

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

## Zur Kenntnis der Cellulosefasern

### 4. Mitteilung: Sorption, Quellung und Faserbau

Von **Karl Lauer, J. König** und **B. Meske**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1943)

Zu den technisch bedeutsamsten Aufgaben gehört die Verbesserung der Eigenschaften von Cellulosefasern, die in Gegenwart von Wasser nicht den Anforderungen des Gebrauchs entsprechen. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die Erscheinungen der Sorption und Quellung von natürlichen und künstlichen Fasern seit Jahren Gegenstand eingehenden Studiums sind.<sup>1)</sup>

In diesem Zusammenhang erweckt die größte Teilnahme des Technologen die Frage, ob und auf welchem Wege es möglich ist, die Naßeigenschaften der synthetischen Cellulosefasern zu verbessern. Die theoretische Erkenntnis der Erscheinungen wird zum mindesten das Suchen auf Wegen ausschließen, die nicht zum Ziele führen können.

Wenn auch die Frage sich noch nicht beantworten läßt, welche Eigenschaften eine Faser haben muß, um bestimmten Anforderungen zu entsprechen, wenn vor allem noch nicht feststeht, ob und wie weit eine Veränderung der verschiedenen Kennzahlen erwünscht oder erforderlich ist, so besteht doch kein Zweifel darüber, daß die Verbesserung der Naßfestigkeit und Quellung synthetischer Cellulosefasern die vordringlichste Aufgabe ist.

Zur Lösung der Aufgabe ist es notwendig, festzustellen, welches die Ursachen für Unterschiede in Naßfestigkeit und Quellung sind bzw. in weiterem Sinne die Zusammenhänge zwischen Faserbau und Grenzflächenerscheinungen in Gegenwart von Wasser aufzufinden.

Die Fragestellung wird also zu lauten haben:

1. Was geschieht, wenn Wasser mit einer Cellulosefaser in Berührung kommt?
2. Werden bei der Sorption zwischenmicellare Bindungen gelöst und welche?
3. Wodurch ist das Maß der größten Quellung bestimmt?
4. Wodurch können die Systeme Faser/Wasser verändert werden?

---

<sup>1)</sup> Literatur vgl. z. B. E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937, S. 77 ff.

### I. Die Sorption an isotropen Cellulosefasern.

In der 1. Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> wurde über Beobachtungen berichtet, wonach die Sorptionswärme an isotropen Fasern nicht wie erwartet 3,4 Kcal oder mehr betrug, sondern in den Grenzen zwischen 2,38 und 2,66 Kcal/C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> lag. Eine Erklärung für diese Erscheinung konnte nicht gegeben werden.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die isotropen Fasern nur sehr schwer von den letzten Anteilen Wasser befreit werden können.<sup>3)</sup> Man muß im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° mindestens 40—50 Stunden trocknen. Bestimmt man an einer so getrockneten Faser die Sorptionswärme, so findet man 3,75—3,80 Kcal/Mol bzw. 1,13—1,25 Mol nichtlösendes Wasser. Diese Werte fügen sich sinngemäß den an sonstigen Hydratcellulosefasern gefundenen ein, so daß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß mit fortschreitender Ver Streckung die innere Oberfläche in geringem Maße abnimmt.

### II. Die Sorption an mercerisierten Baumwollfasern.

In der 1. Mitteilung ist bereits darauf hingewiesen worden, daß trotz vollständiger Umwandlung des Cellulosegitters in das der Hydratcellulose die Sorptionswärme mit etwa 2,6 Kcal in der Mitte zwischen der nativer und synthetischer Fasern liegt. Es war weiter berichtet worden, daß mit fortschreitender Anzahl der Mercerisierungen die Sorptionswärme steigt. In Abb. 1 sind die Verhältnisse graphisch wiedergegeben.

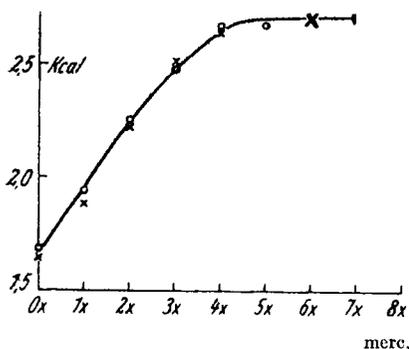


Abb. 1. Zunahme der Sorptionswärme bei mehrfacher Mercerisation.

Bemerkenswert ist der regelmäßige Anstieg, der bis zu einem Endpunkt von etwa 2,7 Kcal/C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> erfolgt.

Die Eignung eines Zellstoffes für die Herstellung von Cellulosefasern, vor allem die Verarbeitbarkeit zur Viscose, auf einfache Weise zu bestimmen, ist noch nicht gelungen. Wir gingen von der Überlegung aus, daß die Reaktionsfähigkeit eines Zellstoffes mit Natronlauge ein Maß für seine Verarbeitbarkeit sein müßte. Durch die Messung der Sorptionswärme mercerisierter Zellstoffe wäre der Umsetzungsgrad einfach be-

<sup>2)</sup> K. Lauer, R. Döderlein, C. Jaekel u. O. Wilde, J. makrom. Chem. 1, 76 (1943).

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. Hermans, Utrecht auch an dieser Stelle für einen entsprechenden Hinweis.

stimbar. In Abb. 2 sind einige der zahlreichen Versuche wiedergegeben, die zeigen, daß die gefundenen Unterschiede bei keiner der in Frage kommenden Laugenkonzentrationen genügend groß sind, um auf ihnen eine Methode aufzubauen. Die für die Versuche verwendeten Zellstoffe, Sulfat- und Sulfittstoffe, sind in Abb. 2 durch die Verstopfungskonstante als Maß ihrer Verarbeitbarkeit gekennzeichnet.

Die geschilderten Versuche führten auch zu einer Untersuchung der durch die Sorptionswärme charakterisierten Veränderungen bei der Mercerisierung der Baumwolle. Auch hierbei ist innerhalb der üblichen Laugekonzentrationen der Endwert der Sorptionswärme niedriger als der von Hydratcellulosefasern. Besonders bemerkenswert ist aber der Anstieg der Sorptionswärmen mit der Laugenkonzentration, wie dies Abb. 3 zeigt.

In der Abb. 3 sind die Mengen gebundenes NaOH nach J. Sakurada und S. Okamura<sup>4)</sup> aufgenommen, die Parallelität der Wertesprünge in die Augen. Noch deutlicher wird die Übereinstimmung aus Tab. 1.

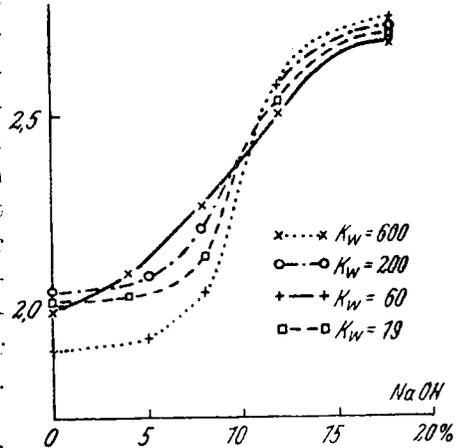


Abb. 2. Zunahme der Sorptionswärme mit der Konzentration der Mercerisierlauge bei verschiedenen Zellstoffen.

Tabelle 1.

a) Konz. des NaOH	b) Mol NaOH je $C_6H_{10}O_5$	c) Sorptionswär. in Kcal/ $C_6H_{10}O_5$ ber. aus b)	d) Kcal/ $C_6H_{10}O_5$ gef.	e) $\Delta$ Kcal
0	0,00	1,700	1,69	0,010
4	0,09	1,860	1,81	0,060
6	0,10	1,870	1,78	0,090
8	0,12	1,904	1,89	0,014
10	0,29	2,193	2,13	0,053
12	0,40	2,380	2,28	0,100
14	0,54	2,617	2,47	0,147
16	0,51	2,566	2,48	0,086
18	0,52	2,583	2,49	0,093
20	0,52	2,583	2,52	0,063
22	0,55	2,634	2,50	0,134
24	0,64	2,784	2,77	0,014
26	0,64	2,784	2,78	0,004
30	0,67	2,838	2,75	0,088

<sup>4)</sup> Kolloid-Z. 81, 199 (1937).

Für die Berechnung der Tab. 1 wurde die Annahme gemacht, daß die Sorptionswärme für 162 g Cellulose 1,70 Kcal beträgt und die Zunahme der an den mercerisierten Fasern gemessenen Sorptionswärmen in Beziehung gesetzt zur Menge gebundener NaOH. Trotz der auffallenden Übereinstimmung liegen die Verhält-

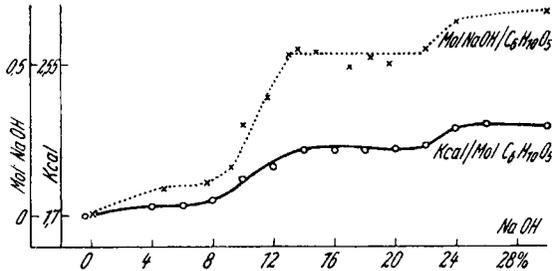


Abb. 3. Einfluss der Laugenkonzentration auf Sorptionswärme und gebundenes Alkali.

nisse wesentlich verwickelter. Hier sei lediglich noch betont, daß auch beim Mercerisieren von Ramie und Zellstoffen übereinstimmende Verhältnisse festgestellt wurden.

Bei der Mercerisation handelt es sich stets auch gleichzeitig um einen oxydativen Abbau der Cellulose. Wir haben unsere Versuche, um diesen Einfluß auszuschalten, in Gegenwart von Natriumhydrosulfit ausgeführt. Weder mit noch ohne gleichzeitigen Abbau der Moleküle wurden Unterschiede der Sorptionswärmen festgestellt.

Auch der Abbau des Cellulosemoleküls mit Säuren verändert die Sorptionswärmen nicht, wie die folgende Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2.

Baumwollabbau und Sorption.

Heterogen abgebaut mit $n/10^2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $80^\circ$		
DP	Kcal	Quellwert
2800	1,69	48,5
1670	1,65	52,8
1050	1,68	47,4
830	1,72	51,2
510	1,69	51,6
270	1,71	49,5

### III. Die Quellung der Cellulosefasern.

Für die technische Eignung der Faserstoffe spielen Vorgänge die entscheidende Rolle, die man unter dem Sammelbegriff „Deformationsvorgänge“ zusammenfassen kann. Bei diesen wird die übermolekulare Struktur der Fasern reversibel und irre-

versibel verändert und diese Veränderungen sind es in erster Linie, die den Gebrauchswert bestimmen.

Der sogenannte Quellwert einer Faser wird für eines der bedeutsamsten Kennzeichen des Gebrauchswerts einer Faser gehalten. Von den Wirkungen der Quellung bei den Verarbeitungsvorgängen kann hier abgesehen werden. Hingegen sind die Zusammenhänge zwischen Quellgrad und physikalischen bzw. textilen Eigenschaften der Fasern Gegenstand größter Teilnahme von Forschung und Technik.

Die bei der Untersuchung der energetischen Umwandlungen der Sorption festgestellten Erscheinungen müßten eine Parallele zu den Quellungserscheinungen darstellen. Sieht man zunächst davon ab, daß eine formalisierte Cellulosefaser mit einem Quellwert von 40—60% dieselbe Sorptionswärme gibt wie eine der handelsüblichen Kunstseiden oder Zellwollen, so zeigt ein Überblick über die Wasseraufnahme von natürlichen und künstlichen Cellulosefasern große Schwankungen zwischen den Gattungen natürliche Fasern, mercerisierte Naturfasern und Hydrat cellulosefasern. Bei eingehendem Studium des sehr zahlreichen Schrifttums<sup>5)</sup> erkennt man gute Übereinstimmung der an verschiedenen Stellen durchgeführten Messungen, aus denen sich ergibt, daß die Sorption an Baumwolle am tiefsten liegt, an Viscose- und Kupferfasern wesentlich höher und an mercerisierten Baumwollen und Zellstoffen in der Mitte. Die Adsorption an Zellstoffen ist etwas größer als die an Baumwolle. In der nachstehenden Abb. 4 sind die wohl genauesten Werte zusammenfassend dargestellt.

Besonders auffallend sind die Ergebnisse von Neumann und Kargin an Kunstseiden, wonach die Adsorption an Kunstfasern unabhängig vom Verstreckungs- und Orientierungsgrad praktisch gleich groß ist.

Wir haben die Messungen an drei Fasern mit den Verstreckungs- bzw. Orientierungsgraden 10, 50 und 100% nachgeprüft und ebenfalls be-

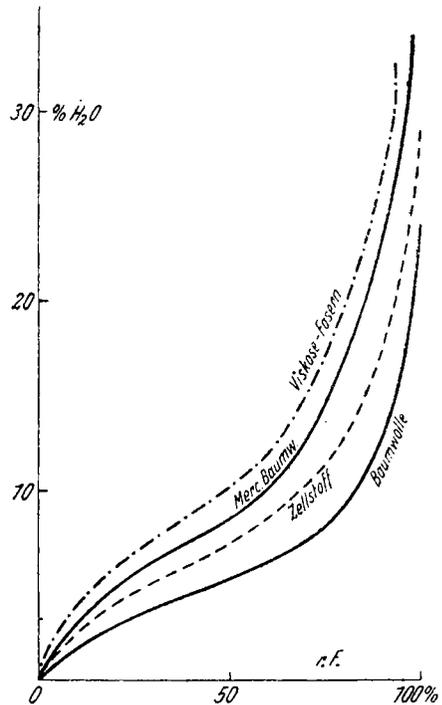


Abb. 4. Sorptionsisothermen von Zellstofffasern.

<sup>5)</sup> A. R. Urquhard u. A. M. Williams, J. Textile Inst. **15**, 138, 433, 559 (1924); **16**, 155 (1925); **17**, 38 (1926); A. R. U. u. N. Eckersall, J. Textile Inst. **21**, 499 (1930); **23**, 163 (1932); J. Obermiller, Melliands Textilber. **7**, 71 (1926); Clayton u. F. T. Pierce, J. Textile Inst. **20**, 315 (1929); G. E. Collins, J. Textile Inst. **21**, 311 (1930); R. S. Neumann u. W. A. Kargin, Ind. organ. Chem. russ. **6**, 628 (1939).

stätigen können. Diese Ergebnisse scheinen die bei der Messung der Sorptionswärmen gefundenen Verhältnisse zu unterstreichen, trotzdem man in beiden Fällen erwarten konnte, Unterschiede aufzufinden.

Bestimmt man die Quellung der verschiedenen Fasern in flüssigem Wasser bis zum Gleichgewicht, dann findet man bei den künstlichen Fasern im Gegensatz zum vorher Gesagten Schwankungen zwischen etwa 75 und 140 Gewichts-% bzw. zwischen 51—149% der Flächenquellung.<sup>6)</sup> Hierbei ist jedoch bemerkenswert, daß diese Werte in keiner Beziehung zu anderen Eigenschaften der Fasern stehen, auch nicht zu den Herstellungsbedingungen zu stehen scheinen. Was sofort auffällt, ist, daß ohne Rücksicht auf den Quellgrad die relative Naßfestigkeit bei den Fasern in dem engen Bereich von 55—65% schwankt, wobei aber keinerlei Gang in den Werten auftritt.

Der Stand unserer Kenntnisse läßt keine Zusammenhänge zwischen Sorption, Quellung, relativer Naßfestigkeit und Faserherstellung erkennen. Von Faserstruktur in diesem Zusammenhang zu sprechen, scheint uns nicht angängig, da wir wesentliche Grundlagen der Struktur noch nicht zu erkennen vermögen, wie die widersprechenden Versuchsunterlagen beweisen.

In der 2. Mitteilung hatten wir zeigen können, daß die relative Naßfestigkeit der künstlichen Cellulosefasern nicht bedingt ist durch den Unterschied zwischen Cellulose und Hydratcellulose und auch nicht durch die Molekülgröße, sondern daß die übermolekulare Struktur für die Erscheinungen verantwortlich sein muß.<sup>7)</sup>

Untersuchungen an zahlreichen künstlichen Fasern haben gezeigt, daß der Quellwert, d. h. die maximale Quellung durch eine Reihe von Bedingungen beeinflusst wird, ohne daß die relative Naßfestigkeit dieser Fasern sich ändert. Es scheint deshalb lohnend, diese Bedingungen von einem zusammenfassenden Gesichtspunkt aus zu betrachten und es ergeben sich auf diesem Wege tatsächlich Zusammenhänge.

Im Gegensatz zu der vielfach vertretenen Vorstellung, daß auch die Quellung als ungünstige Fasereigenschaft mit fallendem DP der Fasern zunehmen soll, steht aus zahlreichen Untersuchungen fest, daß der Quellwert mit dem DP der Fasern eindeutig ansteigt.<sup>8)</sup> Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß bei abgebauten Fasern der Quellwert sich überhaupt nicht ändert, wie die Tab. 3 zeigt.

Mit steigendem Cellulosegehalt der Viscose sinkt die Quellung ebenso wie mit fortschreitender Reife und mit zunehmender Menge zur Xanthogenierung verwendeten CS<sub>2</sub>.

Bei unseren Versuchen, durch Veränderung der Spinnbedingungen

<sup>6)</sup> W. Weltzien, C. Faust u. E. Pyrrh, Zellwolle-Kunstseide-Seide 45, 16 (1940).

<sup>7)</sup> K. Lauer, J. makrom. Chem. 1, 97 (1943).

<sup>8)</sup> K. Lauer, Zellwolle, Kunstseide-Seide 48, 123 (1943); W. Schramek u. Mitarb., Monatsh. Text. Ind. 57, 199, 245 (1942).

den Quellwert der Fasern zu beeinflussen, wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Spinnen isotroper Fasern in ein 70° heißes Ammonsulfatbad Quellwerte von 65—70% ohne weiteres zu erhalten sind. Be-

Tabelle 3.

	DP	Quellw.		DP	Quellw.
Kunstseide 1	380	110	Baumwolle	2800	45,5
„ 2	320	100	„	1530	43,8
Zellwolle 1	485	115	„	1210	45,8
„ 2	395	105	„	930	44,9
„ 3	350	100	„	790	46,8
„ 4	280	95	„	450	44,2

merkenswerterweise ist bei diesen Fasern auch die relative Naßfestigkeit mit 80—85% sehr hoch, wenn die Fasern auch infolge undiskutabler Dehnungswerte keine technische Bedeutung haben.

Tabelle 4.

Isotrope Faser in ges. Ammonsulfatlösung gesponnen.

Spinnreife	Ver- streckung	Quellwert	Bemerkung
10,2 HR	ohne	70%	—
10,2 „	„	65	—
16,0 „	„	106	—
16,0 „	„	98	als Xanthat ver.
19,2 „	„	100	—
19,2 „	„	88	in Müllerbad
19,2 „	„	70	heißes Bad

Daß durch scharfes Trocknen die Quellung von Fasern irreversibel zurückgeht, ist lange bekannt. Selbst an Baumwolle sind derartige Beobachtungen gemacht worden.<sup>9)</sup>

Diese Versuche stimmen sinngemäß in jeder Hinsicht mit denen von E. Hubert, A. Matthes und K. Weisbrod überein.<sup>10)</sup> Auch dort setzen alle die Entquellung bzw. Desolvatation fördernden Mittel den Quellwert herab. Als Beispiele seien angeführt: steigender Salzgehalt des Fällbades, Zug- und Druckspannung, milde Trocknung bzw. wiederholtes Trocknen. Über die Veränderungen der inneren Oberflächen bei diesen Vorgängen, die, wie wir zeigen konnten, z. B. bei der Mercerisierung unabhängig von der Quellung sind, ist nichts bekannt.

<sup>9)</sup> E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen d. Textilveredlung, Berlin 1937, S. 80. 82.

<sup>10)</sup> Kolloid-Z. 98, 173 (1942).

Tabelle 5.

Quellwert bei verschiedener Trocknung. Ausgangsfaser QW = 112%.

Stunden	90°	100°	105°	120°
2	97,0	87,7	83,6	80,9
4	92,5	84,5	82,0	—
6	—	—	—	74,5
8	—	—	81,5	—
24	91,2	79,0	78,6	73,2

Alle diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß es für die Erreichung eines niedrigen Quellwerts darauf ankommt, die Cellulosemoleküle in enge Berührung zu bringen, möglichst bereits vor Beginn der Koagulation. Hohe Cellulosekonzentration wirkt ebenso in diesem Sinne wie fortgeschrittene Reife der Viscose. In einer folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß die Aggregation der Cellulosemoleküle in der Viscose bedeutenden Schwankungen unterworfen ist und daß die obengenannten Bedingungen sich im angedeuteten Sinne auswirken. In gleicher Richtung liegt der Einfluß eines heißen Spinnbades.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Sorptionsisothermen von Wasser an synthetischen Cellulosefasern ohne Rücksicht auf die Herstellung übereinstimmen. P. H. Hermans hat sogar für die isotrope Faser die normale Isotherme der Hydratfasern bestätigen können.<sup>11)</sup> Nur an einer Stelle findet sich im Schrifttum ein Hinweis darauf, daß mit zunehmender Verstreckung von Xanthogenatfasern die Sorption abnehmen soll. K. Kanamaru und T. Takada haben derartige Beobachtungen veröffentlicht,<sup>12)</sup> doch sind Meßergebnisse nicht eindeutig, da z. B. die Meßpunkte der bei verschiedenen Spinnengeschwindigkeiten gesponnenen Viscosefasern nicht einen Gang aufweisen, sondern z. T. zusammenfallen, z. T. sich regellos überschneiden.

Auf Grund unserer Sorptionsmessungen gewannen wir den Eindruck, daß durch das Trocknen der Fasern unter Umständen die innere Oberfläche irreversibel verändert wird, so daß bei einmal getrockneten Fasern feinere Strukturunterschiede aus dem Herstellungsgang wieder verwischt werden. Das messende Verfolgen struktureller Veränderungen mit der Herstellung ist aber von grundlegender Bedeutung, nachdem einmal erkannt ist, daß ein großer Teil der wichtigsten physikalischen Eigenschaften synthetischer Fasern im nassen Zustand nicht von der chemischen Struktur oder der Molekülgröße her bestimmt sind, sondern durch den übermolekularen Aufbau.

Mißt man die Sorption an Cellulosefasern desorptiv von der frisch gesponnenen, noch nicht getrockneten Faser her, dann treten plötzlich

<sup>11)</sup> Kolloid-Z. 97, 326 (1941).

<sup>12)</sup> Z. physik. Chem. (A) 184, 179 (1939); 186, 1 (1940).

Unterschiede zutage, die an einmal getrockneten Fasern nicht mehr zu beobachten sind. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die noch nassen Fasern in der Zentrifuge auf einen Wassergehalt von etwa 200% abgeschleudert wurden und hierauf nach der von Neumann und Kargin beschriebenen Methode im Vakuum die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes abgewartet wurde. Damit wird dem Einwand begegnet, daß bei der noch niemals getrockneten Faser das Desorptions-

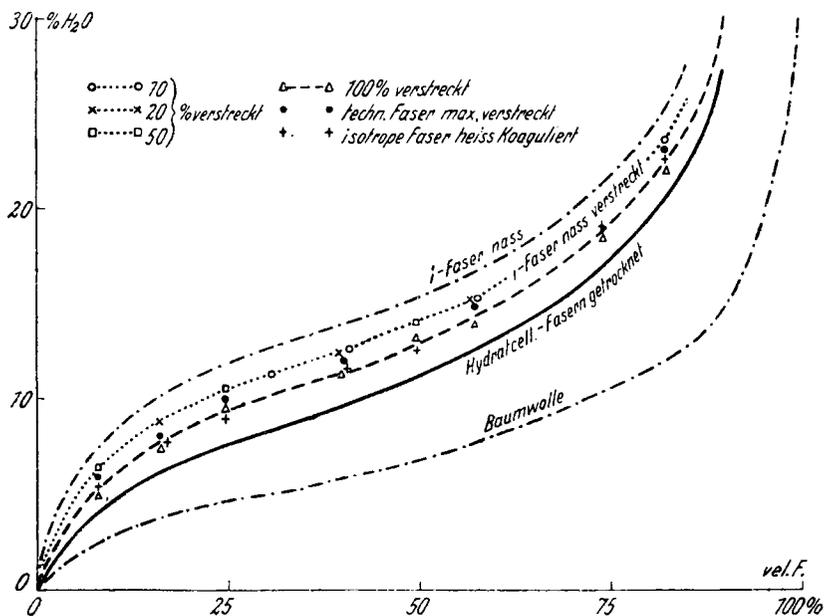


Abb. 5. Sorptionsisothermen von Hydratcellulosefasern.

gleichgewicht viel langsamer eintritt und daher unsere Messungen nicht beweiskräftig sind. Die Gleichgewichte sind im allgemeinen nach etwa 4-stündigem Verweilen über der regelnden Lösung erreicht.

Untersucht wurden Fasern, die aus einer technischen Viscose mit 10, 20, 50 und 100% Verstreckung gesponnen waren. Die Desorptionswerte liegen durchaus nicht mehr alle auf der für die Desorption von Hydratcellulosefasern gefundenen Isotherme. Ein Beweis für die Realität unserer Meßergebnisse wird im Abschnitt V gegeben werden. Auch die Isothermen der isotropen Faser sowie der isotrop, d. h. ohne Verzug in ein 70° heißes Ammonsulfatbad gesponnenen Faser stimmen nicht mehr mit den Desorptionsisothermen der Hydratcellulosefasern überein. In Abb. 5 sind die Isothermen zusammengestellt. Die Meßwerte zeigt Tab. 6.

Tabelle 6.  
Desorptionswerte.

Rel. F	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
8,10	7,44	5,22	5,44	6,22	5,93	6,34	5,10	5,95
15,98	10,06	7,76	7,65	8,72	8,95	8,55	7,41	8,05
24,65	11,86	9,35	8,95	10,42	10,87	10,56	9,54	9,95
40,15	13,93	11,33	11,63	12,58	12,42	12,66	11,36	12,00
49,52	14,57	12,79	12,58	14,25	13,69	14,00	12,16	—
57,53	16,68	14,31	—	15,32	15,12	15,42	14,01	14,85
74,10	21,62	16,88	19,12	19,64	19,23	19,83	18,52	19,24
82,52	25,45	22,59	22,74	23,56	24,71	24,29	22,33	23,15

I = isotrope Faser, II = isotrope Faser verstreckt, III = isotrope Faßer heiß gesponnen, IV = Müllerbad, 10% verstreckt, V = 20% verstreckt, VI = 50% verstreckt, VII = 100% verstreckt, VIII = technische Zellwolle nicht getrocknet.

Trocknet man die Fasern und mißt dann die Sorption und Desorption, so erhält man je nach Trocknungsart verschiedene Werte. Die folgende Tab. 7 gibt die Zusammenstellung, aus der sich die Folgerungen ganz klar und eindeutig ableiten lassen. In der Tabelle bedeuten: Desorption a) der ursprünglich nassen Faser; b) einer ursprünglichen Faser nur bis 65% rel. F bzw. zur echten Desorptionsgrenze desorbierten, dann wieder befeuchteten Faser; c) einer luftgetrockneten Faser; e) einer mit Alkohol getrockneten Faser; f) einer mittels Aceton entquollenen Faser; g) Desorptionsisotherme der Hydratfasern.

Tabelle 7.  
g H<sub>2</sub>O/100 g Faser.

Rel. F.	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
7,5	4,62	4,42	4,00	3,96	3,88	4,0	4,01
18,5	7,43	7,48	6,95	6,63	6,75	—	6,56
32,0	9,25	9,03	8,55	8,45	8,44	8,25	8,38
48,6	11,25	11,30	10,49	10,58	10,62	10,84	10,75
64,4	15,00	14,89	14,50	14,59	14,35	14,62	14,25
75,2	19,02	19,08	18,15	18,35	18,04	18,27	17,40
85,4	24,38	23,12	23,00	22,87	22,96	22,58	23,00
90,3	30,15	29,84	27,99	28,98	27,97	28,45	27,85

In diesem Zusammenhang wurde die Veränderung der Naßfestigkeit, der Bruchdehnung und der relativen Naßfestigkeiten an den verschiedenen getrockneten Fasern gemessen. Die Tab. 8 enthält die Werte, die an 50 Fasern bestimmt wurden.

Tabelle 8.

	Quellwert	Reißfestigkeit g/den		Rel. Naßfestigkeit	Bruchdehnung %		Farbstoffaufnahme
		tr.	naß		tr.	naß	
Ursprüngl. nasse Faser .	125	—	2,03	—	—	8,5	0,210
Bei 80° getrocknet . . . .	115	4,16	2,32	55,8	12,2	17,2	0,125
Bei 105° getrocknet . . .	110	4,53	2,30	50,8	7,0	14,9	0,130
Mit Aceton getrocknet .	115	4,02	2,08	51,7	14,4	17,5	0,195

Die Ergebnisse sind recht bemerkenswert. Durch das Trocknen bei 105° steigt die Trockenfestigkeit und die Naßfestigkeit stark an, ohne daß jedoch gegenüber der bei 80° getrockneten Faser die innere Oberfläche sich verändert. Es wird außerdem eine irreversible Veränderung der Größe der inneren Oberfläche herbeigeführt. Bemerkenswert ist die niedrige Bruchdehnung der ursprünglichen Faser, die beim Trocknen auf etwa das Doppelte ansteigt. Wir glauben, daß weitere Untersuchungen in dieser Richtung interessante Einblicke in Struktureinheiten gewähren sollten und haben die Bearbeitung aufgenommen. Durch das Trocknen in Aceton wird die Naßfestigkeit nicht verändert, die Trockenfestigkeit liegt wesentlich unter der bei höheren Temperaturen getrockneter Fasern, die innere Oberfläche ist nicht verändert worden.

Aus den Messungen ergibt sich, daß beim Trocknen der Fasern die innere Oberfläche irreversibel verändert wird und Unterschiede in den Fasereigenschaften, die durch den Herstellungsprozeß (Verstreckung, Viscosekonzentration, Reife) oder durch besondere Behandlung (Mercerisation usw.) auftreten, verwischt werden. Dies scheint uns auch der wesentlichste Grund dafür zu sein, daß die Eigenschaften und Gebrauchswerte der Kunstseiden und Zellwollen des Handels praktisch gleich sind, trotzdem Entstehungsbedingungen, Nachbehandlung und zahlreiche „Kennziffern“ starke Unterschiede aufweisen.

Vor kurzem hat G. Jayme<sup>13)</sup> für verschieden getrocknete Zellstoffe ähnliche Beobachtungen berichtet. Auch A. R. Urquhart, W. Bostock und N. Eckersall<sup>14)</sup> haben bei der Messung der Sorptionsisothermen festgestellt, daß sich die Desorption mit der Trocknung verringert. Urquhart hat auch gefunden, daß die Sorption bei der Behandlung von Baumwolle mit Natronlauge steigender Konzentration ansteigt.<sup>15)</sup> Damit werden unsere umfangreichen Messungen auf Teilgebieten bestätigt. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Verhältniszahlen der Wasseraufnahme nach Urquhart mit unseren Messungen, die an anderen Baumwollen und an Zellstoffen vorgenommen wurden. Die übermolekularen Bauprinzipien müssen demnach bei Baumwolle und Zellstofffasern gleich sein, nur ein

<sup>13)</sup> Cellulosechemie 21, 73 (1943).

<sup>14)</sup> J. Textile Inst. 23, 135 (1932).

<sup>15)</sup> J. Textile Inst. 16, 155 (1925); 18, 55 (1927).

quantitativer Unterschied kann bestehen. Dies ist auf Grund unserer derzeitigen Kenntnisse überraschend, soll aber im weiteren Verlauf bestätigt werden (Abb. 6).

Durch die Einwirkung von Natronlauge auf Baumwolle und Zellstoffe veränort sich auch die Quellung der Fasern. Einen Teil der von uns gefundenen Werte zeigt Tab. 9. Die Ergebnisse sind von grundsätzlicher Bedeutung. Mißt man die Quellung sofort nach dem Mercerisieren ohne Zwischentrocknung, so bemerkt man ein starkes Ansteigen des Quellwertes im Verhältnis, das nicht dem veränderten Sorptionsverhältnis entspricht. Nach dem Trocknen ist die Veränderung des Quellwertes wieder aufgehoben, während die Veränderung der Sorption erhalten bleibt. Für die Anschauungen über die übermolekulare Struktur sind diese Erscheinungen entscheidend.

Tabelle 9.  
Quellwerte bei merc. Baumwollen und Zellstoffen.

	Quellwert im Gew.-%	
	trocken	naß
Baumwolle .....	42,5	—
1-mal merc. ....	44,2	50,3
3-mal merc. ....	42,1	75,7
Zellstoff .....	65,3	—
8% NaOH merc. ....	65,8	81,0
20% NaOH merc. ....	65,3	99,3
30% NaOH merc. ....	64,3	139,5

Diese Messungen zeigen einen Weg auf, Unterschiede zwischen Zellstoffen festzustellen und eine analytische Methode für die Zellstoffindustrie auszuarbeiten. Wir werden in Kürze über entsprechende Versuche berichten.

Behandelt man regenerierte Cellulosefasern mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so geschieht, abgesehen vom Herauslösen niedrigmolekularer Anteile der Faser nichts, was im Zusammenhang mit der Quellung oder Sorption steht. Die Fasern bleiben weitgehend unverändert, Veränderungen an den inneren Oberflächen treten nicht auf. Hubert und Mitarb. fanden, daß durch Einwirkung starker Laugen auf Hydratfasern eine Erhöhung der Quellung eintritt, doch handelt es sich hier bereits um das Gebiet der kolloidalen Auflösung.

Daraus ergibt sich, daß die Mercerisierereffekte ausschließlich an die native Struktur gebunden sind, es sich also um Veränderungen handeln muß, die entweder mit der Struktur der Cellulose und ihrer Umwandlung in Hydratcellulose zusammenhängen oder in einer Zunahme der amorphen Faserteile.

Beim Kochen einer hochvertreckten Kunstseide oder Zellwolle mit Wasser erfolgt eine Desorientierung, wie das Röntgenbild zeigt. Beim Verstrecken vor dem Trocknen wird die Orientierung wiederhergestellt. Bei allen diesen Vorgängen verändert sich die innere Oberfläche nicht, Sorption, Quellung, Farbstoffaufnahme und relative Naßfestigkeit bleiben unverändert, obzwar die Festigkeit abfällt. In Tab. 10 sind die Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 10.

Veränderung einer hochorientierten Zellwolle durch 2-stündiges Kochen im Wasser.

	g/den		Rel. Naßfestigkeit	Bruchdehn.		Quellung	Sorpt.-Wärme	Farbstoffaufn.	
	tr.	naß		tr.	naß			tr.	naß
unbehandelt . . . .	5,62	3,10	55,2	16,4	18,6	95	3,48	0,095	0,125
gekocht naß . . . .	—	2,18	—	—	22,5	100	—	—	0,120
gekocht trocken . .	—	3,09	—	—	19,1	105	—	—	0,125
bei 105° getr. . . .	5,48	3,08	55,5	15,6	17,3	95	3,41	0,090	0,125

Bisher ist es nur durch zahlreiche, aufeinanderfolgende Trocknungen in Gegenwart von Wasserdampf gelungen, den Quellwert von synthetischen Fasern wesentlich herabzusetzen, wobei jedoch technisch unbrauchbare Fasern erhalten werden sollen. Die an normalen trockenen Fasern ermittelten Daten für Quellung und Sorption zeigen, daß die übermolekulare Struktur bereits von der Celluloselösung her weitgehend vorgebildet ist, daß jedoch die durch den Spinnprozeß hervorgebrachten Unterschiede durch das Trocknen bei höherer Temperatur wieder aufgehoben werden.

#### IV. Die Aufnahme von Farbstoffen durch verschiedene Cellulosen.

Mercerisierte Baumwolle nimmt nach den umfangreichen Untersuchungen, vor allem von E. Knecht,<sup>16)</sup> viel mehr Farbstoff auf als Baumwolle. Ebenso ist die Aufnahme von Farbstoffen durch mercerisierte Baumwolle, die nicht getrocknet wurde, höher als die von vorgetrockneter. Es ist auch bekannt, daß auf den synthetischen Cellulosefasern verschieden große Farbstoffmengen aufziehen.

Die Frage der Farbstoffaufnahme verschiedener Fasern erweckte deshalb unsere Aufmerksamkeit, weil sie eine Möglichkeit aufzeigte, nähere Einblicke in die Faserstruktur zu gewinnen, zumal bereits K. Hess<sup>17)</sup> bei der Untersuchung von Zellstoffen Beobachtungen in dieser Richtung gemacht hatte.

W. Weltzien und K. Windeck-Schulze<sup>18)</sup> hatte allerdings bereits festgestellt, daß verschiedene Zellwollen bis zur Sättigung gefärbt, etwa gleich große Mengen Farbstoff aufnehmen. Wir sind jedoch der Meinung, daß die Farbstoff-

<sup>16)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 549 (1904); J. Soc. Pyers Colourists **24**, 67 (1908).

<sup>17)</sup> K. Hess u. W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 87 (1941).

<sup>18)</sup> Zellwolle-Kunstseide-Seide **45**, 42 (1940).

aufnahme durch Fasern bis zur Sättigung nicht unbedingt geeignet ist, Einblicke in die Faserstruktur zu bieten.

Wir haben daher in Versuchen festgestellt, daß bei der Aufnahme von Siriuslichtblau G, Siriuslichtrot 5B und Kongorot bei Farbstoffkonzentrationen von 0,1—

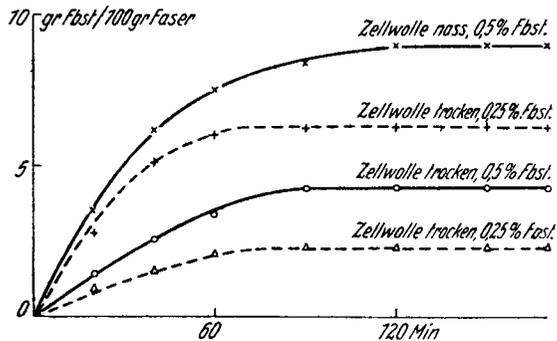


Abb. 6. Farbstoffaufnahme mit der Zeit.

Handelszellwollen, durch isotrope Fasern, Baumwolle und mercerisierte Baumwolle untersucht. Die Versuchsergebnisse gibt Tab. 11 wieder.

Tabelle 11.

Farbstoffaufnahme durch Cellulosen in g/100 g Faser gefärbt mit Siriuslichtblau 0,2%.

	Quellwert		Farbstoffaufnahme	
	trocken	naß	trocken	naß
Baumwolle .....	44,5	—	3,20	—
Baumwolle merc. 8% NaOH .....	46,4	50,8	3,35	3,65
Baumwolle merc. 20% NaOH .....	46,2	65,3	4,20	4,85
Baumwolle merc. 30% NaOH .....	45,6	72,5	4,35	5,90
Zellstoff ungebleicht naß .....	72,3	80,5	—	5,50
Zellstoff gebleicht naß .....	74,5	83,8	—	6,50
i-Faser .....	105	840	4,45	10,50
i-Faser heiß gesponnen .....	70	250	4,20	8,50
Zellwolle 10% verstr. ....	100	106	4,25	8,00
Zellwolle 20% verstr. ....	95	115	4,75	9,00
Zellwolle 50% verstr. ....	95	100	4,25	8,50
Zellwolle 100% verstr. ....	92	95	4,25	5,55
Zellwolle techn. ....	98	115	4,15	9,25

Die Messungen wurden so vorgenommen, daß die genau eingewogenen Fasern in auf 70° erwärmte Farbstofflösungen in verschlossenen Kölbchen eingetragen wurden und nach dem Abkühlen die Flotte von den Fasern abgessogen wurde. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut, Kontrollversuche durch titrimetrische Farbstoffbestimmungen auf der Faser zeigten gute Übereinstimmungen mit der kolorimetrischen Bestimmung in der Flotte. Die Versuche wurden mit den beiden technischen Farbstoffen Siriuslichtblau G und Siriuslichtrot 5B sowie mit reinstem Kongorot in allen Fällen ohne Zusätze ausgeführt. Die Konzentrationen waren 0,5—0,25 und 0,125% Farbstoff, Flottenverhältnis 2 : 50, Färbedauer 2 Stunden bei 70°. Die naß

zu färbenden Fasern wurden abgeschleudert und unter Berücksichtigung ihre Feuchtigkeitsgehaltes verwendet. Die trockenen Fasern waren ohne Rücksicht auf ihre Vortrocknung lufttrocken.

Da sich die Lösungen von Siriuslichtblau G am besten colorimetrieren ließen, wurden in der Zusammenstellung in Tab. 13 nur die Farbstoffaufnahmen dieses Farbstoffes wiedergegeben, da wir im weiteren Verlauf der Versuche ausschließlich mit Siriuslichtblau G arbeiteten. Im übrigen zeigt Tab. 12, daß die Aufnahme von Siriuslichtblau G und Kongorot praktisch übereinstimmen.

Tabelle 12.

Vergleich der Aufnahme verschiedener Farbstoffe durch eine Zellwolle und mercerisierte Baumwolle.

	Zellwolle			Baumwolle		
Ausgangslösung ..	0,500	0,250	0,125	0,500	0,250	0,125
Siriuslichtblau G .	0,185	0,095	0,045	0,125	0,065	0,045
Siriuslichtrot 5B..	0,260	0,125	0,065	0,130	0,060	0,040
Kongorot.....	0,200	0,105	0,050	0,120	0,060	0,040

Eine Reihe unserer Meßergebnisse ist bereits in früheren Tabellen enthalten. Es soll daher nur das Ergebnis aller Untersuchungen zusammengefaßt werden. Auch die Farbstoffaufnahme zeigt deutlich die Veränderung der inneren Oberfläche von Fasern durch das Trocknen. Sie läßt auch erkennen, durch welche Behandlungen nativer Fasern bzw. Herstellungsbedingungen synthetischer Fasern die innere Oberfläche sich wandelt. Die bereits bei der Untersuchung der Quellung und Sorption beobachteten Erscheinungen wurden vollauf bestätigt wie Tab. 13 erkennen läßt.

Tabelle 13.

Farbstoffaufnahme in g/100 g Faser aus 0,5% Siriuslichtblau G-Lösung, Quellwert in % und Sorptionswärme der trockenen Faser.

Faser	Quellwert		Farbstoffaufn.		Sorptionswärme Kcal
	trocken	naß	trocken	naß	
Zellstoff I .....	70,6	—	0,070	—	1,78
Zellst. I sauer abgeb., DP=420 ..	71,4	75,8	0,060	0,112	1,84
Zellst. I vorgereift, DP=560 ....	71,2	102,6	0,110	0,185	2,54
Zellst. I vorgereift, DP=375 ....	70,0	109,5	0,110	0,205	2,78
Zellst. I vorgereift, DP=260 ....	70,9	105,0	0,105	0,190	2,62
Zellst. I vorgereift, DP=115 ....	70,5	100,8	0,110	0,190	2,49
Zellwolle naß .....	—	165,0	—	0,185	—
Zellwolle mit Aceton getr. ....	105	—	0,095	—	3,28
Zellwolle mit CH <sub>3</sub> OH getr. ....	110	—	0,105	—	3,12
Zellwolle bei Zimmertemp. ....	115	—	0,140	—	—
Zellwolle bei 80° .....	110	—	0,190	—	—
Zellwolle bei 105° .....	100	—	0,085	—	3,45

Die Genauigkeit der colorimetrischen Messungen und das empfindliche Ansprechen der Farbstoffaufnahme auf Veränderungen haben uns veranlaßt, auf die-

sem Wege die Ausarbeitung einer Methode zu versuchen, mit der die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen rasch und genau festgestellt werden kann. Diese Methode würde einmal dem Zellstoffhersteller eine genaue Kontrolle seines Arbeitsganges, vor allem der Trocknung gestatten. Der Kunstfaserhersteller könnte sehr rasch die Verarbeitbarkeit eines Zellstoffes feststellen, zumal die Methode feine Unterschiede aufzeigt, die bei der Behandlung von Zellstoffen mit Lauge auftreten. Wir hoffen bald über diese Versuche abschließend berichten zu können.

## V. Zusammenfassung.

Faßt man die Ergebnisse der Versuche zusammen, dann ergibt sich, daß durch chemische Einwirkungen wie sauren und oxydativen Abbau die Quellungs- und Sorptionseigenschaften der nativen Fasern nicht verändert werden. Dies bezieht sich auf die Eigenschaften in trockenem und naßen Zustand.

Die Mercerisierung läßt die Trockenquellung nativer Fasern unverändert, während bei der Naßquellung ohne Zwischentrocknung eine Zunahme von 100% und mehr erfolgt. Die eigentlichen Sorptionserscheinungen, wie sie sich in der Farbstoffaufnahme und Sorptionsisotherme ausdrücken, erfahren bei Untersuchung der nach der Mercerisierung nicht getrockneten Faser eine Zunahme von 100% und mehr, während zum Unterschied gegenüber der Quellung diese Eigenschaften an der einmal getrockneten Faser um etwa die Hälfte erhöht erscheinen.

Durch die Trocknung werden also die Ursachen für die Quellungssteigerung vollständig aufgehoben, während die die Sorption bedingenden Veränderungen nur so weit rückgängig gemacht werden, daß eine Erhöhung um die Hälfte erhalten bleibt.

Die relative Naßfestigkeit der natürlichen Fasern wird weder durch sauren oder oxydativen Abbau noch durch die Mercerisierung oder die Vorreife verändert.

Die Zellstoffe verhalten sich in jeder Hinsicht so wie Baumwolle oder Ramie, sie unterscheiden sich von diesen nur quantitativ infolge ihrer von Haus aus höher liegenden Quellungs- und Sorptionswärmen. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß bei der Vorreife sowohl von Zellstoffen als auch von Baumwolle alle Eigenschaften sich so verändern, als ob nur eine Mercerisierung ohne Molekülabbau stattfinden würde.

Grundsätzlich anders verhalten sich die synthetischen Fasern, wobei zwischen Fasern verschiedenen Verstreckungs- bzw. Orientierungsgrades keine Unterschiede zu beobachten sind. Die Sorption aller trockenen Fasern ist unter vergleichbaren Bedingungen etwa gleich groß. Auch in der Farbstoffaufnahme zeigen sich nur geringe Schwankungen. Die bekannten Unterschiede in der Farbtiefe verschiedener Handelskunstseiden und Zellwollen unter vergleichbaren Bedingungen, beruhen lediglich darauf, daß bei gleicher Farbstoffaufnahme infolge verschiedener Natur der Mantelzone die Farbtiefe visuell verschieden ist.

Große Unterschiede treten in den Sorptionseigenschaften ebenso wie in den Quellwerten bei naßen, noch nicht getrockneten Fasern auf. Ein Mercerisierereffekt ist nicht zu beobachten.

Man erkennt aus dem Dargelegten gewisse grundsätzliche Unterschiede zwischen natürlichen und synthetischen Fasern, die ihre Ursache in einem verschiedenen übermolekularen Faserblau haben müssen. Die Folgerungen aus unseren Messungen für eine Diskussion der Faserstruktur sollen später gezogen werden.

---