

Schmutzabweisende Eigenschaften der Faserpräparationen aus Chromkomplexen vom WERNER-Typus in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der verwendeten Monocarbonsäuren¹⁾

VON G. v. HORNUFF und W. HERZOG

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

1.00 Inhaltsübersicht

Neben der bisher geübten Praxis, den auf Geweben während des Gebrauches niedergeschlagenen Schmutz durch textile Reinigungsmethoden zu entfernen geht eine neue Entwicklung konform, die darauf abzielt, den Schmutz erst gar nicht auf das Gewebe kommen zu lassen. Das bezieht sich vor allem auf die Schmutzkomponenten, die sich erfahrungsgemäß am schwersten entfernen lassen, also Schmutz des flüssigen oder halb-festen Aggregatzustandes. Des weiteren kennt man Textilien, die einer üblichen Naßreinigung nicht zugänglich sind. Bekannteste Beispiele sind Polsterbezugsstoffe und Teppiche.

Bei dieser Entwicklung sind zwei Tendenzen zu beobachten. Bald nach Entwicklung der perfluorierten Verbindungen erkannte man die guten flüssigkeitsabweisenden Eigenschaften der CF_2 - und CF_3 -Gruppierungen in bestimmten Molekülen. Es entwickelte sich schnell ein spezielles Ausrüstungsverfahren, das unter dem Namen „Scotchgard“ bekannt wurde. Die zweite Entwicklung ging von der Teppichindustrie aus, die beim Einsatz der Synthefasern in Teppichen, Läuferstoffen usw. erkannte, daß dieselben beim Begehen sehr stark anschnutzten.

2.00 Theoretischer Teil

2.10 Schmutzarten

Den Textilchemiker interessieren zwei große Schmutzkategorien, der Schmutz des flüssigen Aggregatzustandes und der Schmutz des festen Aggregatzustandes. Zwischen dem Anschmutzmechanismus beider Schmutzarten besteht ein Unterschied, der kurz skizziert werden soll.

¹⁾ Aus einer Diplomarbeit: Institut für Textilchemie, TH Dresden 1961.

2.11 Anschmutzen durch Stoffe des flüssigen Aggregatzustandes

Flüssigkeiten gelangen in Form von Tropfen (Spritzer) auf Textilien. Der Schmutz wird an einem eng lokalisierten Ort in ziemlich konzentrierter Form aufgebracht. Flüssigkeitstropfen werden aber nur dann Flecken erzeugen, wenn sie das Gewebe benetzen. Das ist der Fall, wenn die Adhäsionskräfte der festen Oberfläche größer sind als die Kohäsionskräfte der benetzenden Flüssigkeit, andernfalls bleibt die Flüssigkeit als Tropfen stehen. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Grenzflächenspannungen fest-Gas, fest-flüssig, und flüssig-Gas aus, das der bekannten Beziehung von YOUNG gehorcht:

$$\sigma_{s,g} - \sigma_{s,l} = \sigma_{l,g} \cdot \cos \theta. \quad (1)$$

Hierin ist

- $\sigma_{s,g}$ die Grenzflächenspannung fest-Gas
- $\sigma_{s,l}$ die Grenzflächenspannung fest-flüssig,
- $\sigma_{l,g}$ die Grenzflächenspannung flüssig-Gas
- θ der Randwinkel.

$\sigma_{s,g} - \sigma_{s,l}$ ist die Benetzungsspannung. Es tritt keine Benetzung ein, wenn sie negativ ist. Der Grenzwert, wo gerade keine Benetzung eintritt, ist also gegeben durch die Beziehung

$$\sigma_{s,g} - \sigma_{s,l} = 0. \quad (2)$$

Das entspricht einem Randwinkel von 90° . Den endlichen Wert, den die Grenzflächenspannung $\sigma_{l,g}$ unter diesen Bedingungen besitzt, bezeichnet man nach ZISMAN²⁾ als „kritische Grenzflächenspannung“. Mit Hilfe dieser „kritischen Grenzflächenspannung“ lassen sich sehr gut Unterschiede in der Präparation fester Oberflächen charakterisieren. Man kann dabei so vorgehen, daß man Testflüssigkeiten abgestufter Grenzflächenspannungen $\sigma_{l,g}$ auf die Oberfläche bringt, die entsprechenden Randwinkel mißt und auf $\theta = 90^\circ$ interpoliert. Dieses Verfahren ist zwar genauer als das folgende, jedoch für praktische Belange zu umständlich. Man kann aber auch von folgende Überlegung ausgehen. Tropfen mit Randwinkeln $< 90^\circ$ sind auf Geweben nicht stabil. Der Randwinkel ändert sich laufend und erreicht schließlich den Wert 0. Der nächste Tropfen einer Flüssigkeit, deren Grenzflächenspannung nur um wenig kleiner ist als die der vorhergehenden, spreitet dann sofort auf der Oberfläche. Mit dieser Grenzflächenspannung, die einmal als „untere kritische Grenzflächenspannung“ bezeichnet werden soll,

²⁾ HARE, SHAFRIN, u. ZISMAN, J. phys. Chem. 58 236 (1954).

läßt sich also sehr leicht der flüssigkeitsabweisende Effekt eines Gewebes bestimmen. Er sei in dieser Arbeit als „Liquophobierungseffekt“ bezeichnet.

Gl. (1) gilt exakt nur für den Fall einer reinen Oberfläche. Sind andere Stoffe an ihr adsorbiert, so verändert sich $\sigma_{s,g}$ nach kleineren Werten. Gl. (1) ist dann zu korrigieren.

$$(\sigma_{s,g} - a) - \sigma_{s,1} = \sigma_{1,g} \cdot \cos \theta. \quad (3)$$

2.12 Anschmutzen durch Stoffe des festen Aggregatzustandes

Fester Schmutz gelangt nicht in kompakter Form auf das Gewebe, zumindest schmutzt er dann wenig an, wie der Vergleich Brikett-Kohlenstaub deutlich vor Augen führt. Das Anschmutzen durch feste Stoffe ist also abhängig von der Teilchengröße. Das Gewebe wird auch nicht an einem eng begrenzten Ort angeschmutzt, sondern ist als Ganzes dem Staub ausgesetzt. Der Staub gelangt in Form von Suspensionen auf die Kleidung. Suspendiert kann er sowohl in Flüssigkeiten als auch in Gasen sein. Das häufigste Anschmutzmedium ist luftsuspendierter Staub.

FLORIO und MERSEREAU³⁾ unterschieden deutlich zwischen Staubaufnahme und Staubzurückhaltung. Für die Staubzurückhaltung sind verantwortlich:

1. Mechanischer Einschluß im Gewebe, bedingt durch den Faserquerschnitt und die Kapillaren im Garn und im Gewebe.
2. Fettfilme, an denen Pigmente festkleben.
3. Statische Aufladung.

Man sieht also, daß der Mechanismus des Anschmutzens durch Stoffe des festen Aggregatzustandes wesentlich komplizierter ist.

Für öl- und staubabweisende Ausrüstungen werden Chromkomplexe vom WERNER-Typus empfohlen. Über ihre Eigenschaften soll der nächste Abschnitt berichten.

2.20 Die Chromkomplexe vom Werner-Typus

Chromkomplexe vom WERNER-Typus stellen wasserlösliche, oberflächenaktive Kationkomplexe dar. Ihre erste Darstellung geht auf ILER⁴⁾ zurück. In der Folgezeit sind verschiedene Varianten zur Darstellung ausgearbeitet worden und größtenteils auch patentrechtlich geschützt. Das Grundprinzip aller Synthesen ist die Reaktion von basischen Chrom-III-chlorid mit der entsprechenden organischen Säure. Dieses basische Chromsalz kann man intermediär aus Chromylchlorid

³⁾ FLORIO, u. MERSEREAU, Text. Res. J. **25**, 641 (1955).

⁴⁾ ILER, Jnd. Eng. Chem. **46**, 766 (1954).

oder Chromichloridhexahydrat entstehen lassen, man kann es aber auch aus Chromoxyd, Isopropanol und Salzsäure darstellen und das Reaktionsprodukt dann mit der organischen Säure zur Reaktion bringen. Als Säurekomponente verwendet ILER vorwiegend Laurin-Stearin- und Ölsäure. Es lassen sich aber ebensogut Carbonsäuren mit niederen Kettenlängen einbauen. Auch aromatische und substituierte Carbonsäuren bilden mit basischem Chrom-III-chlorid Komplexe.

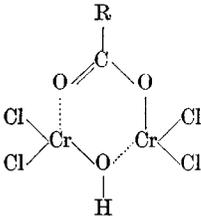
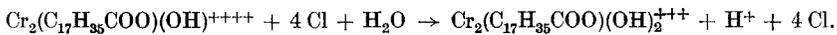


Abb. 1. Ringstrukturformel für die Chromkomplexe vom WERNER-Typus

Aus der Summenformel $\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})\text{Cl}_4$ für den Sterinsäure-Chromkomplex läßt sich eine Ringstruktur ableiten, wie sie ATKINS⁵⁾ in ähnlicher Weise für gewisse Acetatkomplexe vorgeschlagen hat (Abb. 1). Chromkomplexe kommen in alkoholischer Lösung in den Handel. In dieser Form sind die Chloratome wahrscheinlich direkt mit den Chromatomen koordiniert. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, wie es bei der Herstellung der Präparationsbäder geschieht, so ionisieren die Chromkomplexe, was am pH-Abfall zu erkennen ist. In dieser Form sind sie labil und neigen zur Hydrolyse. ILER formuliert dieselbe wie folgt:



Diese Gleichung erklärt den erwähnten pH-Abfall. Hierauf ist bei der Präparierung cellulosehaltigen Materials Rücksicht zu nehmen, da bei unsachgemäßer Anwendung dieser Chromkomplexe eine Faserschädigung durch Hydrocellulosebildung nicht ausbleibt. Präparationsbäder, in denen cellulosehaltiges Material präpariert werden soll, müssen daher gut gepuffert werden.

Als weitere Eigenschaften der ionisierten Komplexe ist ihre Oberflächenaktivität zu nennen. Eine frisch hergestellte wäßrige Lösung schäumt, verliert aber diese Eigenschaft, wenn sie altert. Man kann nun in Analogie zu anderen grenzflächenaktiven Verbindungen eine orientierte Adsorption an der Grenzfläche annehmen, dergestalt, daß der positive Chromkomplex-Ring zur negativen Oberfläche orientiert ist, während der Fettsäurerest von ihr wegweist. Wie schon auseinandergesetzt ist die Grenzflächenspannung $\sigma_{s,g}$ einer festen Oberfläche abhängig von der Art der an ihr adsorbierten Stoffe, im vorliegenden Falle also der Chromkomplexe. Da nun Chromkomplexe der verschiedensten Carbonsäuren hergestellt werden können, war es einmal interessant zu

⁵⁾ ATKINS, J. Federation Curriers Ligth Leather Tanners and Dressers 17, 199 bis 204 (1936).

untersuchen, inwieweit eine Abhängigkeit der schmutzabweisenden Wirkung von der chemischen Konstitution der am Festkörper adsorbierten Chromkomplexe besteht. Folgende Einflüsse wurden untersucht:

1. Einfluß der Kettenlänge der im Chromkomplex verwendeten Säure:

2. Einfluß des ungesättigten Charakters der verwendeten Säure;

3. Einfluß einer Fluorsubstitution.

Zur Prüfung des schmutzabweisenden Effektes wurden

a) bei der Naßanschmutzung die „untere kritische Grenzflächenspannung“ von Testflüssigkeiten,

b) bei der Trockenanschmutzung ein modifizierter TUMBLER-Test verwendet.

3.00 Experimenteller Teil

3.10 Die für die Untersuchung verwendeten Chromkomplexe

Für die Untersuchung standen drei Reihen von Chromkomplexen zur Verfügung, die sämtlich im organischen Laboratorium des VEB Fettchemie hergestellt worden waren.

Tabelle 1
Die für die Präparierung verwendeten
Chromkomplexe

Säurekomponente	Trockensubstanz- gehalt (%)
Reihe I: Chromkomplexe mit gesättigten Fettsäuren	
Essigsäure	42,7
Buttersäure	34,4
Capronsäure	32,3
Caprylsäure	31,8
Caprinsäure	35,3
Laurinsäure	33,7
Palmitinsäure	24,2
Stearinsäure	29,4
Reihe II: Chromkomplexe mit ungesättigten Fettsäuren	
Acrylsäure	27,1
Crotonsäure	26,9
Ölsäure	24,8
Ricinolsäure	27,7
Reihe III: Chromkomplexe mit perfluorierten Monocarbonsäuren	
Perfluorbuttersäure	29,9
Perfluorvaleriansäure	23,5
Perfluoroctansäure	31,5

An dieser Stelle sei den Chemieingenieuren MÖBIUS und BARTHEL besonders gedankt, die alle gewünschten Chromkomplexe synthetisierten. Tab. 1 führt dieselben im einzelnen auf.

3.20 Die für die Untersuchung verwendeten Textilien

Für die Untersuchung wurden Gewebe verschiedener Konstruktion und chemischer Herkunft verwendet. Ihre Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2
Technische Daten der verwendeten Textilien

Faserart	Quadratmetergewicht g/m ²	Fadendichte auf 10 cm		Nm		Bindung
		Kette	Schuß	Kette	Schuß	
Polyester (Lanon)	200	280	178	26	26	Köper
Polyamid (Dederon)	227	178	162	9/2	18	Tuch
Polyacrylnitril (Wolcrylon)	209	95*)		48		Rechts- rechts-Gewirk
Wolle	182	154	140	16	16	Tuch
Baumwolle	109	350	314	63	63	Tuch

*) Maschendichte auf 10 cm

3.30 Vorbereitung der Textilien zur Untersuchung

Die Vorbereitung der Textilien hatte die Entfernung aufliegender fettender Präparationen zum Ziel. Diese würden auf der Faser einen liquophobierenden Effekt hervorrufen und beim späteren Test eine gewisse fleckabweisende Wirkung auch bei Präparationen vortäuschen, die diese von sich aus nicht besitzen. Das Gewebe wurde mit 1 g/l Sapal P 20 Minuten gewaschen, Temperatur 40 °C, warm und kalt gespült und getrocknet. Sodann wurden Abschnitte im Soxlethapparat mit Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff 1:1 extrahiert. Dauer: 10 Überläufe. Nach der Extraktion wurde an der Luft getrocknet. Hieran schloß sich die Bestimmung des Weißgrades, der mit dem Zeiß-Kugelreflektometer mit einem K6-Filter gemessen wurde. Nachfolgend die Werte:

Lanon:	72,3 ± 0,2
Dederon:	64,2 ± 0,2
Wolcrylon:	50,0 ± 0,2
Wolle:	60,9 ± 0,2
Baumwolle:	83,7 ± 0,4.

Der etwas höhere Fehler bei Baumwolle erklärt sich aus der Tatsache, daß das Kugelreflektometer für einen sicheren Meßbereich von 2 bis 70 konstruiert ist.

3.40 Die Präparierung der Gewebe mit Chromkomplexen

Sämtliche Präparationsflotten wurden so eingestellt, daß sie 3 g Trockensubstanz im Liter enthielten. Das geschah durch Auffüllen der entsprechenden Einwaage auf 300 ml mit dest. Wasser. Dann wurde die Lösung im Thermostaten auf 40 ± 0,2 °C erwärmt und 10 g vorbereitetes Material eingebracht. Das Flottenverhältnis betrug also 1:30. Es wurde 10 Minuten bewegt, dann mit einer Handwringe abgequetscht und auf Rahmen bei 110 °C getrocknet.

Tabelle 3
Eigenschaften des Lanongewebes nach der Präparation

Chromkomplex mit	Weiß-grad	Weiß-grad-abfall	Griff	Aussehen	Geruch
Essigsäure	60,6	11,7	steifer	grün getönt	kein
Buttersäure	69,2	3,1	etwas härter	grün getönt	kein
Capronsäure	68,4	3,9	etwas härter	grün getönt	kein
Caprylsäure	62,9	9,4	etwas glatter	grün getönt	kein
Caprinsäure	65,7	6,6	etwas glatter	grün getönt	kein
Laurinsäure	68,0	4,3	etwas glatter	leicht getönt	kein
Palmitinsäure	70,8	1,5	etwas weicher	kaum getönt	kein
Stearinsäure	67,2	5,1	etwas weicher	kaum getönt	kein
Acrylsäure	66,1	6,2	hart	grün getönt	kein
Crotonsäure	66,8	5,5	hart	grün getönt	leicht
Ölsäure	66,6	5,7	weicher	grün getönt	kein
Ricinolsäure	67,1	5,2	weicher	leicht getönt	leicht
Perfluorbuttersäure	65,9	6,4	hart	leicht getönt	kein
Perfluorvaleriansäure	63,9	8,4	hart	grün getönt	kein
Perfluoroctansäure	67,2	5,1	rauh	leicht getönt	kein

Tabelle 4
Eigenschaften des Dederongewebes nach der Präparation

Chromkomplex mit	Weiß-grad	Weiß-grad-abfall	Griff	Aussehen	Geruch
Essigsäure	61,3	2,9	leer	grün getönt	kein
Buttersäure	62,5	1,7	steif	grün getönt	leicht
Capronsäure	61,8	2,4	steif	leicht grün	kein
Caprylsäure	57,2	7,0	fettig	grün getönt	kein
Caprinsäure	61,9	2,3	fettig	grün getönt	kein
Laurinsäure	60,0	4,2	weich	grün getönt	kein
Palmitinsäure	62,5	1,7	weich	leicht getönt	kein
Stearinsäure	62,1	2,1	sehr weich	leicht getönt	kein
Acrylsäure	60,1	4,1	steif	grün getönt	kein
Crotonsäure	59,6	4,6	steif	grün getönt	leicht
Ölsäure	63,0	1,2	weich	grün getönt	kein
Ricinolsäure	61,8	2,4	weich	grün getönt	leicht
Perfluorbuttersäure	61,3	2,9	steif	leicht getönt	kein
Perfluorvaleriansäure	57,8	6,4	steif	grün getönt	kein
Perfluoroctansäure	58,6	5,6	weich, leer	leicht getönt	kein

Nach dem Trocknen wurde der Weißgrad in der schon beschriebenen Weise ermittelt. Des weiteren wurde das Gewebe subjektiv beurteilt hinsichtlich Griff, Aussehen und Geruch. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 3—7.

Der Weißgradabfall ist darauf zurückzuführen, daß der Chromkomplex die Ware grün antönt. Die Stärke dieser Tönung läßt Schlüsse über die Menge Chromkomplex auf der Faser zu. Anscheinend ziehen die Komplexe mit kurzkettigen Säuren stärker auf. Das erkennt man auch daran, daß bei der Essigsäure das Gewebe nach der Präparation ungleichmäßig angetönt war. Der Griff wird dahingehend beeinflusst, daß mit wachsender Kettenlänge weichere Effekte erzielt werden. Störender Geruch tritt nur bei der Croton- und bei der Ricinolsäure auf.

Das Ziehvermögen der Komplexe auf Dederongewebe scheint geringer zu sein. Über Griff, Aussehen und Geruch gilt das in Tab. 3 Gesagte.

Tabelle 5
Eigenschaften des Wolcrylongewirkes nach der Präparation

Chromkomplex mit	Weißgrad-	Weißgrad-abfall	Griff	Aussehen	Geruch
Essigsäure	47,9	2,1	hart	grün getönt	kein
Buttersäure	47,6	2,4	etwas strohig	stark getönt	leicht
Capronsäure	47,5	2,5	etwas strohig	grün getönt	kein
Caprylsäure	47,5	2,5	etwas leer	grün getönt	kein
Caprinsäure	46,9	3,1	weich	grün getönt	kein
Laurinsäure	46,8	3,2	unverändert	grün getönt	kein
Palmitinsäure	47,4	2,6	etwas weicher	leicht getönt	kein
Stearinsäure	47,4	2,6	weicher	kaum getönt	kein
Acrylsäure	46,9	3,1	strohig	grün getönt	kein
Crotonsäure	48,6	1,4	unverändert	leicht getönt	kein
Ölsäure	48,2	1,8	weich	leicht getönt	kein
Ricinolsäure	48,2	1,8	weich und voll	leicht getönt	leicht
Perfluorbuttersäure	46,6	3,4	strohig	leicht getönt	leicht
Perfluorvalerian-säure	45,5	4,5	strohig	grün getönt	kein
Perfluoroctansäure	35,6	14,4	weich und leer	stark vergilbt	kein

Der Ersatz von Wasserstoff durch Fluor erhöht das Ziehvermögen bedeutend, so daß bei dem Perfluoroctansäure-Chromkomplex sehr viel aufgenommen wird. Bei der Fixierung tritt starke Vergilbung ein. Der Griff wird in üblicher Weise durch die Kettenlänge beeinflusst. Butter- oder Ricinolsäure-Chromkomplexe sind infolge störenden Geruches auf der Ware nicht brauchbar.

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Wolcrylon. Auch hier zeigt der Perfluoroctansäure-Chromkomplex ein ausgesprochenes Maximum im Ziehvermögen. Über Griff, Aussehen und Geruch gilt das schon Gesagte.

Tabelle 6
Eigenschaften des Wollgewebes nach der Präparation

Chromkomplex mit	Weiß-grad	Weiß-grad-abfall	Griff	Aussehen	Geruch
Essigsäure	58,8	2,1	etwas hart	leicht getönt	kein
Buttersäure	58,7	2,2	unverändert	grün getönt	kein
Capronsäure	55,7	5,2	etwas weicher	grün getönt	kein
Caprylsäure	53,5	7,4	unverändert	grün getönt	kein
Caprinsäure	56,7	4,2	weich	leicht getönt	kein
Laurinsäure	56,0	4,9	etwas weicher	leicht getönt	kein
Palmitinsäure	59,2	1,7	weicher	kaum getönt	kein
Stearinsäure	60,3	0,6	weicher	kaum getönt	kein
Acrylsäure	58,4	2,5	unverändert	leicht getönt	kein
Crotonsäure	58,8	2,1	unverändert	leicht getönt	leicht
Ölsäure	58,4	2,5	weich und voll	kaum getönt	kein
Ricinolsäure	58,5	2,4	weich und voll	leicht getönt	leicht
Perfluorbuttersäure	57,1	3,8	unverändert	leicht getönt	leicht
Perfluorvalerian-säure	52,3	8,6	strohig	grün getönt	kein
Perfluoroctansäure	50,4	10,5	unverändert	stark getönt	kein

Tabelle 7
Eigenschaften des Baumwollgewebes nach der Präparation

Chromkomplex mit	Weiß-grad	Weiß-grad-abfall	Griff	Aussehen	Geruch
Essigsäure	76,6	7,1	unverändert	leicht getönt	kein
Buttersäure	77,6	6,1	unverändert	kaum getönt	kein
Capronsäure	80,1	3,6	unverändert	kaum getönt	leicht
Caprylsäure	78,3	5,4	unverändert	kaum getönt	kein
Caprinsäure	79,7	4,0	unverändert	kaum getönt	kein
Laurinsäure	78,5	5,2	unverändert	kaum getönt	kein
Palmitinsäure	79,9	3,8	unverändert	kaum getönt	kein
Stearinsäure	80,7	3,0	weicher	kaum getönt	kein
Acrylsäure	77,2	6,5	unverändert	kaum getönt	kein
Crotonsäure	76,6	7,1	unverändert	leicht getönt	leicht
Ölsäure	78,3	5,4	weich und voll	grün getönt	kein
Ricinolsäure	77,8	5,9	weich	kaum getönt	leicht
Perfluorbuttersäure	77,3	6,4	hart	leicht getönt	kein
Perfluorvalerian-säure	74,6	9,1	unverändert	grün getönt	kein
Perfluoroctansäure	70,9	12,8	unverändert	leicht getönt	kein

Die Tabelle 7 zeigt nichts prinzipiell Neues gegenüber den Tabellen 3—6.

3.50 Messung des Liquophobierungseffektes

Wie schon in 2.11 auseinandergesetzt läßt sich der Liquophobierungseffekt leicht durch die „untere kritische Grenzflächenspannung“ bestimmen, wenn Flüssigkeiten abgestufter Grenzflächenspannungen $\sigma_{1,g}$ zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Falle wurde einmal mit polaren und einmal mit unpolaren Flüssigkeiten getestet. Erstere wurden hergestellt durch Mischen von absolutem Alkohol mit dest. Wasser, letztere durch Mischen von Paraffinöl DAB mit n-Heptan.

Die Grenzflächenspannung $\sigma_{1,g}$ der Wasser-Alkohol-Gemische wurde mit dem Stalagmometer nach TRAUBE gemessen, wobei für das dest. Wasser eine Grenzflächenspannung von 73 dyn/cm angenommen wurde. Die Paraffinöl-n-Heptanreihe ist von der Minnesota Mining u. Mfg, aufgestellt und gemessen worden⁶⁾. Die einzelnen Werte bringen die Tab. 8 und 9.

Tabelle 8
Grenzflächenspannungen von
Wasser-Alkohol-Gemischen

Wasser Vol.-%	Äthyl- alkohol Vol.-%	Grenz- flächen- spannung dyn/cm
100	—	73,0
90	10	49,0
80	20	40,1
70	30	34,1
60	40	30,0
50	50	28,2
40	60	26,6

Tabelle 9
Grenzflächenspannungen von
Paraffinöl-n-Heptan-Gemischen

Paraffinöl Vol.-%	n-Heptan Vol.-%	Grenz- flächen- spannung dyn/cm
100	—	31,8
90	10	29,9
80	20	27,7
70	30	25,8
60	40	24,7
50	50	23,5
40	60	23,0

Von diesen Flüssigkeiten wurden jeweils 0,1 ml große Tropfen auf das Gewebe gebracht und die Mischung ermittelt, bei der der Tropfen sofort spreitete. Die zugehörige Grenzflächenspannung war dann die „untere kritische Grenzflächenspannung“. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 10 und 11.

Der Liquophobierungseffekt ist also auch auf Geweben verschiedener Konstruktion und unterschiedlicher chemischer Herkunft gegeben. Wie schon bei anderer Gelegenheit dargelegt⁷⁾, werden ähnliche Resultate auch auf Filtrierpapier, das mit Chromkomplexen präpariert ist, erhalten.

⁶⁾ Minnesota Mining and Manufacturing Co., Fluorchemicals, Technical Information, 1. 10. 1958; Anhang A, Testmethoden.

⁷⁾ Vortrag, gehalten auf dem Symposium für grenzflächenaktive Stoffe. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut f. Fettchemie am 28. 6. 1961.

Tabelle 10

Untere kritische Grenzflächenspannungen von Wasser-Alkohol-Gemischen auf verschiedenen Geweben, die mit Chromkomplexen präpariert waren, in Abhängigkeit vom Säurerest im Chromkomplex

Säurerest	Untere kritische Grenzflächenspannungen auf				
	Lanon dyn/cm	Dederon dyn/cm	Wolerylon dyn/cm	Wolle dyn/cm	Baumwolle dyn/cm
Essigsäure	49	49	73	49	73
Buttersäure	40	40	40	49	73
Capronsäure	40	40	40	49	73
Caprylsäure	35	35	35	40	49
Caprinsäure	35	40	35	40	40
Laurinsäure	34	34	34	35	34
Palmitinsäure	34	35	35	40	35
Stearinsäure	40	35	35	40	35
Acrylsäure	49	49	49	49	73
Crontonsäure	49	40	40	40	73
Ölsäure	40	49	49	34	40
Ricinolsäure	35	49	49	35	73
Perfluorbuttersäure	49	49	49	35	73
Perfluorvaleriansäure	40	49	40	34	40
Perfluoroctansäure	28	28	27	27	25

Das läßt den Schluß zu, daß bei einer Anschmutzung durch Stoffe des flüssigen Aggregatzustandes die Oberflächenrauigkeit keinen wesentlichen Einfluß hat. Das Verhalten der Kapillarkräfte müßte Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein.

Mit wachsender Kettenlänge tritt eine Verbesserung des Liphobierungseffektes ein, bis das Maximum an Wirksamkeit beim Laurinsäure-Chromkomplex erreicht ist. Der ungesättigte Charakter scheint den Effekt zu verschlechtern, wie der Vergleich Stearinsäure zu Ölsäure zeigt. Bedeutenden Einfluß hat eine Fluorsubstitution. Der Perfluoroctansäure-Chromkomplex zeigt wesentlich bessere Effekte als der entsprechende Caprylsäure-Chromkomplex. Leider standen keine perfluorierten Säuren mit Kettenlängen über 8 hinaus zur Verfügung. Sicher würden sie sich noch günstiger verhalten.

Aus den Zahlen der Tab. 10 ist schon ersichtlich, daß nur die Perfluoroctansäure-Präparation gegen Paraffinöl-n-Heptan-Gemische resistent sein kann. Das Paraffinöl hat eine Grenzflächenspannung $\sigma_{1,g}$ von 31,8 dyn/cm. Unter diesem Wert liegt nur der Perfluoroctansäure-Chromkomplex. Tab. 11 bestätigt die Vermutung. Alle anderen Prä-

parationen geben mit Paraffinöl-n-Heptan-Gemischen untere kritische Grenzflächenspannungen > 32 dyn/cm.

Tabelle 11

Untere kritische Grenzflächenspannungen von Paraffinöl-n-Heptan-Gemischen auf verschiedenen Geweben, die mit Chromkomplexen präpariert waren, in Abhängigkeit vom Säurerest im Komplex

Säurerest	Untere kritische Grenzflächenspannungen auf				
	Lanon dyn/cm	Dederon dyn/cm	Wolcrylon dyn/cm	Wolle dyn/cm	Baumwolle dyn/cm
Essigsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Buttersäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Capronsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Caprylsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Caprinsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Laurinsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Palmitinsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Stearinsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Acrylsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Crotonsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Ölsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Ricinolsäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Perfluorbuttersäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Perfluorvaleriansäure	> 32	> 32	> 32	> 32	> 32
Perfluoroctansäure	30	30	28	26	25

3.60 Waschbeständigkeit des Perfluoroctansäure-Chromkomplexes

Das Bild über diesen so ausgezeichneten Chromkomplex sollten Waschversuche abrunden. Um nicht von vornherein allzu hohe Anforderungen zu stellen, wurde eine leichte Wäsche mit 5 g/l Seife ohne Soda bei 40 °C gewählt, Dauer: 30 Minuten. Gespült wurde anschließend zweimal warm und dreimal kalt. Nach einer Wäsche sowie nach fünf Wäschen wurde die „untere kritische Grenzflächenspannung“ der Paraffinöl-n-Heptan-Gemische bestimmt. Die Ergebnisse bringt Tab. 12.

Eine Waschbeständigkeit des Perfluoroctansäure-Chromkomplexes ist leider nicht, bzw. nur in sehr geringem Maße gegeben. Bei Wolle und den Synthefasern sind wenigstens geringe Effekte zu erkennen, die aber keinesfalls für die Praxis genügen. Man wird also noch andere Wege beschreiten müssen, um perfluorierte Verbindungen auch einigermaßen waschfest an die Faser zu binden. In diesem Zusammenhang sind neuere Arbeiten von Interesse, die den Perfluoranteil mit der Cellulose über eine Ätherbrücke verknüpfen⁸⁾.

⁸⁾ BERNI, BENERITO, u. PHILIPS, Text. Res. J. 1960, S. 577.

Tabelle 12

Untere kritische Grenzflächenspannungen der Testlösungen auf verschiedenen Geweben, die mit Perfluorooctansäure-Chromkomplexen präpariert waren, nach der Wäsche

Gewebe	Untere kritische Grenzflächenspannung von Paraffinöl-n-Heptan-Gemischen nach der		
	ungewaschen	ersten Wäsche	fünften Wäsche
Lanon	30 dyn/cm	30 dyn/cm	> 32 dyn/cm
Dederon	30 dyn/cm	30 dyn/cm	> 32 dyn/cm
Wolerylon.	28 dyn/cm	30 dyn/cm	> 32 dyn/cm
Wolle.	26 dyn/cm	30 dyn/cm	> 32 dyn/cm
Baumwolle	25 dyn/cm	32 dyn/cm	32 dyn/cm

3.70 Veredlungstechnologie für Baumwollgewebe

In 2.20 wurde schon angedeutet, daß eine Präparierung, wie sie in 3.40 durchgeführt wurde, für Baumwolle mit einer starken Faserschädigung verbunden ist, da die bei der Hydrolyse gebildete und beim Trocknen sich konzentrierende Salzsäure die Cellulose angreift. Das geht aus einem Vergleich der Reißfestigkeit hervor:

Reißfestigkeit des unpräparierten Gewebes 37,9 kg

Reißfestigkeit des präparierten Gewebes 9,8 kg.

Gerissen wurde auf einem Festigkeitsprüfer des VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig. Die Werte sind das arithmetische Mittel aus 10 Einzelmessungen. Die Einspannlänge betrug 20 cm.

Zum Vergleich sei einmal das Lanongewebe herangezogen:

Lanongewebe, unpräpariert 55,0 kg

Lanongewebe, präpariert 56,8 kg

Baumwollgewebe wurden deshalb mit Perfluorooctansäure-Chromkomplex in gepufferten Bädern ausgerüstet. Zwei Varianten kamen zur Anwendung

- I 10 g Perfluorooctansäure-Chromkomplex-Lösung
 3 g Hexamethylentetramin
 wurden mit dest. Wasser auf
 300 ml aufgefüllt.

Das Gewebe wurde geklotzt und dann eine Stunde bei 110 °C fixiert.

- II 10 g Perfluorooctansäure-Chromkomplex-Lösung
 3 g Natriumacetat
 wurden mit dest. Wasser auf
 300 ml aufgefüllt.

Das Gewebe wurde geklotzt, getrocknet, 10 Minuten fixiert bei 120 °C. Tab. 13 bringt die Reißfestigkeiten und die unteren kritischen Grenzflächenspannungen sowohl der Alkohol-Wasser als auch der Paraffinöl-n-Heptan-Gemische dieser präparierten Gewebe.

Tabelle 13

Eigenschaften von Baumwollgeweben, die in gepufferten Bädern mit Perfluorooctansäure-Chromkomplexen präpariert wurden

	Blindwert	Verfahren I	Verfahren II
Reißfestigkeit	37,9 kg	29,1 kg	36,9 kg
untere kritische Grenzflächen- spannung			
Alkohol-Wasser	—	26 dyn/cm	28 dyn/cm
Paraffinöl-n-Heptan	—	26 dyn/cm	30 dyn/cm

Aus Tab. 13 ist zu entnehmen, daß durch geeignete Pufferung im Bad auch Baumwolle mit diesem Komplex präpariert werden kann, ohne an Festigkeit allzuviel einzubüßen. Der wirkungsvollere Puffer scheint Natriumacetat zu sein. Allerdings verschlechtert sich auch etwas der Liquophobierungseffekt.

3.80 Untersuchung der anstaubmindernden Wirkung

Es ergab sich nun die Frage, ob die genannten Chromkomplexe auch gegen Schmutz des festen Aggregatzustandes schützen, bzw. ein Anstauben wenigstens mindern. Zu diesem Zweck wurden die präparierten Textilien einem modifizierten TUMBLER-Test unterzogen. Als Teststaub wurde Kehrrecht, wie er im Hochschulgelände anfällt, gesammelt, bei 100 °C getrocknet und gesiebt. Die Maschenweite des Prüfsiebes betrug 0,063 mm. Die Analyse dieser Fraktion ergab folgende Werte:

	1. Bestimmung	2. Bestimmung
Feuchtigkeit	3,2%	3,6%
Wasserlösliches	4,5%	3,5%
Ätherlösliches	3,9%	2,8%
Gesamtkohlenstoff	24,8%	22,4%
Asche	62,5%	63,9%
SiO ₂ (gesamt)	39,1%	37,1%
Stickstoff	0,8%	0,4%
p _H der 10proz. Auf- schlämmung	6,5	7,0

Von diesem Staub wurden 500 mg in einen Schüttelzylinder von 1400 ml Inhalt eingewogen, ferner kam hinein ein Gewebeabschnitt 5mal 5 cm. Der Zylinder wurde mit einem Glasstopfen verschlossen. Durch 100maliges Überkopfdrehen desselben erfolgte die Anschmutzung, wobei die Drehgeschwindigkeit so gewählt wurde, daß der Gewebe-

abschnitt immer gerade zu Boden fiel. Dann wurde er auf Filtrierpapier gelegt. Um ihn von dem nur oberflächlich aufliegenden Schmutz zu befreien, wurde er so lange von beiden Seiten mit einer weichen Bürste ausgebürstet, bis auf der Unterlage kein Schmutz mehr erschien. Daran schloß sich die Messung des Weißgrades, deren Ergebnisse nachfolgend mitgeteilt werden. Es ist jeweils die Differenz Weißgrad vor der Anschmutzung minus Weißgrad nach der Anschmutzung als „Weißgradabfall“ angegeben.

Tabelle 14
Weißgradabfall von angeschmutztem zu unpräpariertem Gewebe
(Blindwerte)

Lanon	Dederon	Wolcrylon	Wolle	Baumwolle
33,0	24,2	19,0	29,0	24,5

Tabelle 15
Weißgradabfall der angeschmutzten gegenüber den präparierten Geweben
in Abhängigkeit von der Kettenlänge der im Chromkomplex verwendeten
aliphatischen Monocarbonsäuren

Säure im Chromkomplex	Ketten- länge	Weißgradabfall bei				
		Lanon	Dederon	Wolcrylon	Wolle	Baumwolle
Essigsäure	2	28,0	26,7	20,2	27,6	11,9
Buttersäure	4	33,3	28,5	20,6	26,1	14,8
Capronsäure	6	34,0	26,5	19,8	22,7	11,8
Caprylsäure	8	29,9	23,2	17,7	24,4	13,2
Caprinsäure	10	30,6	21,9	15,3	25,5	18,7
Laurinsäure	12	35,4	26,0	20,8	25,2	20,0
Palmitinsäure	16	38,5	25,5	19,4	27,7	18,0
Stearinsäure	18	35,4	23,5	22,1	29,0	18,1

Ein großer anstaubmindernder Effekt ist auf Lanongewebe nicht gegeben. Das relativ beste Resultat erzielt man noch mit dem Essigsäure-Chromkomplex. Es ist eine gewisse Tendenz vorhanden, daß mit wachsender Kettenlänge eine Verschlechterung der anstaubmindernden Wirkung auftritt.

Beim Dederongewebe ist keine derartige Tendenz zu erkennen. Beim Wolcrylongewirk ist bei C₁₀ ein Minimum an Staubzurückhaltung festzustellen. Danach steigt die Anschmutztendenz.

Wolle zeigt das gleiche Bild. Das Minimum liegt bei C₆, danach steigt die Anschmutztendenz.

Bei Baumwolle schließlich ist deutlich zu ersehen, daß die niederen Glieder bessere Effekte ergeben.

Somit stimmen die Messungen an allen 5 Geweben dahingehend überein, daß von den Chromkomplexen aliphatischer Monocarbonsäuren diejenigen relativ wirksamer sind, die kurze bis mittlere Kettenlänge

besitzen. Relativ deswegen, weil der Weißgradabfall für praktische Zwecke nicht genügend reduziert wurde, also nur die relativ kleinen Effekte, bezogen auf den Blindwert, untersucht wurden. Auf jeden Fall bringt eine Verlängerung der Kette über C_{10} hinaus keine Verbesserung sondern eine Verschlechterung.

Tabelle 16

Weißgradabfall der angeschmutzten gegenüber den präparierten Geweben in Abhängigkeit von der Kettenlänge der im Chromkomplex verwendeten ungesättigten Carbonsäuren

Säure im Chromkomplex	Kettenlänge	Weißgradabfall bei				
		Lanon	Dederon	Wolerylon	Wolle	Baumwolle
Acrylsäure	3	30,8	20,9	20,0	32,1	15,3
Crotonsäure	4	30,0	23,0	21,0	24,9	16,6
Ölsäure	18	25,8	18,4	16,7	22,5	14,3
Ricinolsäure	18	29,8	22,1	20,0	25,8	15,7

Im Gegensatz zu den bei den Chromkomplexen mit aliphatischen Monocarbonsäuren gemachten Erfahrungen ist bei den ungesättigten Carbonsäuren eine fallende Tendenz im Anstaubverhalten festzustellen.

Tabelle 17

Weißgradabfall der angeschmutzten gegenüber den präparierten Geweben in Abhängigkeit von der Zahl perfluorierter Gruppen im Säurerest des Chromkomplexes

Säure im Chromkomplex	Weißgradabfall bei				
	Lanon	Dederon	Wolerylon	Wolle	Baumwolle
Perfluorbuttersäure	25,6	17,3	6,0	23,9	8,2
Perfluorvaleriansäure	20,9	13,5	8,7	18,6	6,6
Perfluoroctansäure	26,3	13,6	8,3	17,7	6,9

Auch beim Anstaubtest bewirkt eine Fluorsubstitution eine wesentliche Verbesserung des Effektes, so daß — besonders bei Wolerylon und Baumwolle der Weißgradabfall nur noch 6 Einheiten beträgt, ein Wert, der für praktische Belange schon diskutabel ist. Die anderen Gewebe verhalten sich nicht so gut.

Man kann also im Prinzip fleckabweisend und anstaubmindernd ausrüsten. Allerdings scheinen es die kurzen Ketten zu sein, die weniger Staub zurückhalten. Das könnte man so zu erklären versuchen, daß mit wachsender Liquophobie des Gewebes auch die statische Aufladung größer wird. Diese beiden diametralen Wirkungen der kurzen und langen

Ketten im Chromkomplex von WERNER-Typus werden also sorgfältig ausgewogen werden müssen, wenn eine Ausrüstung schmutzabweisend im Sinne fleckabweisend und anstaubmindernd sein soll.

Zusammenfassung

1. Es wurden die schmutzabweisenden Eigenschaften der Faserpräparationen aus Chromkomplexen vom WERNER-Typus in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau untersucht.

2. Zur Prüfung der schmutzabweisenden Wirkung von Faserpräparationen wurden bei der Naßanschmutzung die „untere kritische Grenzflächenspannung“ und bei der Trockenanschmutzung ein modifizierter Tumbler-Test verwendet.

3. Die Prüfung der Faserpräparationen aus Chromkomplexen vom WERNER-Typus erfolgte auf Geweben aus Baumwolle, Wolle, Polyester, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern.

*Dresden, Institut für Textilchemie, Technische Hochschule Dresden,
Karl-Marx-Stadt, VEB Fettchemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1961.