

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule Breslau

Zur Kenntnis der Cellulosefasern

2. Mitteilung: Die relative Naßfestigkeit von Cellulosefasern

Von **Karl Lauer**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1943)

Von den natürlichen Fasern ist bekannt, daß die Reißfestigkeit der nassen Faser etwas höher liegt als die der trockenen Faser, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die Trockenfestigkeit praktisch immer bei einer relativen Raumfeuchtigkeit von 60—70% und Zimmertemperatur gemessen wurde, wobei die Faser 6—8% Feuchtigkeit enthält¹⁾. Dieser Feuchtigkeitsgehalt entspricht etwa dem Sorptionswasser.

Es konnte bestätigt werden, daß die Sorption an Cellulose niedriger ist, als an Hydratcellulose, und daß die Menge nichtlösenden Wassers ebenfalls in diesem Sinne sich unterscheidet²⁾. Es erhebt sich nun die auch für die Technik wichtige Fragestellung, was bei den künstlichen Hydratcellulosefasern Ursache ihrer geringeren Naßfestigkeit ist. Die Hydratcellulosefasern zeigen im allgemeinen relative Naßfestigkeiten zwischen 45 und 65%, während bei gewachsenen Cellulosefasern solche von 100—130% beobachtet wurden³⁾.

Die Gründe für die Unterschiede in den relativen Naßfestigkeiten der Cellulose- bzw. Hydratcellulosefasern können liegen in: a) einer grundsätzlichen Verschiedenheit von Cellulose und Hydratcellulose; b) einer grundsätzlichen Verschiedenheit des Faseraufbaues; c) Unterschieden der Cellulose bzw. Hydratcellulose bei Betrachtung der Systeme Faser-Wasser.

Bei der Sorption bindet die Cellulose Wasser etwa im Verhältnis $[C_6H_{10}O_5]_2 \cdot H_2O$, während dieses Verhältnis bei Hydratcellulose etwa $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ beträgt. Dieser Unterschied der Wasseraufnahme bzw. des Quellungsgrades ist jedoch nur eine Seite desselben Problems und bringt uns in der Erkenntnis nicht weiter, wenngleich ein Zusammenhang besteht.

Cellulose unterscheidet sich von Hydratcellulose außer in den Sorptionsverhältnissen auch im Krystallbau und bei Betrachtung der künstlichen Fasern in der Molekülgröße. Betrachtet man die letztere, dann ist ohne Schwierigkeit vorstellbar, daß kleinere Moleküle wasserempfindlicher sind als große, da es in erster Linie die Endgruppen bzw. die an den Molekül-

¹⁾ E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredelung, Berlin 1937, S. 84.

²⁾ 1. Mitteilung vorstehend.

³⁾ E. Valkó, a. a. O. S. 112.

enden sitzenden Glucosereste sein werden, die für die Festigkeit in der Faserachse verantwortlich sind, die jedoch auch durch Wasser vornehmlich solvatisiert werden könnten.

Aus dem bisher Dargestellten ergeben sich die Möglichkeiten für Unterschiede in der relativen Naßfestigkeit:

1. Molekülgröße, 2. Gitterbau, 3. der Unterschied im Faseraufbau bei natürlichen und künstlichen Cellulosefasern.

W. Schramek konnte in seinen Arbeiten zeigen, daß die natürlichen Fasern und zwar sowohl die eigentlichen Spinnfasern [Baumwolle oder Ramie] als auch Holzfasern (Zellstoff) spiralig angeordnete Bauelemente aufweisen, in denen die Krystallite parallel zur Faserachse angeordnet sind⁴). Man erhält nach diesen Untersuchungen ein Bild vom Aufbau der gewachsenen Fasern, nach dem sich die elastischen Eigenschaften, vor allem die Biege- und Knickbruchfestigkeit verstehen lassen.

Im Gegensatz dazu sind die künstlichen Fasern Bündel mehr oder weniger parallel orientierter Krystallite und Fransen, die neben den natürlichen Fasern, schon rein formal, steif und spröde erscheinen. In der Tat nimmt ja auch bei künstlichen Fasern die Elastizität, vor allem senkrecht zur Faserachse, mit steigendem Ordnungsgrad ab.

Die beiden grundsätzlich verschieden aufgebauten Fasertypen können sich natürlich auf Grund ihres Aufbaues auch in ihrer Naßfestigkeit unterscheiden. Wir haben also eine weitere Möglichkeit die unterschiedliche relative Naßfestigkeit zu erklären.

Stellen wir die Fasertypen einander gegenüber, dann haben wir:

Fasern mit 100% und mehr relativer Naßfestigkeit:

natürliche Fasern wie Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs (gewachsener bandförmiger Faseraufbau, Cellulose, PG über 1500),

Fasern mit weniger als 100% relativer Naßfestigkeit:

Viscose- und Kupferfasern (Regeneratfasern in Bündelform, Hydratcellulose, PG. 200—500).

Es ergaben sich nun mehrere Möglichkeiten, zu entscheiden, ob die relative Naßfestigkeit in Zusammenhang mit den drei grundsätzlichen Unterschieden zu bringen ist.

Die mercerisierte Baumwolle besitzt das Röntgenogramm und also auch das Gitter der Hydratcellulose, jedoch den Aufbau der Baumwollfaser und eine praktisch gegenüber Baumwolle unveränderte Molekülgröße. Im Schrifttum sind nur an einer Stelle Angaben über die relative Naßfestigkeit mercerisierter Fasern zu finden. G. Centola⁵) stellt für eine mit 18%-iger NaOH mercerisierte Baumwolle mit nachfolgender Verstreckung eine relative Naßfestigkeit von 100% und ohne Verstreckung von 129% fest. Wir haben an einer Reihe von mit und ohne Verstreckung

⁴) Cellulosechemie 19, 93 (1941).

⁵) Boll. Scient. Facolta di Chimica Ind. Bologna 1941, 1.

mercerisierten Baumwollen verschiedener Herkunft sowie an mercerisierter Ramie ebenfalls gefunden, daß die relative Naßfestigkeit mercerisierter Fasern zwischen 100 und 125% liegt (Tab. 1).

Tabelle 1

Alle Fasern wurden mit 18%-iger NaOH mercerisiert

Herkunft der Baumwolle	DP.	Reißfestigkeit		Bruchdehnung in %		Relative Naßfestigkeit in %	Bemerkung
		trocken	naß	trocken	naß		
amerik. I	2660	30,8	32,5	11,0	14,0	106	ohne Streckg.
" I	2560	31,5	35,6	10,6	12,9	113	mit "
" II	2050	28,9	29,8	10,5	12,8	103	ohne "
" II	2040	29,5	32,9	10,8	11,9	112	mit "
ägypt. I	1950	29,8	34,5	12,4	13,5	116	ohne "
" II	1950	29,8	36,3	11,5	12,8	122	mit "
Ramie	3010	35,3	36,8	3,2	3,5	104	ohne "

Damit scheidet eine der drei Möglichkeiten aus. Für die relative Naßfestigkeit von Fasern ist nicht entscheidend, ob die Faser aus Cellulose oder Hydratcellulose aufgebaut ist.

Offen bleibt die Frage nach dem Einfluß der Molekülgröße. Wir haben deshalb zwei Baumwollfasern abgebaut und zwar durch Säurehydrolyse mittels n/1-HCl bei 55°. Wir haben weiter diese Baumwolle mit 18% NaOH 1 Stunde vorbehandelt, ausgewaschen und anschließend wie oben angegeben, sauer abgebaut. Von den drei Fasern wurde die Trocken- und Naßfestigkeit sowie der Polymerisationsgrad bestimmt. Die gefundenen Werte zeigt Tab. 2:

Vorbehandlung der Fasern: A. Baumwolle mit Soda abgekocht. B. Baumwolle A mit n/1-HCl 6 Stunden bei 55° behandelt. C. Baumwolle A mit 18% NaOH 1 Stunde behandelt. Die Faser zeigt das Röntgenogramm der Hydratcellulose. Nach dem Trocknen 1 Stunde mit n/1-HCl bei 55° behandelt.

Tabelle 2

Titer	Bruchlast in g		Reißlänge in km		Dehnung		Relative Naßfestigkeit in %	DP.
	trocken	naß	trocken	naß	trocken	naß		
A ₁ 1,5	4,75	4,81	28,5	28,9	13,0	13,8	101,4	1950
B ₁ 1,5	1,59	1,57	9,5	9,4	5,7	10,8	98,9	380
C ₁ 1,5	4,05	3,91	24,3	23,5	13,9	18,4	96,7	570
A ₂ 1,45	4,96	5,16	29,8	31,0	15,4	17,2	104	2100
B ₂ 1,45	1,86	1,95	11,2	11,7	8,9	12,4	104	450
C ₂ 1,45	3,15	3,28	18,9	19,6	14,2	16,5	104	580

Mit diesem Untersuchungsergebnis ist festgestellt, daß für die relative Naßfestigkeit der Polymerisationsgrad nicht entscheidend ist.

Zur Kontrolle haben wir nun noch verschiedene Viscosefasern durch mehrstündige Behandlung in organischen Lösungsmitteln nach bekannten Verfahren⁶⁾ in Cellulosefasern zurückverwandelt. Die Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis das Röntgenogramm eindeutig das Verschwinden der Interferenzen der Hydratcellulose und ein deutliches Auftreten der der Cellulose IV anzeigte. Die so behandelten Fasern zeigten einen mehr oder minder großen Festigkeitsverlust unter gleichzeitigem Rückgang der elastischen Eigenschaften, was ohne weiteres verständlich ist, da diese Fasern eine erhöhte Orientierung zu zeigen pflegen. Für unsere Überlegungen aber entscheidend ist, daß die relative Naßfestigkeit in allen Fällen in den Grenzen der bei regenerierten Fasern üblich blieb. Wenn auch in neueren Arbeiten festgestellt wurde, daß die auf dem beschriebenen Wege regenerierte Cellulose IV nicht identisch ist mit nativer Cellulose⁷⁾, so glauben wir doch gezeigt zu haben, daß nicht die Polymorphie für die relative Naßfestigkeit verantwortlich sein kann.

Tabelle 3
 Ä = Äthylenglykol; T = Tetrahydrofurfurylalkohol

Erhitzt in	Stunden	Titer	Reißlänge in km		Bruchdehnung in %		Schlingen- festigkeit in %	Relative Naß- festigkeit in %
			trocken	naß	trocken	naß		
—	—	1,58	25,5	13,3	22,1	27,2	25,9	52,2
Ä	6	1,58	22,2	9,9	16,1	19,0	15,9	44,6
T	6	1,58	23,5	12,2	18,4	22,1	20,7	52,0
—	—	1,45	15,8	8,9	18,9	21,5	35,8	56,3
Ä	6	1,45	12,8	7,0	12,0	13,5	30,2	55,0
T	6	1,45	13,8	7,6	15,9	17,4	31,5	55,0
—	—	1,52	32,9	18,9	22,5	24,7	28,0	57,5
Ä	6	1,52	26,4	14,0	12,5	14,3	25,3	53,0
T	6	1,52	28,9	15,0	19,3	20,7	26,0	52,0

Die letzte Versuchsreihe zeigt, daß für die relative Naßfestigkeit weder die Unterschiede der polymorphen Formen der Cellulose verantwortlich sein können, noch die Unterschiede in der Molekülgröße, sondern daß die Ursachen im Faseraufbau zu suchen sind.

Im Faseraufbau selbst können noch zwei wesentliche Unterschiede auftreten. Einmal sind die gewachsenen Fasern spiralig geordnet, während die synthetischen Fasern bündelförmige Anordnung zeigen. Zum andern ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß in gewachsenen Fasern der verhältnismäßige Anteil an geordneten Gitterbereichen wesentlich höher liegt als in den umgefällten Fasern, obwohl zwar quantitative Aussagen der Röntgenographie bisher nicht möglich sind.

Es besteht also noch die Möglichkeit, daß für die relative Naßfestigkeit das Verhältnis der kristallinen Faseranteile zu den amorphen maß-

⁶⁾ Nature 140, 281 (1937); T. Kubo u. K. Kanamaru, Z. physik. Chem. (A) 182, 341 (1938).

⁷⁾ K. Hess u. K. Kiessig, Z. physik. Chem. (B) 49, 235 (1941).

gebend ist. Wir konnten in der 1. Mitteilung zeigen, daß mit steigendem Verstreckungsgrad in einzelnen Versuchsreihen die Sorptionswärme abfällt in anderen sich kaum ändert. In den folgenden Tab. 4 und 5 sind die Ergebnisse von 6 Versuchsreihen zusammengefaßt. Die relative Naßfestigkeit steigt in den Reihen 1 und 2 etwas an, während sie in Reihe 3 unverändert bleibt. Wesentlich sind die Verbesserungen nicht, jedenfalls erreicht man am Ende der Verstreckbarkeit erst relative Naßfestigkeiten, die immer noch unterhalb 60% liegen. Die Fasern der ersten 3 Reihen sind unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in einer 1 kg Zellwolleanlage gesponnen, so daß die Verstreckungsgrade sehr genau eingehalten werden konnten. Die Fasern der Reihen 4—6 der Tab. 5 sind in einer Großversuchsanlage gesponnen, sie lassen keinerlei Einfluß des Verstreckungs- und damit Orientierungsgrades auf die relative Naßfestigkeit erkennen.

Tabelle 4

Reihe	Verstreckung in %	Reißlänge		Relative Naßfestigkeit in %	Sorptions- wärme Kcal/C ₆ H ₁₀ O ₅
		trocken	naß		
1	10	11,7	4,3	36,8	4,09
	20	12,3	5,2	42,3	3,49
	30	12,9	5,4	41,9	3,38
	40	13,2	5,5	41,7	—
	50	14,5	6,6	45,6	—
	60	16,1	7,9	49,1	3,76
	70	17,3	8,2	47,4	3,45
	90	19,0	9,8	51,6	3,08
2	10	12,4	5,8	46,8	3,92
	20	13,9	6,4	46,0	3,46
	30	17,3	7,5	43,4	3,52
	40	18,9	9,1	48,1	—
	50	20,4	10,1	49,5	3,55
	60	22,3	11,6	52,0	—
	70	22,1	11,5	52,0	3,48
	80	24,4	13,2	54,1	3,53
3	10	12,2	6,4	52,5	3,46
	30	14,7	8,0	54,5	3,40
	60	16,3	8,9	54,7	3,35
	90	26,1	15,2	58,2	3,34
	120	28,5	16,6	58,2	3,48

Aus den in der 1. Mitteilung gemachten Angaben ergibt sich, daß die aktiven Oberflächen aller künstlichen Cellulosefasern annähernd übereinstimmen, d. h., daß unter der Annahme intermicellarer Sorption die Anteile an Krystalliten etwa gleich groß sind. Da mit steigendem Verstreckungsgrad nur die Orientierung d. h. Ausrichtung der Krystallite in die Faserachse zunimmt, nimmt zwar die absolute Reißfestigkeit in trockenem und nassem Zustande mit steigender Verstreckung zu, da die Kräfte resultierende für die Zerreiẞarbeit zunehmen muß, die relative Naßfestigkeit hingegen, die ein Maß nicht der inneren Hohlräume, sondern der inneren Oberflächen in weitestem Sinne sein muß, kann sich nicht verändern, da diese unverändert bleibt.

Dies ergibt sich aus den Bestimmungen der Sorptionswärmern. Selbst wenn bei höherer Orientierung infolge dichter Packung Bindungskräfte zwischen benachbarten Molekülen bzw. Krystalliten auftreten, müssen diese so geringfügig sein, daß sie durch Sorption ohne bemerkenswerten Energieaufwand gelöst werden.

Tabelle 5

Reihe	Verstreckung in %	Reißlänge		Relative Naßfestigkeit in %	Titer den
		trocken	naß		
4	11	15,4	8,6	55,8	1,45
	20	16,2	6,6	40,7	1,42
	30	17,8	9,1	51,1	1,52
	50	21,4	11,5	53,7	1,57
	63	19,9	12,7	63,8	1,55
	71	25,4	15,7	61,8	1,50
	82	25,0	15,5	62,0	1,52
	90	20,7	11,9	57,5	1,68
	100	27,3	17,4	63,7	1,46
5	11	14,7	7,8	53,1	1,65
	20	14,7	7,5	51,0	1,71
	30	17,1	8,0	46,8	1,66
	50	20,0	10,5	52,5	1,70
	71	22,3	12,3	55,2	1,72
	100	20,4	11,5	56,4	1,71
6	11	19,2	9,5	49,5	2,64
	20	16,7	8,7	52,1	2,90
	30	18,5	9,9	53,5	2,88
	50	22,1	10,2	46,2	3,00
	63	19,8	10,5	53,0	3,00
	70	24,5	11,6	47,4	2,89

Die in den Tabellen wiedergegebenen Versuche wurden so ausgeführt, daß die Verstreckung weitgehend am Xanthogenatfaden erfolgte. Zur Bestimmung der relativen Naßfestigkeit ist zu sagen, daß die Genauigkeit der Reißlängenbestimmung etwa ± 1 km beträgt, so daß die relativen Naßfestigkeiten der Tab. 4 und 5 als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend zu betrachten sind. Deutlich wird dies dadurch, daß kein Gang zu beobachten ist, sondern nur Schwankungen um einen Mittelwert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden durch Veränderung der maximal möglichen Verstreckung sowie durch Variation des Zersetzungspunktes des Xanthogenatfadens die in den Röntgenogrammen 1—4 gezeigten, stark unterschiedlichen Orientierungsgrad gefunden. In Tab. 6 sind die zu-

Tabelle 6
Röntgenaufnahme 1—4

Nr.	Titer	Reißfestigkeit		Dehnung		relative Naßfestigkeit	Orientierung
		trocken	naß	trocken	naß		
1	3,4	13,9	5,6	22,9	29,5	40,3	schwach
2	2,5	21,8	12,1	13,7	18,2	55,0	mittelstark
3	3,7	15,9	7,8	7,3	9,1	49,0	stark
4	3,3	7,4	2,6	9,4	12,3	35,2	sehr stark

gehörigen Faserdaten zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß ein Zusammenhang zwischen Orientierungsgrad und relativer Naßfestigkeit nicht besteht. Aus unseren Versuchen ergibt sich die Unwahrscheinlichkeit, durch den Verstreckungsvorgang allein eine wesentliche Verbesserung der relativen Naßfestigkeit zu erreichen.

Es könnte der Eindruck entstehen, als ob die grundsätzlichen Unterschiede zwischen Cellulose und Hydratcellulose auch für die Unterschiede der relativen Naßfestigkeit verantwortlich sind, trotzdem unsere Versuche dagegen sprechen. Wir haben die Festigkeitsverluste in Gegenwart verschiedener Mengen Wasser in der Faser neuerlich gemessen und hierbei festgestellt, daß die Festigkeit erst dann merklich abnimmt, wenn die Menge von den Fasern aufgenommenen Wassers die für die Sorption charakteristische Wassermenge überschreitet. Die bisher veröffentlichten Messungen an Viscosefasern und Baumwolle sind nicht eindeutig. Wir haben uns daher der Mühe unterzogen, den Abfall der Festigkeit von Hydratcellulose-Fasern bei niedrigem Feuchtigkeitsgehalt zu messen. Die Fasern wurden zu diesem Zweck entweder im Trockenschrank bei 150°

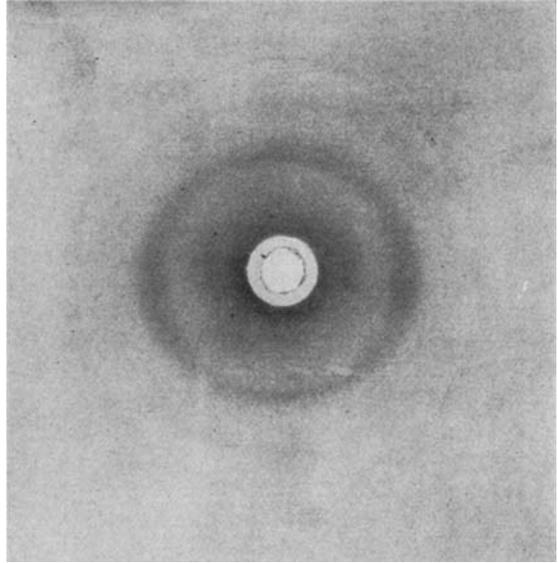


Abb. 1. Viscosefaser 70% verstreckt, ohne Spannung regeneriert

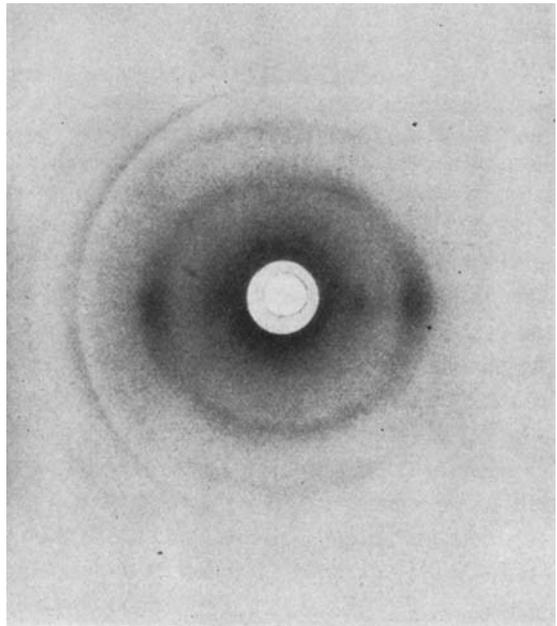


Abb. 2. Viscosefaser 88% verstreckt, nach technischem Spinnverfahren gesponnen

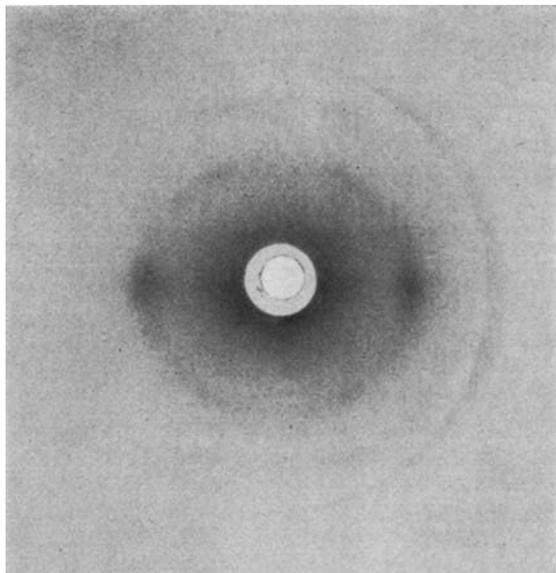


Abb. 3. Viscosefaser 70% verstreckt wie die Faser der Abb. 1, jedoch unter Spannung zersetzt

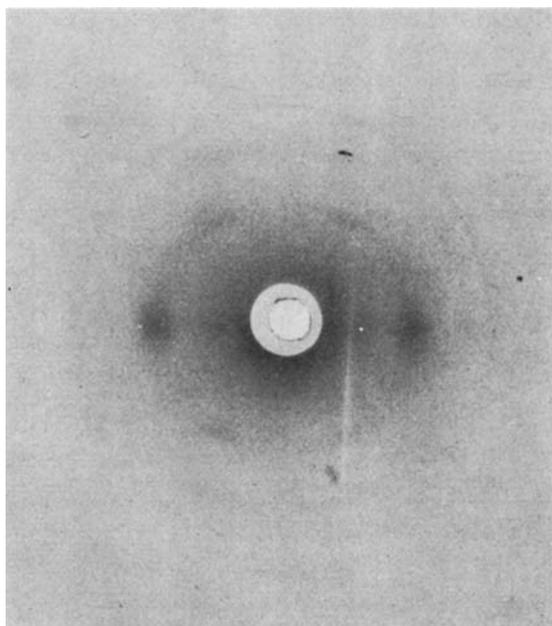


Abb. 4. Viscosefaser 100% verstreckt, ohne Spannung zersetzt

verschieden lange getrocknet und sofort nach dem Abkühlen im Exsikkator über frischem P_2O_5 gerissen, während ein Teil zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes verwendet wurde, oder die Fasern wurden im Exsikkator über H_2SO_4 verschiedener Konzentration auf die entsprechende Feuchtigkeit eingestellt und dann rasch gerissen. In jedem Falle wurden 50 Einzelfasern untersucht. Die Ungleichmäßigkeit lag im Rahmen der üblichen Werte von $\pm 5\%$. Meßreihen mit größerer Ungleichmäßigkeit, die nur sehr selten auftraten, wurden verworfen. In Abb. 5 sind die Meßpunkte für 4 verschiedene Zellwollen und für eine Baumwolle wiedergegeben. Man erkennt, daß die Reißfestigkeit der Hydratfasern innerhalb der Grenzen, die für Sorption charakteristisch sind, praktisch nicht verändert wird. Bei Baumwolle ist das Verhalten gerade umgekehrt, innerhalb der Sorptionsgrenzen steigt die Festigkeit an, um darüber konstant zu werden. Die Messungen von Brown, Mann und Peirce⁶⁾ zeigen den gleichen Verlauf. Man kann unschwer erkennen, daß beim Hereindreihen der Baumwollkurve in die Hydratfaserkurve der Verlauf der gleiche wird. Es handelt sich bei diesen Vorgängen demnach um die Überlagerung zweier Erscheinungen,

⁶⁾ J. Textile Inst.⁶⁾ 21, 187 (1930).

von denen die eine für die Veränderung der Reißfestigkeit verantwortlich ist, und zwar erst oberhalb der Sorption. Die zweite Komponente aber muß im Faserbau liegen; sie bewirkt das Ansteigen bei Baumwolle und ist wohl verwandt mit der plastischen Dehnung.

Für den Anstieg der Reißfestigkeit mit der Feuchtigkeit bei Cellulosefasern bzw. ihrem Abfall bei Hydratfasern ist also erst das Quellungswasser verantwortlich, nicht das Hydratwasser. Diese Feststellung ist nicht überraschend, da das Hydratwasser nicht den Charakter flüssigen Wassers haben, demnach auch nicht als „Schmiermittel“ wirken kann.

Die Reißfestigkeit einer Faser in trockenem Zustand wird u. a. hervorragend bestimmt sein durch die Orientierung. Bei idealer Orientierung müßte die Reißfestigkeit den theoretischen Wert haben. Tatsächlich findet man nur etwa $\frac{1}{100}$ diesen Wertes. Mit abnehmender Orientierung, also zunehmender Winkelbildung zur Faserachse bzw. der Angriffsrichtung der Kraft, wird eine Abweichung vom theoretischen Wert zu erwarten sein, die bestimmt wird durch die Resultierende der Zerreibarbeit. Leider lassen sich diese Überlegungen vorläufig nicht rechnerisch auswerten, da noch die Packungsdichte und die damit in Verbindung stehenden Unterschiede der elastischen Eigenschaften zu berücksichtigen sind.

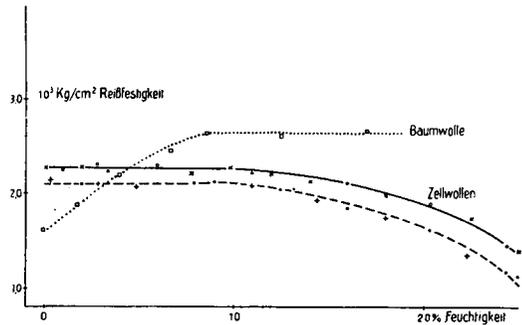


Abb. 5

Immerhin ist vorstellbar, daß Quellungswasser ein Abgleiten von Faser-elementen begünstigen könnte, wie eine Schwächung oder Aufhebung von Querbindungen. Auch die Vergrößerung des Faserquerschnittes und damit die Verringerung der Packungsdichte ist bisher kaum berücksichtigt worden, trotzdem sie bei vollständiger Quellung eine meßbare Wirkung erkennen lassen müssen.

Warum aber bei gewachsenen Fasern alle diese Umstände die entgegengesetzte Wirkung hervorrufen, ist unverständlich. Der Eindruck verstärkt sich immer mehr, daß ein wesentliches Bauelement der Cellulosefasern noch nicht erkannt ist. Ob dieses morphologischer Natur ist, kann ebenfalls noch nicht entschieden werden, ist jedoch wahrscheinlich, nachdem gezeigt werden konnte, daß weder die polymorphen Formen noch die Molekülgröße für die behandelten Probleme von Bedeutung sind. Ein genaues Studium der elastischen Eigenschaften der Fasern in Beziehung, zum Aufbau der Fasern, soweit er uns bekannt ist, sollte eine rechnerische Behandlung der Probleme fördern, besonders wenn es gelingt, plastische und elastische Dehnung nebeneinander zu fassen. Diesbezügliche Versuche sind aufgenommen.