

## Über Probleme auf dem Gebiet der Zellwolle<sup>1)</sup>

Von Direktor Dr. J. KLEINE, I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen

Die Probleme auf dem Gebiet der Zellwolle können ein-  
geteilt werden in

- I. Rohmaterialienprobleme,
- II. Qualitätsprobleme und
- III. Verarbeitungsprobleme.

Von einer Erörterung der unter III genannten Probleme soll hier Abstand genommen werden, da diese zum großen Teil in das Arbeitsgebiet des Textilingenieurs fallen und für die Mehrzahl der Fachgenossen von geringerem Interesse sind.

Auch hinsichtlich der unter I und II genannten Punkte muß ich mir bei der zur Verfügung stehenden Zeit gewisse Beschränkungen auferlegen. Die folgenden Ausführungen erheben demgemäß nicht den Anspruch, eine umfassende oder gar erschöpfende Darstellung der Probleme auf dem Zellwollgebiet zu geben.

Der Zusammenstellung liegen zum Teil bisher nicht veröffentlichte Arbeiten aus den Laboratorien und Betrieben der I. G. Farbenindustrie A.-G. zugrunde.

### I. Rohmaterialienprobleme.

Auf Grund der starken Steigerung der Zellwolle- und Kunstseideproduktion muß dem Rohmaterialienverbrauch erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden mit dem Ziel, Rohstoffe und Chemikalien weitgehend einzusparen. Die Sicherstellung der Cellulosebasis ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten behandelt worden<sup>1)</sup>; es ist deshalb nicht nötig, im Rahmen dieses Vortrages hierauf einzugehen. Was die Regenerierung der beim Spinnprozeß verwendeten Chemikalien anbelangt, bereitet die Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Acetatseide und Acetatzellwolle keine technischen Schwierigkeiten. Dagegen war dieses Problem bei den nach dem Kupfer- und Viscoseverfahren hergestellten Fasern bisher nur unbefriedigend gelöst.

Auf dem Gebiet der Kupferfaser konnten nun in den letzten Jahren mit den sog. Wofatiten<sup>2)</sup> erhebliche technische Fortschritte erzielt werden.

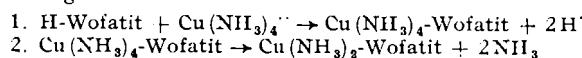
Die Wofatite sind neuartige Austauschadsorbentien, die auf Basis von Kunstarzen entwickelt worden sind und in ihrer Struktur den Bakeliten und Aminoplasten verwandt sind. Von den bekannten chemisch indifferenten Kunststoffen dieser Art unterscheiden sich die Wofatite durch hohe Aktivität, die teils durch ihre innere Struktur, teils durch zusätzlichen Einbau von stark sauren bzw. basischen Gruppen bedingt ist, die den chemischen Charakter erheblich verstärken. Die Wofatite sauren Charakters sind u. a. ähnlich wie die Zeolithe zum Kationenaustausch befähigt, während die Aminharze zum Anionenaustausch geeignet sind. Darüber hinaus besitzen beide Harztypen ähnlich wie Aktivkohlen eine gewisse Allgemeinadsorption. Insbes. sind sie auch zur Adsorption größerer Ionenkomplexe befähigt. Von dieser letzteren Eigenschaft wird bei Anwendung der Harzaustauscher für die Aufarbeitung der Abwässer der Kupferkunstseide und Kupferzellwolle Gebrauch gemacht. Dabei wird das beim Spinnprozeß gebildete Kupfer und Ammoniak enthaltende Blauwasser über Wofatit geleitet, wobei der anfangs als Wasserstoff-Austauscher vorliegende Wofatit das

<sup>1)</sup> Vortrag auf dem Vortragstagung des VDCh in Breslau am 13. Februar 1942; *L. Geiger*, Zellwolle aus Kartoffelkraut, Zellwolle 4, 62 [1938]; *M. Steude*, Rohstoffprobleme in der Zellwollindustrie, ebenda 5, 3 [1939]; *F. Dorn*, Die Zellstoff- und Papierwirtschaft im großdeutschen Raum, Vierjahresplan 8, 817 [1939]; *W. Schieber*, Neue Rohstoffgrundlagen der deutschen Zellwollindustrie, ebenda, S. 1187; *R. E. Dör*, Stroh- und Kiefernzellstoff und deren Direktverarbeitung zu Textilfasern, Papierfabrikant 37, 1 [1939]; *F. Sauckel*, Ein neuer Rohstoff durch eine geniale Idee des Führers, Vierjahresplan 4, 694 [1940]; *W. Schieber*, Kartoffelkraut -- Solanum, ebenda, S. 695; *R. Peuckert*, Kartoffelkraut als Rohstoffquelle, ebenda, S. 697; *P. Reinhold*, Zellstoff und Papier aus Kartoffelkraut, ebenda, S. 699; *F. Dorn*, Die Zellstoff- und Papierwirtschaft in und nach dem Kriege, ebenda, S. 1033; *F. Reible*, Rohstoffgrundlagen der deutschen Zellwoll-Industrie, Kunstseide u. Zellwolle 23, 3 [1941]; *H. Müller*, Autarkie und Cellulose in Italien, Chemiker-Ztg. 65, 23 [1941]; *W. Schieber*, Neue Rohstoffquellen und Aufschlußverfahren für Cellulose, Kunstseide u. Zellwolle 23, 228 [1941]; *v. Weitstein*, Vortrag auf der 3. Forschungstagung des Zellwolle- und Kunstseideringers, Melland Textilber. 28, 8 [1942].

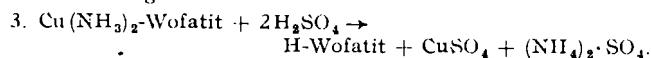
<sup>2)</sup> *R. Grießbach*, Neue Wege auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung, ebenda 20, 577 [1939]; *R. Grießbach*, Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis, Beihet zur Ztschr. des VDCh Nr. 31, auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 52, 215 [1939].

Kupfer je nach seinem Beladungszustand als Tetra- bzw. Diamin bindet gemäß Gl. 1 und 2.

#### Beladung:



#### Wiederbelebung:



Die Wiederbelebung erfolgt zweckmäßig mittels der zum Entkupfern von Kupferseide benutzten Spinsäure nach Gl. 3, wobei die Spinsäure unter Abstumpfung der überschüssigen Säure zugleich an Kupfer angereichert wird. Als Regenerat fällt eine Kupfersulfat-Lösung an, welche direkt zu einsatzfertigem Salz mit Soda gefällt werden kann.

Das **Wofatit-Verfahren** hat gegenüber der bisher ziemlich allgemein angewandten Kalkfällung mit nachfolgender Lösung des Niederschlags durch Spinsäure und Zementation insbes. folgende technische Vorteile:

1. Die Regeneration von Kupfer wird vereinfacht und verbilligt.
2. Die Kupfer-Ausbeute steigt von bisher 92% auf 96–98%.
3. Das Spinnwasser, das beim bisherigen Spinnprozeß verloren gegeben werden mußte, kann erneut eingesetzt werden, wodurch die Herstellungskosten erheblich erniedrigt werden.
4. Mit dem entkupfernten Blauwasser wird zugleich der gesamte Wärmeinhalt des Spinnwassers zurückgeführt.
5. Durch die mehrmalige Benutzung des Spinnwassers wird das Ammoniak so weit angereichert, daß es nach einem thermischen oder Adsorptionsverfahren wirtschaftlich zurückgewonnen werden kann. Die I. G. Farbenindustrie A.-G. bedient sich hierbei eines thermischen Verfahrens, bei dem ein 4%iges Kondensat gewonnen wird, das anschließend zu 25%igem Ammoniak rektifiziert wird.

Die Wiedergewinnung von Kupfer, Ammoniak und Spinnwasser kann somit durch Einführung des Wofatit-Verfahrens als technisch gelöst betrachtet werden.

Schwieriger ist die Rückgewinnung der Chemikalien bei der Herstellung von Viscosefasern. Teilweise gelöst wurde in den letzten Jahren die Rückgewinnung von **Schwefelkohlenstoff**.

Von dem eingesetzten Schwefelkohlenstoff bleiben i. allg. etwa 70% unzersetzt, während der Rest in Form von Schwefelwasserstoff und Schwefel anfällt. Am leichtesten läßt sich nun der Teil des Schwefelkohlenstoffs regenerieren, der im sauren Gespinst verbleibt. Diese Menge hängt vom Spinnverfahren ab und schwankt bei Zellwolle zwischen 30 und 70%. Zu diesem Zweck werden die Zellwollfäden möglichst zusammengefäßt durch eine mit heißem Wasser gefüllte geschlossene Apparatur geleitet, wobei der Schwefelkohlenstoff zum Verdampfen gebracht wird. Die weitere Wiedergewinnung erfolgt durch Kondensation, Öl oder Kohle. Die Wiedergewinnung ist heute in den deutschen Zellwollefabriken durchweg eingeführt oder in Durchführung begriffen. Im allg. lassen sich auf diese Weise 35–40% der eingesetzten  $\text{CS}_2$ -Mengen zurückgewinnen.

Schwieriger gestaltet sich die Rückgewinnung von  $\text{CS}_2$ , bzw. seinen Umsetzungsprodukten aus den Abgasen der Spinnerei und den Abwässern, da die Konzentration dieser Stoffe hier außerordentlich gering ist.

Technisch ungelöst ist die Rückgewinnung von Natriumlaugé und Schwefelsäure aus dem beim Spinnprozeß gebildeten Natriumsulfat.

Dieses Problem ist mehrfach mittels Elektrolyse zu lösen versucht worden. In den letzten Jahren ist die **Natriumsulfat-Elektrolyse** mit Eisen- und Quecksilber-Kathoden von *Grube u. Stainoff*<sup>3)</sup> eingehend bearbeitet worden. In Ergänzung hierzu soll im folgenden kurz über das Ergebnis unserer Arbeiten berichtet werden.

Für die Elektrolyse wurde eine Quecksilber-Kathode benutzt, mit der allein aus Natriumsulfat eine für den Viscoseprozeß genügend

<sup>3)</sup> *Grube u. Stainoff*, Über die Gewinnung von Natriumhydroxyd und Schwefelsäure durch elektrolytische Zersetzung des Natriumsulfats, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 640 [1938]; *H. v. Horne*, „Elektrolytische Zersetzung von wässriger Natriumsulfatlösung mit Zellstoff-Diaphragmen“, Chem. Techn. 15, 19 [1942].

reine Natronlauge unmittelbar hergestellt werden kann. Außerdem braucht bei diesem Verfahren nur ein Diaphragma angewandt zu werden, während bei der Verwendung anderer Kathoden zwei Diaphragmen erforderlich sind<sup>4).</sup>

Auf Grund der Ergebnisse mit einer waagerechten über 1 Jahr in Betrieb befindlichen Zelle von 9000 A wurde die horizontale Quecksilber-Kathode schließlich verlassen und durch eine besonders konstruierte vertikale Quecksilber-Kathode<sup>5)</sup> ersetzt. Als Anodenflüssigkeit wurde 20%ige  $H_2SO_4$  mit 15%  $Na_2SO_4$  erhalten.

An Stelle eines keramischen Diaphragmas wurde von uns insbes. zwecks Verminderung des elektrischen Widerstandes ein besonders gutes und dünnes Diaphragma aus Naturlatek<sup>6)</sup> verwandt, das nach einem besonderen Verfahren hergestellt wird und eine hohe spezifische Trennwirkung zwischen Anolyt und Katholyt ergibt.

Als Anodenmaterial erwies sich eine übereutektische Legierung von Silber in Blei brauchbar, die gegen den anodischen Angriff der schwefelsauren Lösungen beständig ist und eine farblose, klare Säure ohne Gehalt an Blei und Silber liefert<sup>7).</sup>

Bei der von uns gewählten Anordnung konnte der Stromverbrauch weiter gesenkt werden, u. zw. auf 400 kWh/100 kg NaOII bei der horizontalen und auf 315 kWh/100 kg NaOII bei der vertikalen Quecksilber-Kathode. Die Badspannung betrug 5,5 bzw. 4,5 V, die Stromausbeute 95%. Der Stromverbrauch liegt also bei der vertikalen Zelle nur etwa 10% höher als bei der Kochsalz-Elektrolyse. Die Benutzung des Diaphragmas bringt es jedoch mit sich, daß mit Rücksicht auf die Badspannung nur inäßige Stromdichten angewandt werden können. Die Stromdichten sind etwa 2 $\frac{1}{2}$  · 3 mal geringer als bei der Chloralkali-Elektrolyse, wodurch wesentlich höhere Anlagekosten bedingt sind.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß auf dem Gebiet der Natriumsulfat-Elektrolyse zwar Fortschritte erzielt wurden, ohne daß es jedoch gelungen wäre, dieses Problem einer wirtschaftlichen Lösung zuzuführen.

## II. Qualitätsprobleme.

Die Qualität der Zellwolle ist abhängig

1. von der Cellulose,
2. von der Herstellung der Spinnlösung sowie den Spinnbedingungen und
3. von der Art der Nachbehandlung.

Der Einfluß der Cellulose auf die Qualität der Zellwolle ist in den letzten Jahren vielfach erörtert worden<sup>8).</sup> Zwecks Erzielung einer möglichst nativen Cellulose wurde das Salpetersäure-Aufschlußverfahren<sup>9)</sup> entwickelt, das neben die klassischen Sulfit- und Sulfat-Verfahren getreten ist. Die Bestrebungen, besonders aus dem pentosanreichen Laubholzern durch alkalischen Aufschluß einen möglichst reinen, pentosanarmen und hochalphacellulosehaltigen Zellstoff in guter Ausbeute zu erhalten, ließen in letzter Zeit von verschiedenen Seiten Verfahren aufkommen, die auf einer Kombination von saurer Vorhydrolyse mit Mineralsäuren und anschließendem alkalischen Aufschluß unter Druck beruhen<sup>10).</sup> Zwecks Steigerung der Qualität der nach den verschiedenen Aufschlußverfahren gewonnenen Zellstoffe wurden außerdem die verschiedenen Veredlungsverfahren weiter entwickelt und ausgebaut. Aufschluß- und Veredlungsverfahren gestatten heute die Herstellung von hochwertigen Edelzellstoffen, die mit gutem Erfolg zur Erzeugung von Kupfer- und Acetatfasern verwendet werden können. Auch beim Viscoseprozeß setzt sich immer mehr die Erkenntnis durch, daß zur Erzeugung von Spitzenzualitäten zweckmäßig von hochwertigen Zellstoffen ausgegangen wird. Unter anderem ist bei Einsatz derartiger Zellstoffe das Spinnen hochfester Fasern und die

Erzielung besserer physikalischer Konstanten wesentlich erleichtert. Auch für die Herstellung handelsüblicher normaler Viscose-Zellwollen ist eine weitere Verbesserung der Zellstoff-Qualitäten anzustreben, wenngleich in diesen Fällen die Veredlung nicht so weit wie beim Kupfer- und Acetatprozeß getrieben zu werden braucht.

Wie besonders von *W. Schieber* ausgeführt wurde, sind für die Beurteilung eines Faserzellstoffes nicht nur die chemischen Daten und der Durchschnittspolymerisationsgrad, sondern auch die Polymolekularität im Sinne von *G. V. Schulz* von großer Bedeutung<sup>11).</sup> Nach neueren Feststellungen von *Staudinger* ist der Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Reißfestigkeit gering, sofern eine bestimmte Grenze nicht unterschritten wird. Das gleiche gilt hinsichtlich des Quellwertes. Dagegen wirkt sich ein hoher Polymerisationsgrad günstig auf eine Reihe anderer Eigenschaften, insbes., geeignete Spinnbedingungen vorausgesetzt, auf die Scheuerfestigkeit aus<sup>12).</sup> Bei den heute handelsüblichen Zellwollen schwankt der Polymerisationsgrad zwischen 250 und 500 gegenüber 2000 und mehr bei Baumwolle. Einer weiteren Steigerung des Polymerisationsgrades sind durch die technischen Verarbeitungsmöglichkeiten Grenzen gesetzt.

In diesem Zusammenhang muß auch auf die sog. Markstrahlzellen hingewiesen werden, deren Anteil im unveredelten Buchenholzzellstoff 18—25% gegenüber bis zu 5% beim Fichtenholzzellstoff beträgt. Wie insbes. *Kienitz* und *Klauditz* vor einiger Zeit ausführten, unterscheiden sich die Markstrahlzellen von dem Gefäß- und Sklerenchymfaseranteil nicht nur durch niedrigeren Polymerisationsgrad, sondern auch durch höheren Quellwert, höhere Laugelöslichkeit, höheren Fett- und Aschegehalt und in ungebleichtem Zustand auch durch höheren Lignin-Gehalt<sup>13).</sup> Nach unseren Untersuchungen führt die Entfernung der Markstrahlzellen zu einer weiteren Steigerung der Qualität des Zellstoffes, was sich insbes. bei der Erzeugung von Spitzenprodukten sehr günstig auswirkt. Die Markstrahlzellen können in einfacher Weise durch Schlammnen der wäßrigen Fasersuspension über ein geeignetes Sieb entfernt werden. Zur Vermeidung von Rohstoffverlusten muß bei einer solchen Arbeitsweise versucht werden, die Markstrahlzellen getrennt zu verarbeiten oder sie einer anderen nutzbringenden Verwendung zuzuführen.

Wenn wir nun zur Betrachtung des Spinnvorgangs übergehen, so muß hierbei von vornherein betont werden, daß eine peinlich genaue Nachahmung des Aufbaues der Naturfasern technisch unmöglich ist, da bei jedem Lösungsprozeß der Cellulose Bindungen gelöst werden, die in gleicher Weise nicht mehr beim Spinnprozeß zusammengebracht werden können. Die Zellwolle unterscheidet sich also von der Baumwolle nicht nur im Polymerisationsgrad, sondern auch in struktureller Hinsicht.

Bei der Zellwolle haben wir es demnach mit einem völlig neuen Textilrohstoff zu tun, der nicht in allen Eigenschaften mit den Pflanzenfasern völlig identisch sein kann.

Dies ist für viele Verwendungszwecke durchaus kein Nachteil, sondern ein Vorteil, da auf der einen Seite die Pflanzenfasern von der Natur nicht für Textilzwecke geschaffen wurden und auf der anderen Seite der Chemiker durch geeignete Führung des Herstellungsprozesses die Eigenschaften der Fasern in den gegebenen Grenzen weitgehend beeinflussen kann. Durch Variation der Herstellungsbedingungen war es möglich, in der Zellwolle mit ihren verschiedenen Qualitäten einen beinahe universellen Spinnstoff zu schaffen. Außerdem gelang es, eine Reihe von Spezialfasern herzustellen, die für bestimmte Verwendungszwecke den Naturfasern überlegen sind. Als Beispiel hierfür sei auf dem Baumwollsektor die Viscose-Cordseide für die Zwecke der Reifenindustrie und auf dem Wollsektor die Schaffung von Fasern mit stabiler Kräuselung genannt. Viscosecord zeigt u. a. eine Walkzahl von 180 000 gegenüber 30 000 bei Baumwollcord. Durch die Kräuselung wird das Wärmehaltungsvermögen der Zellwolle wesentlich verbessert und dem der Wolle angeglichen.

Umgekehrt wäre u. a. eine weitere Verbesserung der Qualität von Zellwolle für Artikel wünschenswert, die einer

- 4) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, D. R. P. 658833 (*Meßner*).
- 5) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, D. R. P. 692954 (*Meßner*).
- 6) D. R. P. 425770 (*Beckmann*); C. 1931 I, 1493, II, 2070.
- 7) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, D. R. P. 657256 (*Suchy u. Meßner*).
- 8) *H. Müller-Clemm*, Der Stand der heutigen Qualitätszellstoffe, Papierfabrikant 38, 309 [1940]; *R. E. Dörr*, „Zellstoff und Zellwolle — ein Celluloseproblem“, diese Ztschr. 53, 13, 292 [1940]; Papierfabrikant 39, 267 [1941]; *R. E. Dörr*, Entwicklung und Einsatz der Zellwolle unter Berücksichtigung von Zellstoffproblemen, Wbl. Papierfabrikat 72, 363, 373 [1941].
- 9) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, D. R. P. 500567, 528129, 503450, 546314, 518154, 557557, 647025, 681149, 664108; *G. A. Feldmann*, Salpetersäurezellstoff aus Buchenholz, Zellstoff u. Papier 18, 55 [1938].
- 10) *W. Brown*, Amer. Pat. 1889043 (SulfatAufschluß); *G. Jayme u. Schorning*, Gewinnung von pentosanarmen Zellstoffen und Furfurholz aus Rotbuchenholz, Holz als Roh- u. Werkstoff 3, 273 [1940]; *W. Schieber*, Neue Rohstoffquellen und Aufschlußverfahren für Cellulose, Kunstseide u. Zellwolle 23, 228, insbes. 233 [1941], referiert diese Ztschr. 54, 291 [1941]; *Correa*, Über die Herstellung von Zellstoffen mit hohem Reinheitsgrad an Cellulose, Cellulosechemie 22, 105, insbes. 111 [1941], referiert diese Ztschr. 54, 303 [1941]; *Klauditz*, Zur Cellulosegewinnung aus Laubholz, Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 314, insbes. 321 [1941]; *Murillero*, Über die Herstellung von Sulfitzellstoff für Viscosespinnfasern aus Pflanzenstoffen mit hohem Pentosangehalt, Papierfabrikant 40, 9 [1942]; *Schles. Zellwolle*, Patentann. P. 79812, IVb/55b (Dörr u. Koch), Verfahren zur Behandlung von cellulosehaltigen Stoffen mit *Abfalsäure* der Spinnbäder; *H. Jenzen*, Die Phrix-Werke A.-G. und ihre Forschungs-institute, Papierfabrikant 39, 257 [1941]; *Sirakoff*, Herstellung pentosanarmer Buchen-Natronzellstoffe mit Hilfe der Wasservorkochung, Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 205 [1941].

- 11) *W. Schieber*, Die Verteilung der Kettenlängen in der Cellulose, Papierfabrikant 37, 245 [1939]; *G. V. Schulz*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 102 [1938].
- 12) *A. Zart*, Scheuerprüfung von Fasern, Klepligs Text.-Z. 9, 272 [1941].
- 13) *Kienitz u. Klauditz*, Über die anatomisch bedingte unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Buchen-Sulfitzellstoffes, Holz als Roh- u. Werkstoff 3, 353 [1940]; *Kienitz u. Klauditz*, Über die anatomisch bedingten Unterschiede der chemischen Zusammensetzung und der papiertechnischen Eigenschaften des Buchen-Natronzellstoff, ebenda 4, 89 [1941]; *Papierteries Navarre Société Anonyme*, D. R. P. 574725.

stärkeren Beanspruchung in Waschprozessen unterliegen um so mehr, als diese Waschprozesse vielfach in sehr unsachgemäßer Weise durchgeführt werden. Durch Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit allein konnte das gesteckte Ziel bisher nicht erreicht werden.

Zur Frage der **Gebrauchstüchtigkeit hochfester Fasern** wurde kürzlich von *A. Zart* von den Vereinigten Glanzstoffwerken Stellung genommen<sup>14)</sup>. Es heißt dort, daß die hochfesten Zellwollen einen sehr beachtlichen Schritt vorwärts in der Faserentwicklung darstellen, die Hersteller sich dabei aber bewußt sind, daß noch wesentliche Aufgaben der Lösung harren. Am wichtigsten Gebrauchseigenschaften, in denen auch die hochfesten Zellwollen gegenüber der Baumwolle zurückstehen, werden genannt: Naßfestigkeit, Schlingenfestigkeit, Dauerbiegezahl, Quellfähigkeit sowie der standfeste Griff der Baumwollwaren, der auch nach dem Waschen erhalten bleibt und für gewisse Zwecke, wie Berufskleidung, erwünscht ist.

In Ergänzung der Ausführungen von *Zart* sei noch auf folgendes hingewiesen:

Eine Abnahme der Gewebefestigkeit, die nach der Fachgruppenmethode (Berstdruck nach 25maligem Waschen und Naß-Scheuern im Anschluß an die letzte Wäsche) bestimmt wird, tritt bei Baumwollgeweben nicht ein. Bei normalen Zellwollen des Handels beträgt diese Abnahme i. allg. 20–30%, in einzelnen Fällen sogar mehr. Bei Vistra Pkr und Duraflox sowie anderen neben hoher Festigkeit auf Gebrauchstüchtigkeit gezüchteten Zellwollen konnte die Abnahme der Gewebefestigkeit auf 10–15% gesenkt werden.

Im Zusammenhang mit der Scheuerfestigkeit soll im folgenden kurz auf den **Quellwert** eingegangen werden<sup>15)</sup>. Bekanntlich fällt die Faser beim Spinnprozeß in einem ziemlich hoch gequollenen Zustand an. Die Größe der Quellung läßt sich zahlenmäßig definieren, z. B. durch die im Innern der Faser festgehaltene Wassermenge. So hält Viscose-Zellwolle normaler Fertigung rd. 150 g Wasser auf 100 g trockene Cellulose zurück, Cupramia und Lanusa etwa 250–300 g. Rechnet man diese Zahlen auf Volumenprozente um, so ergibt sich das bemerkenswerte Bild, daß bei spinnfrischer Viscose-Zellwolle normaler Fertigung nur ein Drittel des von der Faser beanspruchten Raumes aus Cellulose-Substanz besteht, die restlichen zwei Drittel müssen wir uns als wassererfüllte Capillarräume vorstellen. Bei Cupramia und Lanusa liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, hier besteht nur ein Viertel bis ein Fünftel des Volumens aus Cellulose. Der Spinnprozeß, bei dem wir mit etwa 5–7 vol.-%igen Lösungen arbeiten, ist

gewissermaßen nur eine Konzentratbildung und bricht bei einem 20–30%igen Konzentrat ab.

Bei der betriebsmäßigen Trocknung wird die Quellung bis auf einen Quellgrad von rd. 100 irreversibel gesenkt, d. h. wenn man die Faser wieder naß macht, dann saugen 100 g trockene Faser noch rd. 100 g Wasser in das Innere des Fasergerüstes ein. Auf Volumen unge rechnet, haben wir bei wieder genäßten Fasern eine etwa 40%ige Raumerfüllung. Beim Trocknen steigt die Raumerfüllung, wie sich durch Volumenmessungen feststellen

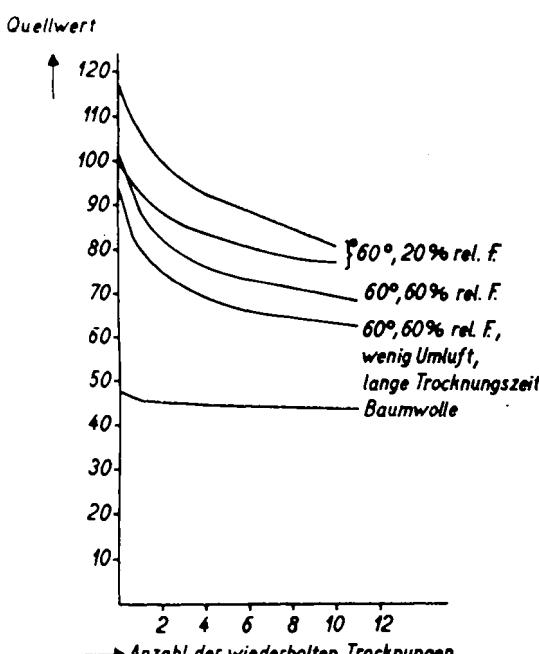


Abb. 1. Quellwertsenkung bei wiederholter Trocknung.

<sup>14)</sup> *A. Zart*, „Hochfeste Fasern und ihre Gebrauchstüchtigkeit“, *Chemie* **55**, 11 [1942].  
<sup>15)</sup> *O. Kratky*, „Der mikellare Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate“, *ebenda* **53**, 153 [1940]; *O. Kratky*, Die übermolekulare Struktur der Cellulose, *Kolloid-Z.* **98**, 301 [1941]; *P. H. Hermans*, Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Cellulosegele, *ebenda*, S. 311; *E. Hubert*, *A. Matthes* u. *K. Weisbrod*, Die Gel-Struktur künstlicher Fasern aus regenerierter Cellulose, *ebenda* **98**, 173 [1942].

läßt, auf reichlich 80%. Diese Strukturverhältnisse bewirken zusammen mit der hohen Reinheit der Faser, die im Gegensatz zu Naturfasern keine Fremdstoffe wie Cuticula, Wachse, Harze oder sonstige hydrophobe Fettkörper enthält, das bekannte hohe Saugvermögen der Zellwolle.

Diese Eigenschaften sind allgemein bekannt. Weniger beachtet ist dagegen die Tatsache geblieben, daß die Quellfähigkeit keinen konstanten Wert hat, sondern bei wiederholtem Naßmachen und Trocknen stetig abnimmt (s. Abb. 1).

In ihr ist die Abhängigkeit des Quellwertes von der Anzahl der Feuchtigkeits- und Trocknungsvorgänge in vier Versuchsreihen dargestellt. Die hierfür verwendeten Zellwollproben sind aus derselben nassen Zellwolle mit einem Naßquellwert von 150 hergestellt und wurden durch Variation bei der ersten Trocknung auf Quellwerte zwischen 117 und 93 $\frac{1}{2}$  gebracht. Diese vier Zellwollproben werden bis zu 13mal mit dest. Wasser angefeuchtet und wieder getrocknet. Dabei sinkt die Quellfähigkeit anfangs rasch, dann langsam ab und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert; die Geschwindigkeit des Abfalls wird maßgebend von den Trockenbedingungen bestimmt; je höher die relative Feuchtigkeit in der Trockenluft ist, desto stärker sinkt der Quellwert ab. Eingehende Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß der Grenzquellwert, dem die Faser zustrebt, zwischen 50 und 55, also nicht viel höher als der der mercerisierten Baumwolle liegt. Bei gebeuchter und gebleichter Baumwolle sinkt der Quellwert im Gegensatz zur Zellwolle nur ganz unbedeutend ab (47 → 41).

Bei der Zellwolle geht Hand in Hand mit dem Absinken der Quellfähigkeit — vermutlich durch das immer wiederholte Aufquellen und Schrumpfen bedingt — eine tiefgreifende Veränderung in der Gefügestruktur, die sich schon auf halbem Wege in einer Abnahme der Scheuerfestigkeit in nassen Zustand bemerkbar macht. Dieser Erscheinung läßt sich durch rein spinntechnische Maßnahmen nur schwer beikommen.

Bis zur Lösung dieser Aufgabe sind wir auf **Nachbehandlungsverfahren** angewiesen. Auf einzelne Verfahren sei im folgenden kurz eingegangen.

Zwecks Verminderung des Quellwertes der Viscose- und Kupferfasern ist schon verhältnismäßig frühzeitig eine Behandlung mit Formaldehyd sowie eine Einlagerung von Formaldehydharnstoffen vorgeschlagen worden. Durch die Formaldehyd-Behandlung, die sog. Sthenosage, wird nicht nur eine Acetalisierung, sondern auch eine Vernetzung der OH-Gruppen herbeigeführt. Hierdurch werden die Quellfähigkeit verringert sowie die Naßfestigkeit und Formbeständigkeit erhöht. Die Nachteile des Verfahrens bestehen darin, daß u. U. bei Verwendung saurer Katalysatoren, wenn die Arbeitsbedingungen nicht genau eingehalten werden, hydrolytische Schädigungen der Faser auftreten und außerdem die Faser leicht zu einer gewissen Sprödigkeit neigt, die sich in einer höheren Empfindlichkeit gegen Knicken und Biegen sowie in einem Rückgang der Scheuerfestigkeit äußert.

Ein anderer Weg ist die bekannte Kombination des Formaldehyds mit Harnstoff zwecks Beseitigung der Porosität der Faser durch ein in Wasser nicht quellendes Kondensationsharz. Man hat diese Kunstharze vielfach mit den Kittsubstanzen der nativen Cellulose verglichen. Während Kittsubstanzen jedoch nur in Bruchteilen eines Prozentes in der nativen Cellulose vorhanden sind, beträgt der Gehalt an Kunstharzen bisher mehrere Prozent.

Bei der Ausrüstung mit Formaldehydharnstoff wird ebenfalls die Quellfähigkeit vermindert und die Naßfestigkeit und Formbeständigkeit erhöht sowie die Knitterbildung vermindert. Hierbei muß jedoch eine gewisse Versprödung der Faser in Kauf genommen werden, die ihrerseits eine Qualitätsverminderung zur Folge hat.

Um diesen Fehler ganz oder teilweise zu vermeiden, haben wir Versuche unternommen, das unelastische Harz durch geeignete elastischere Kunstharze zu ersetzen, die auf der Faser durch Kondensation oder Polymerisation erzeugt werden. Derartig ausgerüstete Gewebe haben nach der bereits erwähnten Fachgruppenmethode zur Bestimmung des Gebrauchswertes keine Abnahme der Gewebefestigkeit ergeben. Wie weit dieses gute Ergebnis mit der praktischen Gebrauchstüchtigkeit übereinstimmt, werden die in Gang befindlichen Tragversuche zeigen.

Neben der inneren Struktur kommt zweifelsohne der Oberfläche der Fasern eine starke Bedeutung zu. Unterschiede in der Oberfläche können durch mikroskopische

sche, ultramikroskopische und polarisationsoptische Untersuchungen leicht sichtbar gemacht werden. Durch Ausrüstung zellwollener und kunstseidener Artikel mit Tylose 4S (Kalle & Co.) und anderen geeigneten Stoffen wird ein Schutz der Oberfläche bezweckt und damit der Gebrauchswert erhöht. Diese Art der Ausrüstung hat in vielen Fällen zu recht günstigen Ergebnissen geführt. Eine Verminderung des Quellwertes und eine Erhöhung der Formbeständigkeit sind mit einer solchen Ausrüstung selbstverständlich nicht verbunden.

Auf dem Wollgebiet sei hinsichtlich der Nachbehandlungsverfahren auf die sog. *Hydrophobierung* hingewiesen. Die von einigen Firmen herausgebrachten Hydrophobierungsmittel gestatten, die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme und Wasserabgabe von Zellwolle den Werten der Wolle anzugelichen. Dabei handelt es sich sowohl um Stück- als auch um Fasernachbehandlungsmittel. Bei der Stücknachbehandlung soll die Luftdurchlässigkeit der Gewebe möglichst erhalten bleiben, was besonders für Militärtuche verlangt wird.

Bei der Fasernachbehandlung ist die Beständigkeit der Hydrophobierung gegen schwere Walke wichtig. Die bisherigen Hydrophobierungsmittel ergeben keine absolute Walkbeständigkeit. Dieser Nachteil ist erst durch ein neues Nachbehandlungsverfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. behoben worden, bei dem neue Wege eingeschlagen wurden, über die aber zurzeit aus wehrwirtschaftlichen Gründen keine näheren Angaben gemacht werden können. Die Wasseraufnahme von Militärtüchern, die unter Verwendung solcher hydrophobierten Fasern hergestellt sind, ist in Abb. 2 vergleichsweise dargestellt.

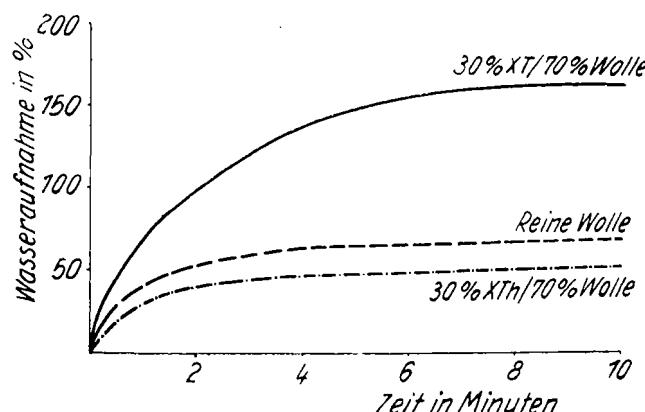


Abb. 2. Wasseraufnahme von Militärblusentuch

Bei den bisherigen Ausführungen über Qualitätsprobleme auf dem Gebiet der Zellwolle war i. allg. von Cellulosehydratfasern die Rede. Am stärksten kann eine Reihe der genannten Eigenschaften beeinflußt und teilweise in Richtung Wolle verbessert werden, wenn die Hydroxylgruppen vor dem Verspinnen durch Veresterung bzw. Verätherung verriegelt werden, wie dies bei der Acetaffaser der Fall ist.

Auch hierbei kann jedoch eine Reihe von Eigenschaften nicht beliebig abgeändert werden, da diese Eigenschaften Materialkonstanten der Cellulose bzw. ihrer Derivate darstellen. Man hat deshalb seit langer Zeit nach einem anderen verspinnbaren Rohstoff Ausschau gehalten. Der Gedanke, hierbei auf tierisches oder pflanzliches Eiweiß zurückzugreifen, lag nahe. Leider haben die Versuche, Keratin aufzulösen und zu verspinnen, zu keinem positiven Ergebnis geführt. Das Fibroin, das nach verschiedenen Verfahren in Lösung gebracht und auch zu Fäden versponnen werden kann, steht wenigstens in unserem Wirtschaftsraum in nicht genügender Menge zur Verfügung. Dagegen war es möglich, auf Basis Casein die technische Erzeugung von Eiweißfasern durchzuführen. Da es sich bei diesem Rohstoff um ein Ernährungseiweiß handelt, sind der Erzeugung jedoch mengenmäßig gewisse Grenzen gesetzt, die durch die Ernährungslage bedingt sind.

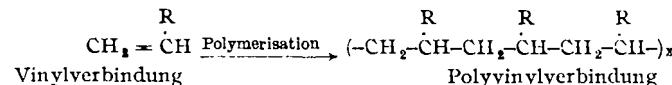
Die in den letzten Jahrzehnten gewonnenen Erkenntnisse über den Bau der Naturfasern und die Entwicklung auf dem Gebiet der Chemie hochpolymerer Stoffe setzt nun aber den Chemiker instand, Faserstoffe aus Bausteinen aufzubauen, die weder im Tier- noch im Pflanzenreich vorkommen, und hierbei Wege einzuschlagen, welche die Natur nicht geht oder

gehen kann. Mit Hilfe dieser neuen Baustoffe ist es möglich, einzelne auf dem Zellwollgebiet und darüber hinaus auf dem Fasergebiet überhaupt vorhandene Probleme einer neuen Lösung zuzuführen.

Auf diese neuen **vollsynthetischen Faserstoffe** soll im folgenden, soweit dieses zum allgemeinen Verständnis notwendig ist und insoweit hierdurch Probleme der Zellwolle berührt werden, kurz eingegangen werden. Da die vollsynthetischen Faserstoffe als solche nicht unter den allgemein üblichen Begriff Zellwolle fallen, kann dieses Gebiet im Rahmen dieses Vortrages nur andeutungsweise gestreift werden.

Lineare und für die Verspinnung geeignete Hochpolymere zur Erzeugung von Fäden, Fasern und Borsten werden heute großtechnisch nach folgenden vier Verfahren hergestellt:

1. Durch gradkettige Polymerisation von Vinyl-Verbindungen.



Charakteristisch für derartige Verbindungen sind die direkte Kohlenstoff-Verknüpfung in der Kette und die verhältnismäßig tiefe Lage des Erweichungspunktes.

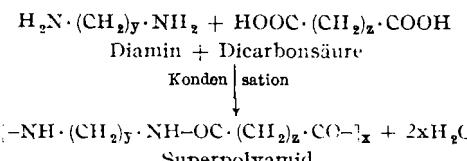
Die erste Faser dieser Art und die erste vollsynthetische Faser des Handels überhaupt ist die PeCe-Faser<sup>16)</sup> der I. G. Farbenindustrie A.-G., deren Herstellung 1931 zum Patent angemeldet wurde und die seit 1934 in jährlich steigender Menge in den Handel gebracht wird. Mit dieser Faser sollte in erster Linie eine Spezialfaser für die Zwecke der chemischen Industrie geschaffen werden, die weder von Säuren noch Laugen in verdünnter oder konzentrierter Form angegriffen wird. Diese Forderung wurde durch Wahl des monomeren Vinylchlorids als Baustein weitgehend erfüllt. Hinsichtlich chemischer Widerstandsfähigkeit dürfte mit dieser Faser nicht nur das Optimum in der Vinyl-Reihe, sondern das Optimum des überhaupt Erreichbaren erzielt sein.

Das in USA. hergestellte Vinyon<sup>17)</sup> besteht aus einem Mischpolymerisat von Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat. Es ist der PeCe-Faser hinsichtlich seiner chemischen Widerstandsfähigkeit unterlegen.

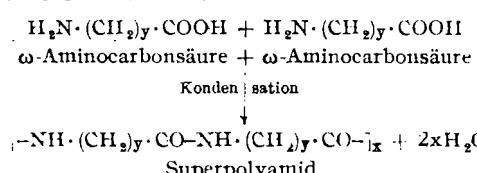
2. Durch Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren sowie durch Kondensation von  $\omega$ -Amino-carbonsäuren<sup>18)</sup>.

## Polykondensationen von

- ### a) Diaminen und Dicarbonsäuren



- ### 1.1. $\alpha$ -Aminosäuren



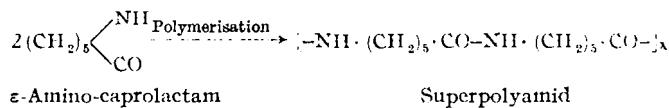
Die Reaktion stammt von *Carothers* (1931). Die erhaltenen Körper wurden von ihm Superpolyamide genannt. Die aus den Superpolyamiden hergestellten neuen Faserstoffe werden in USA. von *Du Pont* bekanntlich unter dem Namen Nylon in den Handel gebracht. Sie konnten der Öffentlichkeit erstmalig im Jahre 1938 gezeigt werden.

<sup>15</sup>) I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 666264 (Hubert, Pabst, Hecht); I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 5096911 (Schönburg); E. Hubert, Die PeCe-Faser, Vierjahresplan 4, 222 [1940]; H. Rein, Die PeCe-Faser, ihre Eigenschaften, Verarbeitung und Ausbildung, Melland Textilber. 21, 5 [1941]; K. Jehle, Die Bedeutung der PeCe-Faser für die Textilindustrie Zellwolle, Kunstsseide, Seite 45, 181 [1940].

17) *Carbide and Carbon Chem. Corp.*, Amer. Pat. 2161766.  
 18) *Du Pont de Nemours & Comp.*, Amer. Pat. 2071250, 2071251; *K. Maurer*, „Die Chemie der Polyester und Polyamide als Grundlage zur Entwicklung neuer Kunst- und Spinnstoffe“, diese Ztschr. 54, 389 [1941]; *H. Högl*, Über neuere thermoplastische Werkstoffe, insbesondere Saponeramide, Kunststoffe 31, 290 [1941].

3. Durch Polymerisation mindestens 7gliedriger, eine Carbonamid-Gruppe enthaltender Ringsysteme wie von Caprolactam<sup>19).</sup>

## Polymerisation von $\epsilon$ -Amino-caprolactam

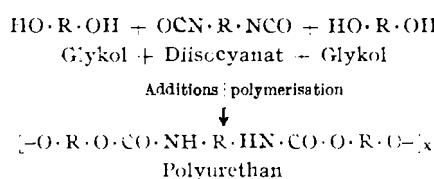


Die nach diesen von der I. G. Farbenindustrie im Jahre 1938 gefundenen Weg hergestellten Körper sind mit den von Carothers erhaltenen Superpolyamiden aus den betreffenden freien  $\omega$ -Amino-carbonsäuren identisch.

#### 4 Durch Additionspolymerisation von Diisocyanaten und Glykolen<sup>20)</sup>

Nach diesem von der I. G. Farbenindustrie im Jahre 1937 zum Patent angemeldeten Verfahren werden Superpoly-urethane erhalten.

Additionspolymerisation von Glykolen und Diisocyanaten zu Polyurethanen.



Auf Grund von Vereinbarungen mit Dupont verfügt die I. G. Farbenindustrie A.-G. nicht nur über die eigenen, sondern auch über die von Dupont entwickelten Verfahren. Die Darstellung und Verspinnung von weiteren Hochpolymeren, die zum Patent angemeldet wurde, kann im Rahmen dieses Vortrages nicht behandelt werden.

Wir haben uns nun entschlossen, den von uns nach 2-4 hergestellten Polyamid- und Polyurethan-Fasern einen gemeinsamen Namen, nämlich Perlon, zu geben, da einige markante Grundeigenschaften dieser Fasern nur wenig voneinander abweichen und Unterschiede einer Reihe von anderen Eigenschaften nicht nur durch die verbindenden Brückenglieder bedingt sind, sondern in den einzelnen Reihen auch von der Wahl der monomeren Bausteine und der Polymolekularität abhängen. Die einzelnen Perlon-Sorten werden von uns durch Buchstaben gekennzeichnet<sup>21).</sup>

Der Schmelzpunkt der Perlon-Fasern liegt bei geeigneter Wahl der Ausgangsmaterialien weit über dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt von Polyvinyl-Fasern und bei einigen Produkten sogar über den Zersetzungstemperaturen der Naturfasern. Charakteristisch für Perlon<sup>22)</sup> sind u. a. insbes. folgende Eigenschaften:

1. Das geringe spezifische Gewicht von 1,1—1,2 gegenüber 1,37 bei Naturseide, Wolle und Acetatfasern und 1,5 bei pflanzlichen Fasern sowie Viscose- und Kupferfasern.
  2. Das Fehlen der walkenden Eigenschaften der Wolle.
  3. Hohe Trocken- und Naßfestigkeit sowie hohe Elastizität, die über den Werten von Naturseide liegen.
  4. Die hohe Scheuerfestigkeit in trockenem und nassem Zustand von Fasern und den daraus hergestellten Artikeln.

Da es sich bei Perlon um einen verhältnismäßig edlen Textilrohstoff handelt, werden für den Einsatz ähnliche Gesichtspunkte wie bei der Verwendung von hochwertigem Stahl

in der Eisenindustrie maßgebend sein. In vielen Fällen wird es genügen, Perlon nur an den Stellen einzusetzen, an denen tatsächlich eine hohe Beanspruchung der Textilien stattfindet (bei Strümpfen z. B. in Spitzen und Fersen), um hierdurch die Lebensdauer des Gesamtmaterials wesentlich zu erhöhen. Die Tabelle zeigt das Ergebnis von Tragversuchen mit Strümpfen und Socken sonst handelsüblicher Fertigung.

Die Strümpfe und Socken wurden längere Zeit getragen, jeden Tag unter Aufsicht gewaschen und dabei sorgfältig beobachtet, wieviel Löcher oder sonstige Fehler in den Spitzen bzw. in den Spitzen und Fersen (Socken) auftraten.

Tabelle.  
Haltbarkeit der Spitzen von Damenstrümpfen bzw. Herrensocken.

Strumpf bzw. Socke	Material der Spitze	Durchschnittliche Fehlerzahl nach Tragetagen						Garnstärke	Spitze	
		5	15	20	30	35	50		Gesamtstärk in den.	Nm
Strümpfe	Baumwolle mercerisiert	0,8	2,0	—	—	—	—	Ne 80/2 Baumwolle flor. merc. 2fach	265	34
	Baumwolle-Mischgarn	0,2	1,8	—	4,7	—	—	Nm 61/2	300	30
	Echte Seide	0,4	—	3,2	—	—	—	120 den. Grège 2fach	240	38
	Perlenseide I	0,05	0,05	—	0,2	—	—	60/16 den. 3fach	180	50
	Perlenseide II	0,05	—	—	0,15	—	—	40/16 den. 3fach, 2fach	240	38
Socken	Wolle	0,3	1,7	—	—	—	—	Nm 50/1 + 72/1	300	30
	Perlenseide III	0,1	0,2	—	—	0,7	1,0	60/8 den. 3fach	180	50

Da es bei den Versuchen aus textilen Gründen nicht möglich war, die Vergleichsmaterialien immer in gleicher Stärke einzusetzen, sind auf der rechten Seite des Bildes die Stärken der verwandten Materialien angegeben und die Gesamtstärken außerdem auf Nummer metrisch und Denier umgerechnet; die in den Strumpfspitzen verwendeten Perloneiden sind teilweise feiner als die Vergleichsmaterialien.

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich bei kunstseidenen Damenstrümpfen, bei denen die Spitze einmal mit 60 den. Kunstseide, das andere Mal mit 60 den. Perlon verstärkt wurde. (Abb. 3.) Das Fallen der Maschen kann selbstverständlich auch bei Verwendung von Perlon nicht verhindert werden.

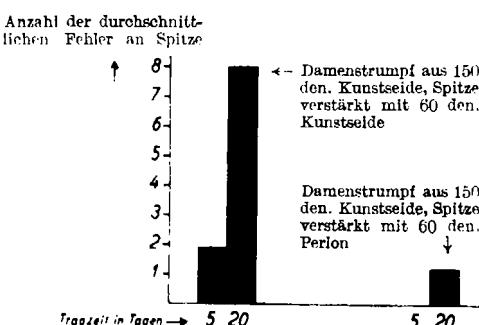


Abb. 3. Tragversuch mit Damenstrümpfen

Wenn auch derartige Versuche keinen Anspruch auf völlige Genauigkeit machen können und sicher auch bei sorgfältigster Durchführung erhebliche Schwankungen vorkommen können, die sowohl im Material als auch in der textilen Verarbeitung begründet sind, sind doch die gemessenen Unterschiede größtenteils so weit voneinander entfernt und wiederholen sich auch bei Versuchsreihen mit anderen Artikeln in solcher Regelmäßigkeit, daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß Perlon-Seide bei starker Beanspruchung wesentlich haltbarer als die übrigen Textilrohstoffe ist.

Auch durch geeignete Beimischung von Perlon zu anderen Textilrohstoffen kann nach den bisher vorliegenden orientierenden Versuchen die Tragfähigkeit günstig beeinflußt werden. Durch solche Kombinationen können also die guten Eigenschaften von Natur- und Kunstfasern mit denen des Perlon vereinigt werden.

Es bedarf wohl keines Hinweises, daß die Perlon-Faser ebensowenig, wie dies bei der Naturseide der Fall gewesen ist, die übrigen Textilrohstoffe verdrängen wird. Durch geeignete Mitverwendung von Perlon wird das Anwendungsgebiet der Zellwolle nicht verringert, sondern im Gegenteil vergrößert werden.

Darüber hinaus werden die neuen vollsynthetischen Fasern in Gemeinschaft mit Zellwolle und Kunstseide dazu beitragen, Deutschland und den europäischen Wirtschaftsraum in noch stärkerem Ausmaß als bisher von der Einfuhr fremder Textilrohstoffe unabhängig zu machen. *Eingez. 23. Februar 1942. [A. 8]*

<sup>10)</sup> O. Bayer, Bemerkungen zu der Abhandlung von Th. Lieser u. K. Macura, Künstliche organische Hochpolymere I, Liebigs Ann. Chem. **549**, 286 [1941], I. G. Farbenindustrie AG, Uhlstädt, Pat. 827704, v. F. E. v. Drey, Pat. 245945.

<sup>11)</sup> J. Kleine, Über vollsynthetische Fasern und Borsten, Vierjahresplan 6, 4 [1942].

2.) Das gleiche gilt für Nylon.

<sup>19</sup>) *J. G. Farbenindustrie A.-G.*, Ital. Pat. 873977, Amer. Pat. 2241321 (Schlack).