteren Aufschluß.

4. *Terylene*. Beim alkalischen Abbau von *Terylene* findet, wie schon mehrfach erwähnt, keine Herabsetzung des Polymerisationsgrades statt. Es ergibt sich daher in jedem Fall die gleiche Viskosität. Beim Abbau durch Schwefelsäure allerdings läßt sich die Schädigung sowohl durch Reißversuche als auch durch Viskositätsmessungen verfolgen. Vermittels bloßer Gewichtsbestimmungen läßt sich jedoch die Wirkung von Alkalien ohne weiteres feststellen, wenn auch keine direkte Proportionalität zwischen Reißarbeit oder Reißfestigkeit und Gewichtsabnahme besteht.

5. *Polyamide*. Bei Polyamidfasern läßt sich auf Grund der viskosimetrischen Daten ein gutes Bild von allfäl-

Tabelle 13

Frakt. Nr.	cm <sup>3</sup> Bz	Zeit vom Bz-Zusatz bis z. Filtrat.	Menge g	gefüllte Substanz %	[ $\eta$ ]	M <sub>v</sub>	Bemerkungen
1. 4 g unverändertes <i>Terylene</i> , gelöst in 50 cm <sup>3</sup> m-Kresol							
1	41,5	1 h	0,425	10,6	0,535	9735	Bei Zusatz von 40 cm <sup>3</sup> Bz beginnende Trübung ohne weiteren Bz-Zusatz
2	46,0	1 h	0,587	14,7	0,492	8680	
3	46,0	2,5 h	0,869	21,7	0,466	8060	
4	50,5	1,5 h	0,848	21,2	0,216	2810	
5	75,0	14 h	0,868	21,7	0,188	2320	
			3,597	89,9			
2. 4 g unverändertes <i>Terylene</i> , gelöst in 50 cm <sup>3</sup> m-Kresol							
1	41,5	1 h	0,674	16,9	0,528	9560	
2	45,0	1 h	0,793	19,8	0,507	9040	
3	47,5	1 h	0,280	7,0	0,445	7550	
4	50,5	1 h	0,963	24,1	0,377	6030	
5	65,0	1 h	0,293	7,3	0,355	5510	
6	75,0 + 20,0 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH	14 h	0,610 3,613	15,3 90,4	0,324	4900	
3. 3 g <i>Terylene</i> , 10 h bei 80° C mit 60prozentiger Schwefelsäure behandelt, gelöst in 50 cm <sup>3</sup> m-Kresol							
1	42,0	1 h	0,305	10,2	0,463	7880	M <sub>v</sub> des nicht fraktionierten Materials: 5190
2	43,5	1 h	0,764	25,5	0,410	6760	
3	46,0	1 h	1,094	36,5	0,312	4580	
4	52,0	1 h	0,262	8,7	0,267	3700	
5	75,0 + 20 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH	14 h	0,338 2,763	11,3 92,2	0,191	2350	

ligen Schädigungen gewinnen. Wie bei vielen natürlichen Fasern nimmt die Festigkeit jedoch bedeutend schneller als der Polymerisationsgrad ab. Über weitere Einzelheiten vgl. <sup>1, 2</sup>.

### 3. Fraktionierung von Terylene

Da bisher noch keinerlei Arbeiten über eine Auftrennung von Terylene in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes vorliegen, werden im Folgenden eine Anzahl orientierender Versuche in dieser Hinsicht beschrieben. Es handelt sich hierbei nicht um eine systematische Untersuchung, da diese den Rahmen der vorliegenden Arbeit weit überschritten hätte. Die Versuche dienten vielmehr in erster Linie dem Zweck, gleichzeitig einen gewissen Einblick in die durch die auf Seite 14 beschriebenen Schädigungen mit Schwefelsäure zu erhalten.

Als Trennungsmethode diente die fraktionierte Fällung von Terylenelösungen in m-Kresol. Als Fällungsmittel kamen Methylalkohol, Aceton und ein Normalbenzin der Firma B. Siegfried, Zofingen, der Dichte 0,700 zur Verwendung. Die beiden ersterwähnten Lösungsmittel erwiesen sich als unbrauchbar, da sie eine schlagartige Ausfällung der gesamten gelösten Substanz bewirkten. Hingegen zeigte sich das Normalbenzin (in der Folge mit Bz abgekürzt) als geeignet.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate von drei typischen Versuchen zusammengefaßt ( $M_v$  = viskosimetrisches Molekulargewicht).

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die betreffenden Lösungen von Terylene in der Kälte mit Benzin versetzt wurden, die gallertigen Niederschläge nach der angegebenen Zeit abzentrifugiert, gut abgesaugt und gründlich zuerst mit Methanol und anschließend mit Aceton ausgewaschen wurden; die Trocknung im Vakuum bei 110° C dauerte 5 Stunden, um die letzten Spuren von m-Kresol zu entfernen. Die Viskositätsmessungen wurden in der auf S. 25 ff. beschriebenen Weise durchgeführt.

Die angeführten Versuche zeigen, daß es prinzipiell möglich ist, Terylene durch allmählichen Zusatz eines Fällungsmittels in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes aufzuspalten.

Nach Abschluß dieser Arbeiten wurden die Versuche von GORDIJENKO<sup>24</sup> über die Fraktionierung verschiedener synthetischer Fasern, darunter auch Terylene, bekannt. In beiden Fällen sind die Versuchsreihen viel zu wenig umfangreich, als daß sie einen Vergleich zuließen. Prinzipiell war die dort beschriebene Durchführung die gleiche.

## III. AUSWERTUNG DER FÜR DIE PRAXIS WICHTIGEN BEFUNDE

Für die Praxis sind alle diejenigen Resultate der vorliegenden Arbeit von Interesse, die Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Umfang die bei der Veredlung, Verarbeitung, Reinigung usw. üblichen Prozesse auf synthetische Fasern angewandt werden dürfen, ohne eine ins Gewicht fallende Schädigung des Materials zu bewirken. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die vorliegenden Versuche rein wissenschaftlichen Zwecken dienten und daher zum Teil unter stark idealisierten und zum Teil unter extremen Bedingungen durchgeführt wurden, wie sie in der Textilpraxis kaum vorkommen. Die gefundenen Zahlenwerte dürfen daher nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragen werden und können in vielen Fällen nur einen ungefähren Anhalt geben. Im Folgenden handelt es sich auch nur um einen summarischen Überblick, weshalb in jedem Fall auf die genauen Zahlenwerte im experimentellen Teil verwiesen sei.

Aus den eigentlichen Waschversuchen läßt sich für die einzelnen untersuchten Materialien Folgendes herauslesen:

*Orlon* wird durch Kochwäschen nur wenig geschädigt, sofern der  $p_H$ -Wert niedrig genug liegt. Mit zunehmender Alkalität steigt die Schädigung rasch an. Eine allfällige Schädigung durch Perborat wird von dem viel stärkeren Angriff durch Alkali überdeckt. Ganz ähnlich verhält sich *Acrilan*.

Die Wirkung auf *Dynel* und *Vinyon N* liegt in der gleichen Größe. Doch scheint bei diesen Materialien die schädigende Wirkung des Oxydationsmittels diejenige des Alkalis zu übertreffen.

Beim *Terylene* ist die schädigende Wirkung allein dem Alkali zuzuschreiben. Auch bei diesem Material ist daher auf einen möglichst niedrigen  $p_H$ -Wert und insbesondere auf die Abwesenheit von freier Natronlauge zu achten, während Soda einen geringen Einfluß hat. Eine chemische Schädigung im Sinne eines wirklichen Abbaues ist jedoch nicht zu erwarten, da sich die spezifische Festigkeit nur geringfügig verändert. Die Festigkeitsabnahme ist vielmehr nur auf den Substanzverlust zurückzuführen.

*Polyamide* erleiden durch Kochwäschen in jedem Fall eine erhebliche Schädigung, wobei die Verwendung von perborathaltigen Waschmitteln besonders gefährlich ist. Grilon erweist sich in dieser Hinsicht noch wesentlich empfindlicher als Nylon. Perlon dürfte sich wegen der gleichen chemischen Konstitution sehr ähnlich verhalten. Im übrigen vgl. <sup>1, 2</sup>.

Für die reine Alkalieinwirkung ergibt sich folgendes Bild: *Orlon* ist Sodalösung gegenüber auch in der Siedehitze weitgehend beständig, sofern man die Festigkeitseigenschaften betrachtet. In chemischer Hinsicht tritt jedoch eine erhebliche Veränderung auf (vgl. die Viskositätsmessungen), die sich in Vergilben und hartem Griff praktisch auswirkt. Das gleiche gilt in noch höherem Maße für siedende Natronlauge von 10%, doch kommt hier noch eine rapide Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften hinzu. Auch 2,5prozentige siedende Natronlauge schädigt noch ganz bedeutend stärker als 10prozentige Sodalösung.

Auch hier verhält sich *Acrilan*, wie bei den Waschversuchen, ganz ähnlich. Die Schädigung ist jedoch im allgemeinen noch stärker.

*Dynel* und *Vinyon N* zeigen eine außerordentlich hohe Beständigkeit gegenüber Alkalieinflüssen, erleiden jedoch eine sehr starke Schrumpfung. Besonders bemerkenswert ist, daß Natronlauge nicht nennenswert stärker als Sodalösung wirkt.

Aus dem oben bei den Waschversuchen über das *Terylene* Gesagten ergibt sich ohne weiteres, was bei der Einwirkung von Alkali zu erwarten ist. Fig. 16 und 17 sowie die Abb. 3-6 zeigen die Folgen der Alkalibehandlung deutlich. Da die hohe spezifische Festigkeit des *Terylene*s jedoch nahezu erhalten bleibt, lassen sich durch Alkalibehandlung möglicherweise besonders feine Gewebe herstellen.

Die Wirkung von Alkali auf *Polyamidfasern* wurde aus den schon erwähnten Gründen nicht näher untersucht. Von den an *Orlon* und *Terylene* untersuchten reinen Natriumperborat-Einwirkungen gilt, daß auf das *Terylene* nur das alkalische Milieu in oben erwähntem Sinne schädigend wirkt, während beim *Orlon*, abgesehen von der Wirkung des Alkalis, offenbar, wenn auch in sehr geringem Maße, ein oxydativer Abbau stattfindet.

Die nur an *Terylene* geprüfte Wirkung von Schwefelsäure zeigt, daß erst bei außerordentlich intensiver Einwirkung eine nennenswerte Schädigung auftritt, während beispielsweise 30-vol.-prozentige Schwefelsäure bei 50° C nahezu unschädlich ist. Über weitere Einzelheiten vgl. <sup>29</sup>.

#### IV. ZUSAMMENFASSUNG

1. An Geweben aus *Orlon*, *Acrilan*, *Dynel*, *Vinyon N*, *Terylene*, *Nylon* und *Grilon* wurden nach Bestimmung der physikalischen Daten Waschversuche in einer kleinen Trommelwaschmaschine unternommen. Dabei wurden die Unterschiede zwischen perborathaltiger und perboratfreier Kochwäsche untersucht. Weiterhin kamen Versuche über die Einwirkung von Natriumperborat allein sowie

von Alkalien verschiedener Konzentrationen auf die oben erwähnten Fasern zur Durchführung.

2. Die Bestimmung der mechanischen Schädigung erfolgte durch Reißversuche, wobei der Arbeitsmodul als Vergleichsgröße diente. Es konnte gezeigt werden, daß die Beständigkeit gegenüber den oben erwähnten Behandlungen im allgemeinen in folgender Reihenfolge abnimmt: *Dynel* und *Vinyon N*, *Orlon*, *Terylene*, *Acrilan*, *Polyamide*. Die chemischen Veränderungen der Polymeren ließen sich durch Viskositätsmessungen, in einigen Fällen durch Bestimmung der Gewichtsabnahme sowie, bei den acrylnitrilhaltigen Fasern, durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes feststellen. Diese Fasern wurden auch röntgenographisch untersucht, wobei vor allem im Diagramm des *Acrilans* deutliche Änderungen auftraten.

3. Soweit die entsprechenden Zusammenhänge schon bekannt waren, wurden aus den gemessenen Viskositäten die Molekulargewichte bzw. deren Veränderungen berechnet. Es konnte gezeigt werden, daß die polyacrylnitrilhaltigen Fasern eine je nach angewandter Alkalikonzentration mehr oder weniger starke Schädigung erleiden, wobei sich die chemische Struktur weitgehend verändert, ohne daß sich dies im viskosimetrischen Molekulargewicht stark auswirkt. In gewissen Fällen verunmöglicht die Unlöslichkeit des geschädigten Materials viskosimetrische Messungen.

Bei den Polyamiden konnte ein Abbau festgestellt werden, der sich in einer Reduktion des Molekulargewichtes äußerte.

4. Beim *Terylene* wurde auch die Schädigung durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen und Temperaturen noch verfolgt. Es konnte gezeigt werden, daß *Terylene* durch Alkali nur erodiert wird, durch Schwefelsäure dagegen chemisch abgebaut wird. Dieser Abbau ließ sich durch viskosimetrische Bestimmung des Molekulargewichtes verfolgen. Weiterhin war an *Terylene* eine wenigstens teilweise Auftrennung in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes möglich.

5. Als Grundlage für die Veränderungen der Gewebe durch Natriumperborat wurden eine Anzahl Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Verbindung durchgeführt, insbesondere über die Temperaturabhängigkeit. Bei diesen Versuchen erwies sich die Alkalikonzentration als geschwindigkeitsbestimmende Komponente.

Leer - Vide - Empty

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 SCHEFER W., Über das physikalisch-chemische Verhalten synthetischer Polyamidfasern. Dissert. ETH Zürich 1954.
- 2 SCHWEMMER M., Untersuchungen über den photochemischen Abbau von Polyamidfasern. Dissert. ETH Zürich 1955.
- 3 KOCH P.-A., Text. Rdsch. 6, 403 (1951).
- 4 GRÜNSTEIDL E. und H. PREUSSLER, Chemische Faserstoffe und ihre Eigenschaften. Wien: Pinguin-Verlag 1953.
- 5 ZOLLINGER H., Chimia 7, 222 (1953).
- 6 GOLDSTEIN K. R., Melliand 32, 900 (1951).
- 7 KOCH P.-A., Text. Rdsch. 5, 414, 486 (1950).
- 8 NIEDERHAUSER J.-P., Teintex 15, 305 (1950).
- 9 REIN H., Angewandte Chemie 61, 241 (1949).
- 10 SODAY F. J., Papers Am. Ass. Text. Techn. 8, Nr. 1, 12 (1952).
- 11 WOODRUFF J. A., Am. Dyest. Rep. 40, 402 (1951).
- 12 GROVE C. S. jr. u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2318, 2372 (1952).
- 13 HOUTZ R. C., Text. Res. J. 20, 786 (1950).
- 14 WALKER E. E., J. Appl. Chem. 2, 470 (1952).
- 15 CASEY R. S. und C. S. GROVE, Ind. Eng. Chem. 41, 2119 (1949).
- 16 MONCRIEFF R. W., Artificial Fibers. London: Nat. Trade Press 1950.
- 17 ECKERT, K'seide Z'wolle 27, 93 (1949).
- 18 RUGELEY E. W., T. A. FEILD jr. und G. H. FREMON Ind. Eng. Chem. 40, 1724 (1948).
- 19 MARTEL J., L'Industrie Textile Nr. 794, 16 (1953).
- 20 CASEY R. S. und C. S. GROVE, Ind. Eng. Chem. 40, 1793, 1851 (1948).
- 21 Dynel Fabrics, Chemical Resistance. Hrsg. Carbide and Carbon Chem. Comp. New York 1952.
- 22 RIECKOFF K., Z. ges. Textilind. 54, 619 (1952).
- 23 Dynel. Technical Information. Hrsg. Carbide and Carbon Chem. Comp. New York 1950.
- 24 GROVE C. S. u. a., Ind. Eng. Chem. 42, 1983, 2036 (1950).
- 25 - Silk and Rayon 21, 534 (1947).
- 26 - Silk and Rayon 21, 1396 (1947).
- 27 GRIEHL W., Faserf. Textt. 4, 380 (1952).
- 28 - The Dyer 104, 475 (1950).
- 29 RIDGE B. P., J. Text. Inst. 44, P 48 (1953).
- 30 - Brit. Rayon and Silk J. 29, Nr. 342, 48 (1952).
- 31 ASTBURY W. T. und C. J. BROWN, Nature 158, 871 (1946).
- 32 HARDY D. V. N. und W. A. WOOD, Nature 159, 673 (1947).
- 33 Du Pont, Text. Manufacturer 70, 355 (1944).
- 34 - Am. Dyest. Rep. 40, 312 (1951).
- 35 UMSTÄTTER H., Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Berlin: Springer 1952.
- 36 PHILIPPOFF W., Viskosität der Kolloide. Dresden: Steinkopf 1942.
- 37 SCHMIDT G., Koll. Z. 114, 106 (1949).
- 38 SCHULZ G. V., Experientia 8, 171 (1952).
- 39 SCHULZ G. V., Koll. Z. 115, 90 (1949).
- 40 TAYLOR G. B., J. Am. Chem. Soc. 69, 635 (1947).
- 41 ACHHAMMER B. G., F. W. REINHART und G. M. KLINE, J. Appl. Chem. 1, 301 (1951).
- 42 HOUWINK R., J. prakt. Chemie 157, 15 (1940).
- 43 HOSHINO K. und M. WATANEBE J. Chem. Soc. Japan 70, 24 (1949).
- 44 MARSHALL I. und A. TODD, Trans. Faraday Soc. 49, I, 67 (1953).
- 45 MAMIYA Y., J. Soc. Chem. Ind. Japan 44, 860 (1941) [= J. Text. Inst. 39, A 315 (1948)].
- 46 MCCARTNEY J. R., Modern Plastics 30, Nr. 11, 118 (1953).
- 47 BRENNECKE H., Melliand 33, 946 (1952).
- 48 PIEPER E., Melliand 32, 667 (1951).
- 49 EDELMANN K., Faserf. Textt. 3, 412 (1952).
- 50 HERRENT P., J. Polymer Science 8, 346 (1952).
- 51 DONOHUE R. O., Iowa State Coll. J. Sci. 18, 25 (1943) [= J. Text. Inst. 35, A 112 (1944)].
- 52 EGGERTON G. S., De Tex 11, 28 (1952).
- 53 WATERS E., J. Soc. Dyers Col. 66, 609 (1950).
- 54 GORDJENKO A., Faserf. Textt. 4, 499 (1953).
- 55 HUNYAR A. und H. REINHARDT, Faserf. Textt. 4, 454 (1953).
- 56 HELD F., Fachorgan f. Textilveredlung SVF 9, 405 (1954).
- 57 ICI, Terylene Polyester Fibre [= Fachorgan f. Textilveredlung SVF 9, 409 (1954)].
- 58 WIDALY, Seifen - Öle - Fette - Wachse 49, 366 (1953).

## CURRICULUM VITAE

Am 29. August 1929 wurde ich als Sohn des Günter Oskar Dyhrenfurth, alt Professor für Geologie an der Universität Breslau, und der Irene Dyhrenfurth geb. Klar in Breslau (Deutschland) geboren. Ich bin Bürger von Wassen/Uri. Von 1935 bis 1945 besuchte ich in Breslau die Volksschule und die Maria-Magdalena-Oberschule. Von 1945 an war ich Schüler der Oberschule an der Armgartstraße in Hamburg, wo ich im Frühjahr 1948 die Maturitätsprüfung bestand. Vom Herbst 1948 bis zum Frühjahr 1952 studierte ich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Chemie und erhielt am 16. Juni 1952 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1952 bis 1954 an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in St.Gallen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Engeler durchgeführt.