

Die Herstellungskosten werden vorwiegend durch die umständlichen Anreicherungsverfahren bedingt, die sich in den sonstigen Gang des Betriebes nicht einfügen lassen. Hinzu kommt die lange Dauer des Oxydationsprozesses, deren Abkürzung noch nicht gelungen ist und auch wahrscheinlich nicht gelingen wird, sowie die Notwendigkeit, Tausende von Tonnen vielfach zu bewegen. Die Auslaugung, Konzentration, Fällung und Reinigung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Immerhin ist es gelungen, nach anfänglich phantastischen Kosten, soweit sich diese überhaupt ermitteln ließen, bei einer monatlichen Produktion von 2–3 kg bis auf etwa 10 RM. an reinen Betriebskosten für 1 g Kaliumpererrhenat herunterzukommen. Ich halte es jedoch für möglich, die Selbstkosten bis auf den Platinpreis, vielleicht noch etwas darunter, zu senken, wenn das Werk in die Lage kommen sollte, in einer neuen, endgültigen Anlage das erwähnte

Quantum von 120 kg herzustellen und abzusetzen. Die Fabrik gibt das Kaliumpererrhenat zu 12 RM. je g ab und gewährt den Laboratorien der deutschen Hochschulen hohe Vergünstigungen, um die weitere Untersuchung des Metalles und seiner Verbindungen nach Möglichkeit zu fördern. Ich hoffe, daß es gelingen wird, das interessante Element, welches sich durch einen außerordentlich hohen Schmelzpunkt auszeichnet, industrieller Verwertung zuzuführen.

Die Arbeiten, über welche vorstehend berichtet worden ist, wurden in der zweiten Hälfte des Jahres 1929 und im ersten Quartal 1930 im Laboratorium und in der Fabrik der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall ausgeführt; ich nehme Gelegenheit, den Herren Dr. Goldacker und Dr. Dönhardt in Leopoldshall für ihre wertvolle Mitarbeit, vornehmlich auf fabrikatorischem Gebiete, bestens zu danken.

[A. 63.]

## Fortschritte in der Technologie der Kunstseide.

Von Dr.-Ing. E. SMOLLA, Berlin-Zehlendorf.

(Eingeg. 3. Mai 1930.)

### Einleitung.

Die Herstellung künstlicher Textilfasern erfolgt heute ausschließlich aus Cellulose. Die Verarbeitung von Celluloseäthern zu Textilfasern ist bisher über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen. Verfahren, die als Rohmaterial andere Stoffe wie Gelatine, Casein, Chitin usw. verwenden, haben keine praktische Bedeutung erlangt. Von den vier zur Zeit ausschließlich angewandten Verfahren, Viscose-, Kupfer-, Acetat- und Nitroverfahren, hat wirtschaftlich das Viscoseverfahren die weitaus größte Bedeutung. Folgende Tabelle gibt an, wie die einzelnen Verfahren an der Weltproduktion 1929 beteiligt sind<sup>1)</sup>.

	t	%
Viscoseseide . . . . .	166 300	84,0
Acetatseide . . . . .	14 800	7,5
Kupferseide . . . . .	12 900	6,5
Nitroseide . . . . .	4 000	2,0
Summe	198 000	100,0

Die Fortschritte in der Kunstseideindustrie betreffen in erster Linie die Verbesserung des Fertigproduktes und die Herstellung von Spezialprodukten und in zweiter Linie die Verbilligung der Herstellungsmethoden. Die Maßnahmen zur Verbilligung beruhen zumeist auf der Einschränkung der in der Kunstseidenfabrikation noch in großem Umfange erforderlichen Handarbeit

### Viscoseverfahren.

#### Cellulose.

Als Ausgangsmaterial wird in der Viscoseseideindustrie fast ausschließlich Sulfitzellstoff benutzt. Nur in geringem Umfange werden neuerdings anscheinend besonders in Amerika dem Sulfitzellstoff Linters beige-mischt, die dem Faden größere Weichheit und höhere Festigkeit verleihen sollen. Leider ist es bis heute noch nicht möglich, an Analysendaten allein die Eignung eines Zellstoffes für die Viscosekunstseide zu erkennen. Ein zuverlässiges Bild liefert immer erst die Verarbeitung zu Viscoseseide. Während man noch vor einigen Jahren einen besonders hohen Gehalt der Cellulose an Alphacellulose für besonders günstig hielt, steht man heute auf dem Standpunkt, daß diese Zellstoffe mit Rücksicht auf den hohen Preis keine Vorteile bieten, und verarbeitet

zumeist Cellulosen mit einem Gehalt von 86–90% Alphacellulose. Neben geringem Harz- und Aschengehalt wird besonders auf eine niedrige Kupferzahl und ein gutes Quellungsvermögen in 18%iger Natronlauge Wert gelegt. Die wichtigste Forderung des Kunstseidenherstellers an den Zellstofffabrikanten, die gar nicht genug betont werden kann, ist die der vollkommensten Gleichmäßigkeit des Zellstoffs, auch in bezug auf seine Viscosität.

Der Zellstoff wird der Viscosefabrik in Pappenform angeliefert und zum Teil vor der Verarbeitung einem Trocknungsprozeß unterworfen, der dazu dient, den schwankenden Feuchtigkeitsgehalt auszugleichen. Hierbei wird jedoch die Cellulose zweckmäßig nicht unter einen Feuchtigkeitsgehalt von 5–6% getrocknet, da sonst die Quellfähigkeit leidet.

### Herstellung der Alkalicellulose.

Die Zellstoffpappen werden in Wannen in 17- bis 18%iger Natronlauge mercerisiert und dann mit Hilfe hydraulischer Pressen bis auf das Dreifache ihres Gewichtes abgepreßt. Neuerdings verwendet man meist an Stelle der früher üblichen gewöhnlichen hydraulischen Pressen sogenannte Tauchpressen, in denen das Tauchen und Abpressen in einem Arbeitsgang vorgenommen wird. Die Entleerung erfolgt entweder durch Herausheben des Tauchkorbes oder durch eine Bodenklappe nach unten. Die Tauchpresse erspart gegenüber dem alten Verfahren einige Arbeitskräfte, vor allem wird die Gefahr, daß die mit dem Tauchprozeß beschäftigten Arbeiter sich Laugenverätzungen zuziehen, erheblich herabgesetzt.

Die abgepreßte Alkalicellulose wird in Zerkleinerern zerkleinert und bleibt dann in der Vorreife bei genau einzuhaltender Temperatur, die im allgemeinen zwischen 18 und 25° liegt, für eine genau nach Stunden festgelegte Zeit — meist 48 bis 96 Stunden — sich selbst überlassen. Von der Zeit und Temperatur der Vorreife hängt die Viscosität der Viscose ab. Da bereits geringe Temperaturänderungen deutliche Viscositätsschwankungen hervorrufen, reguliert man in modernen Fabriken die Temperatur in den Vorreiferäumen automatisch. Bei der Vorreife tritt eine Oxydation ein, über deren Bedeutung und Umfang indessen noch keine völlige Klarheit herrscht<sup>2)</sup>. Man hat sowohl versucht, die Vorreife durch Oxydation der Alkali-

<sup>1)</sup> Dr. H. Stadlinger, Das Kunstseidetaschenbuch 1930, S. 301.

<sup>2)</sup> Melliands Textilber. 1929, 787.

cellulose zu ersetzen<sup>3)</sup>), wie sie durch Ausschaltung des Luftsauerstoffs zu beeinflussen<sup>4)</sup>), indessen dürften diese Verfahren für die Praxis noch keine Bedeutung haben. Wahrscheinlich ist Oxydation bereits in einem verhältnismäßig geringen Umfang schädlich.

Die aus der getauchten Cellulose abgepreßte Natronlauge ist durch Hemicellulose verunreinigt und kann deshalb nicht mehr für den Mercerisationsprozeß benutzt, sondern muß als Abfallauge zu einem sehr geringen Preis abgestoßen werden. Man hat daher frühzeitig versucht, die Abfallauge von der Hemicellulose zu befreien. Die Firma „La Soie Artificielle de Tubize“ schlug im Jahre 1912<sup>5)</sup> vor, die Lauge von der Hemicellulose durch Behandlung mit Schwermetallsalzen, insbesondere Kupferverbindungen, zu befreien. Das Verfahren hat jedoch, anscheinend, weil es nicht gelang, die Lauge von Kupferverbindungen ganz frei zu erhalten, keinen allgemeinen Eingang in die Praxis erlangt. Auch ein später vorgeschlagenes Verfahren, die unreine Lauge einzudampfen und die organische Substanz zu verbrennen, hat sich nicht bewährt. Im Jahre 1914 fand K ü t t n e r<sup>6)</sup>, daß man die Natronlauge von den kolloidgelösten Stoffen dadurch befreien kann, daß man sie einem Dialysierprozeß gegen Wasser oder verdünnte Lauge unterwirft. Dieses Verfahren ist von C e r i n i<sup>7)</sup> weiter ausgearbeitet worden und soll eine Rückgewinnung von 90—95% des in der Abfallauge befindlichen Natriumhydroxydes ermöglichen. Es bleibt abzuwarten, ob sich dieses Verfahren in der Praxis durchsetzen wird. Ein anderer Weg zur Ersparnis von Ätznatron besteht darin, daß die Cellulose stufenweise zunächst mit einer Lauge, die viel Hemicellulose enthält, und dann mit immer reineren Laugen behandelt wird<sup>8)</sup>.

#### Sulfidierung.

Die vorgereifte Alkalicellulose wird in langsam rotierenden runden oder kantigen Trommeln mit Schwefelkohlenstoff zu Xanthogenat umgesetzt und anschließend das rötlich-braune Xanthogenat in Mischern zu Viscose gelöst. Zweckmäßig wird der Auflösungsprozeß durch Zerreiber (Fa. Neidig), die mit durchlochenden Metallscheiben nach Art eines Fleischwolfes arbeiten, unterstützt, damit die leicht auftretenden Knollen zerteilt werden. Eine Neuerung stellen die Vakuum-Xanthogenknetter der Fa. Werner & Pfleiderer dar, in denen in verhältnismäßig kurzer Zeit die Sulfidierung sowie das Lösen des Xanthogenats und das Mischen der Viscose durchgeführt wird. Besondere Maßnahmen bei der Sulfidierung schlägt L i l i e n f e l d in seinen Patenten vor (vgl. Abschnitt über Lilienfeldseide). Die fertig aufgelöste Viscose enthält noch einige Verunreinigungen, insbesondere ungelöst gebliebene Zellstoffasern, und muß deshalb noch mehrmals filtriert werden. Eine exakte Filtration ist äußerst wichtig, weil die geringsten Verunreinigungen die sehr feinen Spinnöffnungen der Düsen verstopfen. Gleichfalls beim Spinnprozeß störend sind die in der Viscose vom Lösen und Mischen noch vorhandenen Luftbläschen, die in der zähflüssigen Masse von selbst nur sehr schwer aufsteigen. Sie werden deshalb mit Hilfe von Vakuum aus der Viscose entfernt. Während die Viscose filtriert und entlüftet wird, macht sie gleichzeitig den sogenannten Nachreifeprozess durch. Die Bedeutung

der Nachreife liegt darin, daß die spinntechnischen Eigenschaften der Viscose sich verändern, insbesondere ihre Neigung zu koagulieren sich ständig vergrößert, bis sie nach einigen Tagen von selbst erstarrt. Die Geschwindigkeit des Nachreifeprozesses ist von der Temperatur abhängig. In der Praxis gilt es den für das Spinnen günstigsten Reifegrad zu erfassen. Man bestimmt die Reife im allgemeinen nach H o t t e n r o t h mit Hilfe einer Ammoniumchloridlösung. Vielfach übliche Nachreifebefriedigungen sind eine Nachreifezeit von etwa 90 Stunden bei 12—15°. Nach einem besonderen Verfahren<sup>9)</sup> wird eine völlig ungereifte Viscose, deren Alkalicellulose auch keinen Reifeprozess durchgemacht hat, versponnen. Man bedient sich hierbei nichtmetallischer Düsen (Porzellan oder Glas), von denen die ungereifte Viscose leichter als von Metaldüsen abgelöst werden kann. Eine besondere Bedeutung hat dieses Verfahren beim Spinnen von Kunstseide mit feinem Einzeltiter.

#### Spinnprozeß.

Die Viscose wird durch Düsen in ein Spinnbad gespritzt. Sie erhält durch das Ausspritzen Fädchenform und erstarrt darin durch die Einwirkung des Spinnbades. Der aus der Spinnöffnung austretende Viscosefaden wird zunächst an der Oberfläche koaguliert und zersetzt. Es bildet sich ein Schlauch aus Cellulose, während im Innern unzersetzte koagulierte Viscose und im Kern auch noch flüssige Viscose vorhanden ist. Dieser Schlauch bildet eine semipermeable Wand, durch die das Spinnbad auf den Faden eine von Konzentration und Zusammensetzung des Bades abhängige osmotische Wirkung ausübt. Der Faden schrumpft infolge des Wasserentzuges, und der Schlauch bildet in der Längsrichtung verlaufende Falten, die im Querschnitt des fertigen Fadens deutlich erkennbar sind. Die Formen dieser Querschnitte werden schon durch geringe Änderungen des Verfahrens weitgehend beeinflusst und sind so charakteristisch, daß auf Grund des Querschnitts die Provenienz einer Viscoseseide festgestellt werden kann.

Über die Theorie des Spinnprozesses gibt K ä m p f<sup>10)</sup> eine sehr anschauliche Darstellung. Die in der Viscose enthaltenen Micellen erhalten auf Grund ihrer länglichen Form durch die Strömung in den Spinn-capillaren und durch die Haut, die sich an der Oberfläche des Fadens gebildet hat, einen Richtungseffekt. Reißkraft und Dehnung des Fadens sind von der Stellung der Micellen zueinander abhängig. Die stärkere Gleichrichtung erzeugt eine höhere Reißkraft, während weniger geordnete Micellen eine höhere Dehnung bedingen.

Die in der Viscosekunstseidenindustrie verwandten Spinnbäder weisen fast sämtlich als Hauptbestandteile Schwefelsäure und Natriumsulfat auf, denen vielfach noch weitere Substanzen zugesetzt sind. Sie gehen also auf die M ü l l e r p a t e n t e zurück, von denen das erste aus dem Jahre 1905 stammt<sup>11)</sup>. Es schützte ein Spinnbad aus Schwefelsäure, in dem ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, gelöst ist. Das zweite Müllerpatent ergänzt das erste dahingehend, daß die Schwefelsäure zur Hälfte gebunden und darüber hinaus noch neutrales Sulfat vorhanden ist<sup>12)</sup>. Dieses ist z. Zt. noch in Kraft und besitzt eine sehr große praktische Bedeutung. Vor den Müllerpatenten hat man meist Ammoniumsalzlösungen als Spinnbad benutzt. Diese Bäder haben den Vorteil, daß direkt ein glänzender

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Brit. Pat. 250 617.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. D. R. P. 252 179. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 25, 2382 [1912].

<sup>5)</sup> Ebenda.

<sup>6)</sup> D. R. P. 287 092. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 28, 521 [1915].

<sup>7)</sup> Ital. Pat. 254 816.

<sup>8)</sup> D. R. P. 413 511, 476 255.

<sup>9)</sup> D. R. P. 452 697.

<sup>10)</sup> Kunstseide 1927, 363, 409.

<sup>11)</sup> D. R. P. 187 947. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 21, 272 [1908].

<sup>12)</sup> D. R. P. 287 955. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 28, 565 [1915].

Faden erzeugt wird, während bei Verwendung der Säure enthaltenden Spinnbäder die Kunstseide durch den im Faden ausgeschiedenen Schwefel zunächst stumpf und gelblich-weiß ausfällt und erst durch einen besonderen Entschweflungsprozeß in die glänzende Form übergeführt wird<sup>13)</sup>.

Die Patentliteratur über Spinnbäder ist überaus mannigfaltig. Es sind fast sämtliche erdenklichen Mittel als Zusätze vorgeschlagen worden, und immer weiter werden Kombinationen angemeldet, die einen besonders günstigen Effekt haben sollen. In großem Umfang finden organische Substanzen, insbesondere Zucker und zuckerähnliche Stoffe, als Zusätze Verwendung. Von Metallsalzen werden besonders Zink- und Magnesiumsulfat als Zusatz verwandt. K. Leuchs fand, daß Salze mit drei- und höherwertigen Kationen eine besonders starke fällende Wirkung haben. Das von ihm empfohlene Spinnbad, das Aluminiumsulfat enthält, hat praktische Bedeutung erlangt<sup>14)</sup>. Nach Angaben der I. G. Farbenindustrie A.-G. ist ein Spinnbad mit dreiwertigen Metallsalzen, z. B. Aluminiumsulfat, von besonderem Einfluß, wenn der Faden während oder kurz nach der Koagulation einer Streckung unterworfen wird. Es gelingt so, Fäden zu erzeugen, die eine hohe Reißkraft und gleichzeitig eine hohe Dehnung, beispielsweise eine Reißkraft von 2,6 g/den bei 14% Dehnung, haben<sup>15)</sup>. Eine sehr große Anzahl von Patenten, in der Hauptsache die sogenannten Bronnertpatente, befassen sich mit Spinnbädern für die Herstellung feinfädiger Seide<sup>16)</sup>. Einige Patente schlagen Bäder für die Verarbeitung ungereifter Viscose vor<sup>17)</sup>. Beim Spulenspinnverfahren wird der Faden vielfach noch der Einwirkung eines zweiten Spinnbades ausgesetzt, indem man die Spulen während des Aufwickelprozesses in ein Oberbad, das zumeist aus verdünnter Schwefelsäure besteht, eintauchen läßt. Das Oberbad beendet die Zersetzung des Fadens und wäscht die Hauptmenge des Natriumsulfats aus der Seide aus, wodurch das Auskristallisieren auf der Spule verhindert wird. Die Entfernung des Natriumsulfats soll auch für die Wäsche insofern wichtig sein, als Spulen, die mit hohem Natriumsulfatgehalt ins Wasser kommen, besonders stark quellen und dem Eindringen des Waschwassers großen Widerstand entgegensetzen<sup>18)</sup>. Durch den Spinnprozeß reichert sich im Spinnbad Natriumsulfat an, das durch Neutralisation der Schwefelsäure mit der Natronlauge der Viscose entsteht, und es wird durch den hohen Wassergehalt stark verdünnt. Früher begnügte man sich damit, das Bad durch Zusatz von Schwefelsäure zu regenerieren und ließ den überschüssigen Teil des Spinnbades weglaufen. In modernen Fabriken wird eine wesentliche Ersparnis dadurch erzielt, daß der Überschuß an Glaubersalz durch Kristallisation entfernt und das Spinnbad in Verdampfern konzentriert wird.

Nach der Art der Aufwicklung des Fadens an der Spinnmaschine unterscheidet man drei Systeme, das Spulen- oder Bobinensystem, das Topf- oder Zentrifugensystem und das Haspelsystem. Während das Haspelsystem heute nur noch für Stapelfaser und Roßhaar benutzt wird, stehen sich Spulen- und Topfsystem etwa gleichwertig gegenüber. Das ältere Spulensystem hat den Vorteil, daß die Spinnmaschinen erheblich billiger sind und weniger Platz einnehmen; außerdem können mit den

Spulenmaschinen auch die feinsten Titer gesponnen werden, deren Herstellung mit den Topfmaschinen erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Der grundlegende Vorteil der Topfmaschinen ist der, daß der Faden an der Spinnmaschine direkt verzwirnt wird, während beim Spulungsverfahren hierfür besondere Zwirnmaschinen erforderlich sind, so daß also beim Topfverfahren ein Arbeitsgang erspart wird. Demgegenüber sind als wesentlicher Nachteil der Topfmaschine der höhere Anschaffungspreis und die erheblich höheren Instandhaltungskosten zu betonen.

Abb. 1 zeigt eine Spinnstelle einer Spulenspinnmaschine im Schnitt. Je nach der Länge hat eine Spinnmaschine 50 bis 100 oder mehr solcher Spinnstellen. Die Viscose wird durch eine Kolben- oder Zahnradschleuse a, die weniger die Aufgabe eines Förderorgans als die einer Zuteilvorrichtung hat, durch eine Filterkerze b, die die letzten Verunreinigungen aus der Viscose entfernt, und durch das Düsenrohr c der Düse d zugeführt. Der von der Düse aufsteigende Faden e passiert zunächst das Fällbad f und wird dann auf die Spule g aufgewickelt. Der Fadenführer h geht vor der Spule hin und her und verteilt so die auflaufende Fadenmasse gleichmäßig auf die Spule, die auf dem rotierenden Spulenhalter i sitzt.

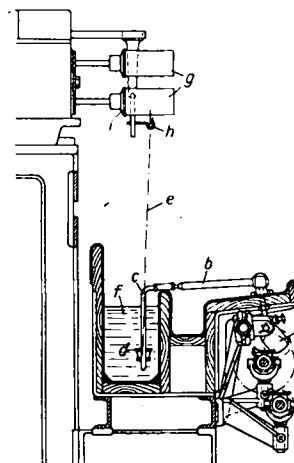


Abb. 1.

Die Düsen haben die Form eines kleinen Hütchens und besitzen eine von der Fädchenzahl des zu erzeugenden Gesamtfadens bestimmte Anzahl von Spinnöffnungen. Sie müssen aus einem Material bestehen, das weder vom Alkali der Viscose noch von der Schwefelsäure des Spinnbades angegriffen wird. Meist verwendet man hierfür Goldplatin- oder Goldpalladiumlegierungen, jedoch werden auch in einigen Fällen Glas- und Porzellandüsen benutzt. Von besonderer Bedeutung ist die peinlich exakte Ausführung der Bohrungen. Von ihrer Beschaffenheit hängt es zu einem guten Teil ab, ob der Spinnprozeß glatt vonstatten geht oder ob Störungen auftreten, Einzelfädchen immer wieder abreißen und Knötchen sich bilden, so daß der fertige Faden nur als Ausschußware verwertbar ist. Die stetig fortschreitende Verfeinerung des Einzeltiters in der Viscoseidenindustrie wäre nicht möglich gewesen, wenn es nicht gelungen wäre, die Düsen in immer präziserer Ausführung herzustellen.

Wie bereits angedeutet, sind die Spannungsverhältnisse, denen der Faden während des Spinnens unterworfen ist, von großem Einfluß. Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang der Fadenführer, der den Faden je nach der Knickung, die er ihm erteilt, bremst. Je stärker die Spannung, desto höher ist die Reißkraft und um so geringer die Dehnung. Auch das Anfänger- vermögen wird durch die Spannung stark beeinflusst<sup>19)</sup>. Um möglichst gleichmäßige Kunstseide zu erzeugen, hat man einen federnden Fadenführer vorgeschlagen<sup>20)</sup>. Dem gleichen Zweck sollen verschiedene Fadenführer dienen, die je nach ihrer Form den Faden mehr oder weniger stark spannen<sup>21)</sup>. Um die Fadenspannung unabhängig vom Fadenführer zu erhöhen,

<sup>13)</sup> Engl. Pat. 17 503/1902; Franz. Pat. 323 474.

<sup>14)</sup> D. R. P. 461 749.

<sup>15)</sup> Franz. Pat. 669 809 (29 b, 3, J 34 693).

<sup>16)</sup> Hottenroth, Die Kunstseide 1930, 317.

<sup>17)</sup> D. R. P. 480 478, 458 910, 486 096, 436 151, 433 062.

<sup>18)</sup> Faust 1928, S. 149.

<sup>19)</sup> Kunstseide 1927, 219, 263; Mellands Textilber. 1929, 611.

<sup>20)</sup> D. R. G. M. 994 386.

<sup>21)</sup> D. R. G. M. 995 328, 995 329, 995 331, 1 003 970.

benutzt man besondere Bremsen<sup>22)</sup>, die eventuell verstellbar sind<sup>23)</sup>. Es sind jedoch auch Fadenführer bekannt, die ihren ursprünglichen Zweck, nämlich den auf die Spule auflaufenden Faden hin und her zu bewegen, erfüllen, ohne den Faden zu knicken, also ohne ihm eine Spannung zu erteilen<sup>24)</sup>. Das Wesentliche bei all diesen Bremsen und Fadenführern ist, daß sie an allen Spinnstellen genau die gleiche Wirkung ausüben. — Für die Spulenhalter sind zahlreiche Ausführungen in Patenten beschrieben, die jedoch zum großen Teil für den praktischen Betrieb zu kompliziert sind. Ein Spulenhalter soll möglichst einfach sein; die Spule muß durch einen einfachen Handgriff aufgesteckt und abgenommen werden können und trotzdem auf dem Halter vollkommen fest sitzen. Spinnspulen werden heute fast ausschließlich aus Aluminium hergestellt und meist mit einem Lacküberzug verwendet. Sie sind mit Rücksicht auf die Wäsche perforiert.

Es sind auch Spulen mit veränderlichem Durchmesser vorgeschlagen worden, um die Seide spannen und entspannen zu können. Indes sind derartige Spulen für den praktischen Betrieb zu kompliziert<sup>25)</sup>. Sehr interessant, aber gleichfalls in der Praxis kaum durchführbar ist ein Vorschlag, die Spule mit einer wasserunlöslichen Schicht zu versehen, die während des Waschens weggelöst wird und dadurch dem Faden Raum zum Schrumpfen gibt<sup>26)</sup>. Da durch die Verfeinerung des Titters, die die letzten Jahre mit sich brachten, die Leistungen der Spinnmaschinen immer mehr zurückgingen, versuchte man durch Einbau weiterer Spinnstellen in die vorhandenen Spinnmaschinen den Ausfall auszugleichen. In diesem Zusammenhang sind mehrere Patente genommen worden, die sich mit der Befestigung von zwei oder mehr Spulen auf einem Spulenhalter befassen<sup>27)</sup>. Bei den Spulenspinnmaschinen treten bei konstanter Drehzahl durch den wachsenden Umfang der Spulen Titterschwankungen auf. Um diese zu vermeiden, sorgt man mit Hilfe von Konoidengetrieben dafür, daß die Spulendrehzahl dem Dickenwachstum der Spule entsprechend abnimmt. Um das Auswechseln der vollen Spulen gegen die leeren zu erleichtern, hat man für jede Düse zwei Spulen vorgesehen. Die zweiten Spulen werden in Umdrehung versetzt, wenn die ersten vollgesponnen sind, und dann die Fäden durch den Spinner auf die neuen Spulen umgelegt. Neuerdings hat man auch Maschinen konstruiert, bei denen das Umlegen der Fäden vollkommen automatisch erfolgt.

Das Topfspinnverfahren unterscheidet sich vom Spulenspinnverfahren durch die Art der Aufwicklung des Fadens. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich, ist der Weg der Viscose durch Pumpe a, Filterkerze b, Düsenrohr c zur Düse d genau der gleiche wie beim Spulenspinnverfahren. Der im Fällbad erhärtete Faden e wird von der Düse durch eine rotierende Glasglocke f abgezogen. Von dieser fällt er in den schnell rotierenden Spinntopf g, wird durch die Zentrifugalkraft an die Wandung des Topfes geschleudert und in Form eines Kuchens aufgewickelt, indem der trichterartige Fadenführer h im Spinntopf auf und ab geht und so für die gleichmäßige Verteilung der Fäden sorgt. Durch die schnelle Rotation des Spinntopfes, die bis zu 10 000 und mehr Touren pro Minute beträgt, wird der Faden gezwirnt.

Die Anzahl der Drehungen pro laufendes Meter ist abhängig von der Spinnengeschwindigkeit und Tourenzahl des Topfes. Der Antrieb der Spinntöpfe wurde früher durch Wasserturbinen oder durch Schraubenräder vorgenommen; heute werden hierfür allgemein Elektromotore verwendet. Man ist bemüht, die Tourenzahl des Topfes weitgehend zu erhöhen, um auch bei höheren Spinnengeschwindigkeiten die erforderliche Zwirnung geben zu können. Hierfür ist es wichtig, daß die Töpfe außen glatt sind und absolut keine Exzentrizität aufweisen. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch die Lagerung des Motors und der Spinntopfspindel<sup>28)</sup>.

Das Problem, den Faden während des Spinnprozesses zu verzwirnen, ist auch auf andere Weise als nach dem Zentrifugenverfahren zu lösen versucht worden. An erster Stelle steht hier die Drehdüse. Man versetzt eine im Spinnbad befindliche Düse in Drehung und läßt den durch die Rotation der Düse verzwirnten Faden auf eine Spule oder eine Haspel auflaufen. Die ältesten derartigen Vorschläge stammen aus dem Jahre 1897<sup>29)</sup>. Die Schwierigkeiten bei der Drehdüse liegen erstens in der Abdichtung der Viscose und zweitens in den Wirbeln, die durch die Rotation der Düse im Spinnbad entstehen. Die letztere Schwierigkeit sucht Linkmeyer<sup>30)</sup> dadurch zu vermeiden, daß er das Fällbad in einem der Spindel aufgesetzten Behälter mitrotieren läßt<sup>31)</sup>. In neuester Zeit ist der Gedanke der Drehdüse wieder von verschiedenen Seiten aufgenommen worden. Siemens-Schuckert erkannten, daß bei den bisherigen Konstruktionen der Zwirnpunkt so nahe an der Düse liegt, daß der an dieser Stelle noch äußerst empfindliche Faden abgesichert wird, und konstruierten eine Vorrichtung, bei der der Faden zunächst in geringem Maße einen falschen Draht erhält, so daß der Zwirnpunkt mit Sicherheit in einiger Entfernung von der Düse bleibt<sup>32)</sup>. Haubold hat sich eine Drehdüse schützen lassen, bei der die durch einen Elektromotor angetriebene Spindel am unteren

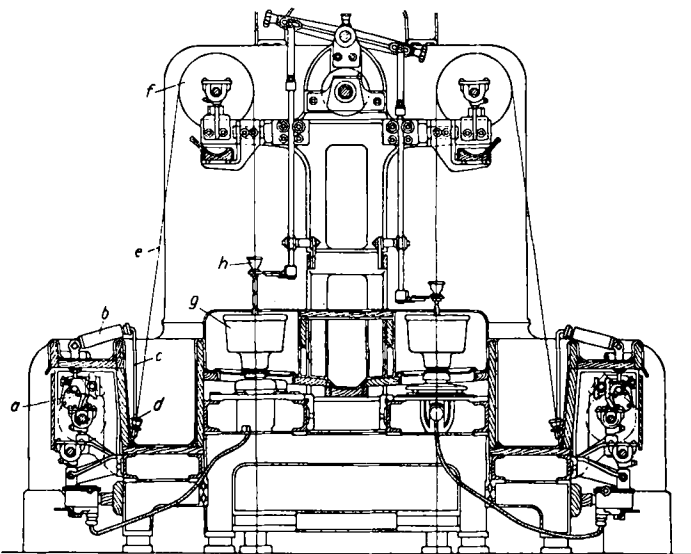


Abb. 2.

Ende die Düse trägt<sup>33)</sup>. Es wird also von oben nach unten gesponnen. Das hängend angeordnete Fällbad befindet sich in einem gleichfalls an der Spindel befestigten Behälter und rotiert also mit. In bezug auf die Ab-

<sup>22)</sup> D. R. G. M. 1 042 494.<sup>23)</sup> D. R. G. M. 1 042 887.<sup>24)</sup> Vgl. D. R. G. M. 970 459.<sup>25)</sup> Z. B. D. R. P. 461 455, 466 896. Vgl. Chem. Fabrik 2, 176 [1929]. Vgl. auch D. R. P. 490 509.<sup>26)</sup> D. R. P. 464 016.<sup>27)</sup> D. R. P. 489 583. Vgl. Chem. Fabrik 3, 185 [1930]. D. R. P. 463 085, 449 170, J 34 292.<sup>28)</sup> Vgl. D. R. P. 456 616, Mellin's Textilber. 1928, 187, 455, 543, 631.<sup>29)</sup> D. R. P. 96 208, 101 844, 148 038.<sup>30)</sup> D. R. P. 249 002.<sup>31)</sup> Vgl. auch Franz. Pat. 431 681.<sup>32)</sup> D. R. P. 466 384. Vgl. Chem. Fabrik 1, 660 [1928].<sup>33)</sup> D. R. P. 469 345. Vgl. Chem. Fabrik 2, 19 [1929].

dichtung der Viscoseleitung hat die Fa. Nuera Art-Silk Company eine interessante Neuerung vorgeschlagen<sup>34)</sup>. Der Druck der Viscose kann in der Druckleitung der Pumpe, also in der Leitung zwischen Pumpe und Düse, besonders wenn die Düse zum Teil verstopft ist, sehr anwachsen. Bei den bisherigen Konstruktionen lag die Abdichtung gerade in diesem Teil der Leitung und bereitete bei den hohen Drehzahlen große Schwierigkeiten. Nach dem neuen Vorschlag wird die Spinn-düse mit der Pumpe fest verbunden, so daß die Pumpe mitrotiert und die Abdichtung der Viscoseleitung bei der Einführung der Viscose in die Spindel keinem erhöhten Druck ausgesetzt ist. Daß bisher keine dieser Konstruktionen für die Praxis eine Bedeutung erlangt hat, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei einer Spinn-geschwindigkeit von 45 m/min, um eine Zwirnung von nur 100 Drehungen pro Meter zu erzeugen, bereits eine Tourenzahl von 4500 pro Minute erforderlich ist.

Die weiteren Versuche, den Faden an der Spinnmaschine zu verzwirnen, beruhen darauf, daß das Aufwickelorgan in ähnlicher Weise wie in der Textilindustrie verwendete Zwirnvorrichtungen ausgestaltet wird<sup>35)</sup>. Für alle Naßspinnverfahren sind diese Vorrichtungen ungeeignet, da der in diesem Falle noch weiche Faden hierbei zu starken Beanspruchungen ausgesetzt ist. Vielleicht erlangen derartige Zwirnvorrichtungen für das Trockenspinnverfahren Bedeutung.

#### Waschen.

Die von der Spinnmaschine kommende Seide ist noch durch Salze und Säuren aus dem Spinnbad unreinigt und muß zunächst hiervon befreit werden, da die Säure bei längerer Einwirkung, insbesondere bei einer Konzentrationserhöhung durch Verdunstung des Wassers, die Seide stark schädigen würde. Je nachdem, ob es sich um Spulen- oder Topfseide handelt, gestalten sich das Auswaschen und die folgenden Arbeitsprozesse etwas verschieden.

#### Waschen auf Spulen.

Der ursprüngliche Weg für das Auswaschen der Spulenseide war die sogenannte Standwäsche. Die mit Seide bewickelten Spulen, die noch nicht perforiert waren, wurden in große Bottiche gestellt und blieben dort bis zu sieben Tagen. Die Entfernung der Säuren und Salze erfolgte lediglich durch Diffusion. Eine gewisse Verbesserung wurde durch die Verwendung perforierter Spulen erzielt, da hier die Diffusion von innen und außen erfolgte. Trotz der sehr langen Auswaschzeit und der dadurch bedingten enorm großen Spulenzahl wurde, wie aus einem im Jahre 1927 gelegentlich der Leipziger Messe gezeigten Film hervorging, dieses Verfahren, wenn auch in beschränktem Umfang, bis in die neueste Zeit angewandt. Eine weitere Verbesserung gegenüber der alten Standwäsche brachte die Traufwäsche, nach der man die Spulen auf Stäbe hängt und nach dem Gegenstromprinzip berieselt. Die Auswaschzeit wird hierdurch auf etwa 24 h abgekürzt, jedoch werden leicht die oberen Fadenlagen auf den Spulen verwirrt, wodurch die Ausbeute an Prima-Qualität vermindert wird. Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch die Einführung des Saug- oder Druckwaschverfahrens, nach dem heute viele Fabriken arbeiten, erzielt. Hier-nach wird das Waschwasser durch die Seide und die Löcher der Spinnspule hindurch, meist von außen nach innen, aber auch von innen nach außen, evtl. auch ab-

wechselnd, gedrückt, so daß die Seide in etwa 20 min von den anhaftenden Salzen und Säuren befreit wird. Für die Durchführung dieses Waschprinzips sind verschiedene Apparaturen vorgeschlagen und angewendet worden. So benutzt man beispielsweise besonders in Amerika Waschmaschinen, die aus einer langsam umlaufenden Trommel bestehen. Auf dieser Trommel, deren Inneres sich unter Vakuum befindet, werden die Spulen aufgesteckt und abgedichtet. Die Waschflüssigkeit wird durch die Spulen in das Innere der Trommel gesaugt. Nach einigen Patenten wird der Waschprozeß so eingerichtet, daß durch die Spulen abwechselnd Waschflüssigkeit und Luft gesaugt wird<sup>36)</sup>, auch ist empfohlen worden, die Seide auf Spulen mit Hilfe der Zentrifugalkraft zu waschen<sup>37)</sup>. Im Zusammenhang damit hat man auch vorgeschlagen, die Seide während des Waschprozesses zu zwirnen und zu haspeln<sup>38)</sup>. Die Druckwäsche ist besonders in Patenten der Firma Her-minghaus eingehend behandelt worden<sup>39)</sup>. Am meisten scheinen sich einfache Ausführungsformen des Saugwaschverfahrens eingeführt zu haben, nach denen die Spulen in Gefäßen zu mehreren über- oder nebeneinander an eine gemeinsame Absaugeleitung angeschlossen werden<sup>40)</sup>. In Anschluß an das Waschen werden die Spulen getrocknet, und zwar werden hierfür allgemein Kanaltrockner verwendet. Da die Kunstseide in vollkommen trockenem Zustand sehr spröde ist, werden die Spulen in unmittelbarem Anschluß an die Trocknung wieder etwas befeuchtet, um der Seide die für das Zwirnen nötige Geschmeidigkeit zu geben. Das Zwirnen wird meist auf Etagenzwirnmaschinen vorgenommen, an denen der gezwirnte Faden auf Spulen gewickelt wird. Die gezwirnte Seide wird zunächst gedämpft, um die Drehung zu fixieren, und dann in Strangform gebracht. Auf das Zwirnen und Haspeln als einer reinen Textilangelegenheit soll hier nicht näher eingegangen werden. In Strangform wird der Faden nochmals einer chemischen Behandlung unterworfen, die sich insbesondere auf das Entschwefeln, Bleichen und Weich-machen erstreckt. Während man früher allgemein diesen Prozeß von Hand nach Art des Strangfärbeprozesses vornahm, wendet man heute meist besondere Maschinen für die Nachbehandlung der Stränge an<sup>41)</sup>. In neuerer Zeit ist man mehr und mehr davon abgekommen, die Kunstseide zu bleichen, da sie in den meisten Fällen nach ihrer Weiterverarbeitung ohnehin gebleicht wird. Die Kunstseidefabriken liefern heute, um die Seide nicht unnötig anzugreifen, meist angebleichte Ware. Die fertig nachbehandelten Stränge werden in Zentrifugen abgeschleudert, getrocknet und dann nach Qualitäten sortiert.

#### Nachbehandlung auf Spulen.

Der gesamte Arbeitsprozeß der Spulenseide vom Waschen über Trocknen, Feuchten, Zwirnen, Dämpfen, Haspeln, Strangnachbehandeln, zweites Trocknen bis zum Sortieren ist recht umständlich. Es hat daher an Vorschlägen zur Vereinfachung dieses Verfahrens nicht gefehlt. Hierher gehören zunächst die Verfahren, die den

<sup>36)</sup> Z. B. D. R. P. 475 247. Vgl. Chem. Fabrik 2, 375 [1929]. Schweiz. Pat. 119 877.

<sup>37)</sup> Franz. Pat. 527 270, Brit. Pat. 225 559.

<sup>38)</sup> Z. B. D. R. P. 456 190. Vgl. Chem. Fabrik 1, 381 [1928]. Brit. Pat. 225 559.

<sup>39)</sup> D. R. P. 391 290, 471 611, 475 035.

<sup>40)</sup> Z. B. D. R. P. 420 695, Schweiz. Pat. 115 282, 117 541. Brit. Pat. 239 482.

<sup>41)</sup> D. R. P. 469 004. Vgl. Chem. Fabrik 2, 18 [1929]. D. R. P. 489 584, 494 535, Brit. Pat. 284 684, 284 984; D. R. P. 498 410, B. 108 243.

<sup>34)</sup> D. R. P. 473 935. Vgl. Chem. Fabrik 2, 291 [1929].

<sup>35)</sup> D. R. P. 441 014, 480 348. Vgl. Chem. Fabrik 2, 394 [1929].

Faden während des Zwirns und Haspeln nicht nur waschen, sondern auch weiteren Nachbehandlungsoperationen unterwerfen wollen<sup>42)</sup>). Es wurde ferner vorgeschlagen, nach dem Saugwaschprinzip nicht nur das Waschen, sondern mehrere Nachbehandlungsoperationen auf der Spule vorzunehmen<sup>43)</sup>). Allein das Entschwefelungsbad, für das im allgemeinen Natriumsulfid verwendet wird, verursacht wegen der starken Quellung der Seide für die Behandlung auf der Spule große Schwierigkeiten. Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang der Vorschlag, für das Entschwefeln nicht wässrige Lösungen, sondern organische Mittel, die evtl. in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, zu verwenden, so daß das Quellen der Seide vermieden wird<sup>44)</sup>), jedoch dürfte die praktische Anwendung an den Kosten scheitern. — Großes Aufsehen erregte vor einiger Zeit das Brandwood-Verfahren, durch das nach Angaben in der Fachpresse sehr große Vereinfachungen zu erzielen sein sollten. Aus der Patentliteratur<sup>45)</sup> ist zu entnehmen, daß es sich um folgendes handelt: Die Seide wird an den Spinnmaschinen auf verhältnismäßig große Spulen aus Stäben mit Scheiben gewickelt und auf diesen Spulen nachbehandelt. Abgesehen davon, daß nicht angegeben ist, in welcher Weise die Entschwefelung vorgenommen werden soll, erfordert das Verfahren außer der Spezialapparatur für die Nachbehandlung besondere Spinnmaschinen. Wie weit sich die Spinnspulen mit Scheiben bewähren werden, bleibt abzuwarten; immerhin kann schon im voraus gesagt werden, daß das Arbeiten mit Scheibenspulen schon für den Transport und die Instandhaltung der Spulen sehr lästig ist. — Eine wesentliche Vereinfachung des Spulenvorgangs bringt das von K. Leuchs ausgearbeitete Verfahren der Spinnstofffabrik Zehlendorf, das erstmalig ermöglicht, in einfacher Weise die Nachbehandlung der Seide auf der Spule unter völliger Ausschaltung des Stranges praktisch durchzuführen<sup>46)</sup>). Dieses Verfahren, das sich bereits seit Jahren in der Praxis bewährt hat, verwendet normale Spinnspulen und übliche Waschapparaturen für die Nachbehandlung.

#### Waschen und Nachbehandeln der Topfseide.

Nach dem bis vor kurzem allgemein angewandten Verfahren werden die in die Töpfe gesponnenen Kuchen zunächst in Strangform gebracht, gewaschen, auf einem Streckwagen in gespanntem Zustand getrocknet und dann in der gleichen Weise behandelt wie die aus Spulen hergestellten Stränge. Zahlreiche Vorschläge befassen sich damit, das Zusammenfallen der aus dem Spinntopf herausgestülpten Kuchen beim Haspeln zu verhindern<sup>47)</sup>). Das Haspeln der nassen Seide birgt viele Gefahrenquellen, insbesondere werden feine Titer leicht beschädigt. Einen interessanten Verbesserungsvorschlag bringt in dieser Beziehung D. R. P. 473 430, nach dem die noch im Spinntopf befindliche Seide auf eine im Topf rotierende Spule aufgespult wird. In ähnlicher Weise, wie man das Spulungsverfahren zu vereinfachen versucht hat, versucht man das Topfverfahren dadurch zu kürzen, daß man entweder nur das Waschen<sup>48)</sup> oder die gesamte Nachbehandlung im Kuchen vornimmt<sup>49)</sup>). Nach

einem Vorschlag der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G. werden die Kuchen im rotierenden Topf durch Besprengung mit Wasser in feiner Verteilung gewaschen<sup>50)</sup>). Küttner hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach dem die Spinnkuchen flach gedrückt und dann in besonderen Kästen gewaschen und nachbehandelt werden<sup>51)</sup>). Sowohl beim Spulungsverfahren als auch beim Topfverfahren ist zu erwarten, daß sich die abgekürzten Verfahren in absehbarer Zeit durchgesetzt haben werden, obgleich zu ihrer einwandfreien Durchführung umfassende Erfahrungen erforderlich sind, die auch nach Kenntnis der Grundprinzipien nur durch sehr kostspielige und langwierige Versuche größten Umfangs erworben werden können.

#### Feinfädige Seide.

Die Stärke oder der Titer eines Kunstseidenfadens wird in Anlehnung an die Seidenindustrie in Denier angegeben. Ein Faden hat einen Titer von 100 Denier, wenn 9000 Meter 100 g wiegen. Die Stärke des gesamten Fadens, der aus zahlreichen Einzelfädchen besteht, bezeichnet man als Gesamttiter, während man in bezug auf die Einzelfädchen von einem Einzeltiter spricht. Man hat besonders in den letzten Jahren den Einzeltiter des Kunstseidenfadens immer weiter verfeinert. Während noch vor 2 bis 3 Jahren bei den zumeist gebräuchlichen Titern 120 bis 180 Denier ein Einzeltiter von  $7\frac{1}{2}$  Denier üblich war, stellt man jetzt die reguläre Ware meist mit etwa 5 Denier und außerdem eine feinfädige Qualität von  $2\frac{1}{4}$  bis 1 Denier her. Der Vorteil dieser Verfeinerung liegt darin, daß der Faden viel weicher und schmiegsamer und außerdem fülliger wird. Ferner wird der Glanz der Kunstseide um so milder, je geringer der Einzeltiter ist. Sie wird also durch die Verfeinerung des Einzeltiters der echten Seide angeglichen. Die Mittel zur Herstellung feinfädiger Seide sind bereits in der Beschreibung des Arbeitsganges besprochen worden, an dessen Exaktheit hier die höchsten Anforderungen gestellt werden müssen.

#### Färbbarkeit.

Das gleiche gilt für die Erzeugung einer in ihren färberischen Eigenschaften stets gleichmäßigen Produktion, da an die Kunstseide in dieser Beziehung höhere Anforderungen gestellt werden als an Baumwolle und Wolle, die vor ihrer Verarbeitung vermischt werden, so daß die daraus gesponnenen Garne auch dann vollkommen gleichmäßig erscheinen, wenn die einzelnen Fasern sich verschieden anfärben. Bei der Kunstseide, die in praktisch endlosen Fäden gesponnen wird, ist eine derartige Mischung nicht möglich. Lediglich bei der Herstellung von Stapelfaser, bei der die Kunstseide zu kurzen Fasern zerschnitten wird, tritt eine vollkommene Durchmischung des Materials ein, und hier kennt man infolgedessen auch keine färberischen Schwierigkeiten. Bei der echten Seide liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Kunstseide, jedoch tritt eine gewisse Vermischung der Fasern — wenn auch nicht in dem gleichen Umfang wie bei Baumwolle und Wolle — dadurch ein, daß die Fäden mehrerer Kokons zusammengezwirnt werden.

Recht interessant ist ein Patent der Firma Courtaulds<sup>52)</sup>, das ein Verfahren zur Herstellung von Viscoseseide in Partien von gleicher Affinität für Farbstoffe beschreibt. Hiernach werden die Kunstseidenstränge mit einem Farbstoff angefärbt, der besonders schlecht egalisiert, dann die gleichmäßig angefärbten Stränge zu Par-

<sup>42)</sup> D. R. P. 420 350. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 29 [1926].

<sup>43)</sup> Z. B. Brit. Pat. 206 492, 242 612.

<sup>44)</sup> Brit. Pat. 319 098.

<sup>45)</sup> Brit. Pat. 261 778.

<sup>46)</sup> Brit. Pat. 268 783 bis 298 688.

<sup>47)</sup> Z. B. D. R. P. 350 327, 473 749.

<sup>48)</sup> V. St. A. Pat. 1 418 136.

<sup>49)</sup> D. R. P. 341 833, 454 428, Brit. Pat. 226 808, 294 779, 297 118, Franz. Pat. 642 798.

<sup>50)</sup> D. R. P. 454 428.

<sup>51)</sup> D. R. P. 474 789, Brit. Pat. 287 097, 301 026.

<sup>52)</sup> D. R. P. 457 961.



tien zusammengelegt und der Farbstoff wieder ausgewaschen. Das Verfahren wird vermutlich in nennenswertem Umfang nicht angewandt; es ist jedoch bezeichnend für die hier vorliegende Schwierigkeit, daß ein derartig umständlicher Weg vorgeschlagen und patentiert wurde. — Besonders exakter Arbeit bedarf der Spinnprozeß<sup>53)</sup>. Ferner ist die Anwendung verbesserter Färbemethoden und die Auswahl für die Kunstseide geeigneter Farbstoffe zur Vermeidung von Fehlfärbungen von großer Bedeutung<sup>54)</sup>. — Die Färbung eines Gewebes oder eines Gewirkes aus Kunstseide, die mit einem ungeeigneten Farbstoff ungleichmäßig ausfällt, kann häufig mit einem geeigneten Farbstoff in der gleichen Nuance vollkommen gleichmäßig vorgenommen werden. In den letzten Jahren sind sowohl in bezug auf die Gleichmäßigkeit der Kunstseide als auch auf Verbesserungen der Farbstoffe und Färbemethoden wesentliche Fortschritte gemacht worden; indes ist eine restlose Lösung des Problems bis heute noch nicht erreicht.

#### Lilienfeld-Verfahren.

Von dem Wiener Erfinder Lilienfeld ausgearbeitete Verfahren wurden bei der Nuera Artif. Silk Co., Ltd., im großen ausprobiert und dann von Glanzstoff und Courtaulds übernommen. Da sehr viele Lilienfeld-Patente betreffend Viscoseseide vorliegen, und die einzelnen Patente eine Fülle von Variationen enthalten, ist dieses Gebiet etwas unübersichtlich<sup>54a)</sup>. Der Kernpunkt besteht augenscheinlich darin, daß es nach dem Lilienfeld-Verfahren gelungen ist, einen Kunstseidenfaden mit der sehr hohen Reißfestigkeit von 5 g/den herzustellen, während normale Kunstseide eine Reißfestigkeit von 1,5—2 g/den hat. Bei der Durchführung dieses Verfahrens<sup>55)</sup> scheint vor allem die Anwendung eines Spinnbades mit mindestens 55% Schwefelsäure und eine im Bad oder zwischen Bad und Aufwickelorgan vorgenommene Streckung des Fadens wesentlich zu sein. Ferner wird in der Patentschrift u. a. noch ungereifte Alkalicellulose, hohe Viskosität, eine Schleplänge von mehr als 30 cm und eine Luftstrecke von mehr als 30 cm angegeben. Statt der konzentrierten Schwefelsäure können auch Mineralsäuren, z. B. 25- bis 40%ige Salzsäure, 60—90%ige Salpetersäure, Phosphorsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,5—1,86, 60—90%ige Arsensäure sowie andere Säuren verwendet werden, deren Wasserstoffionenkonzentration der einer 55%igen Schwefelsäure entspricht<sup>56)</sup>. Ein nicht auf den Namen Lilienfeld lautendes Patent<sup>57)</sup> schlägt ein Spinnbad mit 35—44% Schwefelsäure und mindestens 36% organischer Säure vor. Da die nach dem Lilienfeld-Verfahren hergestellte Seide eine anormal geringe Dehnbarkeit aufweist, hat L. versucht, durch nachträgliche Behandlung der Seide mit Alkalien die Dehnung zu erhöhen<sup>58)</sup>. Ein österreichisches Lilienfeld-Patent betrifft ein abgekürztes Verfahren<sup>59)</sup> zur Herstellung technisch wertvoller Viscose, nach dem mit verdünnter Alkalilauge vermischter Zellstoff mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird. Hierbei sollen niedrige Temperaturen von 0 bis —25° angewandt werden. Die Anwendung tiefer Temperaturen bei der Herstellung von

Viscose hat sich L. noch in weiteren Patenten schützen lassen<sup>60)</sup>.

Obgleich die Verfahren schon seit einigen Jahren bekannt sind, ist Lilienfeld-Seide bisher nur in sehr geringem Umfang auf den Markt gekommen. Vermutlich liegt dies daran, daß die Schwierigkeiten, die zum Teil durch die Anwendung der hohen Schwefelsäurekonzentration bedingt sind, zu groß sind, um die Seide zu einem Preise herstellen zu können, der nicht wesentlich über dem Preis der normalen Seide liegt, und für eine Kunstfaser mit besonders hoher Reißfestigkeit, die wesentlich teurer als normale Kunstseide ist, nur ein sehr beschränktes Anwendungsgebiet offensteht.

#### Matte Seide.

Der Glanz eines Kunstseidefadens hängt zunächst von der Beschaffenheit der Faseroberfläche und von seinem Einzeltiter ab; er ist wegen der stärkeren Zerstreuung des Lichtes um so weniger glasig, je mehr die Faser gerieft und je geringer der Einzeltiter ist. Wie bereits erwähnt, kommen die längs der Faser verlaufenden Riefen im Querschnitt deutlich zum Ausdruck, und man hat es durch die Wahl des Spinnbades in der Hand, einen mehr oder weniger aufgeteilten Querschnitt zu erzeugen. Heute stellt man mit Rücksicht auf den milden Glanz und außerdem wegen der größeren Deckfähigkeit Viscoseseide fast allgemein nur noch mit stark gezacktem Querschnitt her, so daß der unangenehme speckige Glanz, der früher für Viscoseseide charakteristisch war, nur noch selten zu finden ist. In jüngster Zeit hat die Herstellung besonders matter Kunstseide eine gewisse Bedeutung erlangt. Hierbei sind grundsätzlich zwei Gruppen von Verfahren zu unterscheiden, die nachträgliche Mattierung fertiger Kunstseide, und die Erzeugung matter Kunstseide mit Hilfe geeigneter Zusätze zur Viscose<sup>61)</sup>. Die häufigste Anwendung haben die seit langem bekannten Verfahren gefunden, nach denen ein Niederschlag auf der Faser erzeugt wird. Zumeist werden hierfür Bariumsulfat oder Tonerdesalze mit oder ohne Öl verwendet. Auch die Behandlung mit Mercerisierlauge, Sodalösung, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Zinkchlorid wird zur Herabsetzung des Glanzes empfohlen<sup>62)</sup>. Soll schon von Anfang an matte Kunstseide hergestellt werden, so wird entweder Viscose, die mit in Wasser schwerlöslichen Stoffen emulgiert ist, versponnen, oder man leitet den Spinnprozeß so, daß derartige Stoffe beim Spinnen im Faden entstehen. Als Zusatz zur Viscose sind hochsiedende Petroleumfraktionen<sup>63)</sup>, Xylol, Monochlorbenzol, hydrierte Naphthaline und ganz allgemein hochsiedende Mineralöle<sup>64)</sup> angegeben worden. Ferner sind hierfür organische Stickstoffverbindungen<sup>65)</sup>, mineralische Substanzen, wie Asbestpulver<sup>66)</sup> und Wachse, Fette, Öle und Seifen<sup>67)</sup>, empfohlen worden. Eine verstärkte Ausscheidung von Schwefel während des Spinnprozesses wird durch Zusatz von kolloidal verteiltem Schwefel oder von Thiosulfaten, Sulfiden oder Sulfiten zur Viscose hervorgerufen. Die so erhaltenen Fäden sind durch den ausgeschiedenen Schwefel sehr matt. Sie dürfen selbstverständlich nicht in einem Entschwefelungsbad behandelt werden. Auch normal hergestellte, jedoch nicht ent-

<sup>53)</sup> Kunstseide 1927, 219 u. 263.

<sup>54)</sup> Weltzien, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseiden 1930, 329 ff.

<sup>54a)</sup> Inzwischen hat Lilienfeld in Kunstseide 1930, 128 ausführlich über sein Verfahren unter Angabe der Patentnummern berichtet.

<sup>56)</sup> Engl. Pat. 274 521.

<sup>56)</sup> Engl. Pat. 274 690.

<sup>57)</sup> Engl. Pat. 311 112.

<sup>58)</sup> Engl. Pat. 281 352.

<sup>59)</sup> Öst. Pat. 105 031, D. R. P. 443 095.

<sup>60)</sup> Z. B. Engl. Pat. 281 352; vgl. Hottenroth, Die Kunstseide 1930, 311.

<sup>61)</sup> Kunstseide 1928, 26; Seide 1929, 173. (Übersicht über die Patentliteratur.)

<sup>62)</sup> Engl. Pat. 264 529, 254 692.

<sup>63)</sup> Engl. Pat. 273 386.

<sup>64)</sup> Engl. Pat. 282 863.

<sup>65)</sup> Engl. Pat. 292 627.

<sup>66)</sup> Engl. Pat. 274 054.

<sup>67)</sup> Engl. Pat. 273 647, 297 364.

schwefelte Viscoseseide ist als matte Seide empfohlen worden.

Im Augenblick verlangt die Mode, besonders für Strümpfe, matte Kunstseide, jedoch schießt man häufig über das Ziel hinaus und mattiert so stark, daß die Kunstseide nicht mehr der echten Seide ähnelt, sondern eher wie Baumwolle erscheint. Übrigens hat die matte Seide, abgesehen davon, daß sie evtl. eine geringere Reißfestigkeit besitzt, auch einen wesentlichen Nachteil, sie nimmt den Schmutz leichter an. Gerade der Umstand, daß die Kunstseide den Schmutz wenig annimmt, bzw. ihn in der Wäsche sehr leicht wieder abgibt, hat ihr zu einem wesentlichen Teil zu ihrer heutigen Bedeutung verholfen. Es ist daher zu erwarten, daß man sich auf die Dauer wenigstens für den größten Teil der Kunstseide mit dem Mattganz, der durch einen gut aufgeteilten Querschnitt und einen feinen Einzeltiter entsteht, begnügen wird.

#### Luftseide.

Unter Luftseide versteht man eine Kunstseide, der sehr schätzenswerte Eigenschaften, die sie der Wolle angleichen, nämlich hohe Wärmeisolerfähigkeit und geringes spezifisches Gewicht dadurch verliehen wurden, daß man die Fäden nicht wie im allgemeinen üblich mit vollem Querschnitt, sondern hohl herstellte. Solche Fäden sind bei der Herstellung von Viscosekunstseide als Produktionsfehler schon immer dann aufgetreten, wenn die versponnene Viscose aus irgendeinem Grunde, z. B. durch ungenügende Entlüftung, Luft enthielt. Indessen waren so entstandene lufthaltige Fäden besonders wegen ihrer sehr geringen Reißfestigkeit ein recht unerwünschter Fehler.

In den Jahren 1919 bis 1921 wurden einige grundlegende Patente angemeldet, die sich mit der planmäßigen Herstellung solcher hohler Fäden befassen. Zunächst ließ sich Lazare D r u t <sup>69)</sup> einen Kunstseidenfaden, der ganz oder teilweise Gasblasen enthält, und ein Verfahren zur Herstellung solcher Fäden, darin bestehend, daß die Spinnlösung mit Gas emulgiert wird, schützen. Etwas später meldete Rousset ein Verfahren zur Herstellung von Luftseide an, nach dem der Spinnlösung Substanzen zugesetzt werden, die durch thermische oder chemische Einwirkung Gasblasen erzeugen<sup>69)</sup>. Die so hergestellten Fäden haben wegen ihrer röhrenförmigen Struktur noch eine gewisse Steifheit. Um diese zu vermeiden, treibt man nach Rousset <sup>70)</sup> die eingeschlossenen Gase aus, so daß die Wandungen der Hohlräume zusammensinken. In den nach diesem Verfahren hergestellten Luftseidefäden befinden sich in unregelmäßigen Zwischenräumen Wände, die die einzelnen Gasblasen voneinander trennen, und die Fäden sehen glanzlos und wollig aus. Fäden mit praktisch endlosen Hohlräumen, die einen der echten Seide ähnlichen Glanz haben, werden erhalten, wenn die verwendete Viscose statt mit der normalen Reife mit einem Reifegrad über 19 nach H o t t e n r o t h versponnen wird<sup>71)</sup>. Eine weitere Verbesserung in dieser Richtung bringt ein Verfahren<sup>72)</sup>, nach dem die erwünschten Fäden mit ununterbrochenen Hohlräumen auch bei Verwendung von Viscose verschiedener Reife erhalten werden, wenn der Alkaligehalt der Viscose vor dem Zusetzen des Carbonats weniger als 1 auf 1,2 Cellulose beträgt. Das Spinnbad muß der Alkalität und der Reife der Viscose angepaßt werden, bei

zu geringer Dichte wird der Faden glanzlos, bei zu hoher Dichte mit deutlichen Abschnitten.

Einen ganz anderen Weg zur Herstellung von Luftseide stellt das Verfahren der Deutschen Zellstoff Textilwerke G. m. b. H. dar<sup>73)</sup>, nach dem in der Viscose unmittelbar vor dem Verspinnen durch Elektrolyse Knallgas erzeugt wird.

Bei der Durchführung aller dieser Verfahren liegen die Hauptschwierigkeiten darin, einen Faden von genügender Festigkeit zu erzeugen und einen hinreichend großen Anfall an Primaqualität zu erzielen.

In Deutschland wurde Luftseide bisher von den Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. in Petersdorf erzeugt und als Celta-Seide in den Handel gebracht. Die Fabrikation ist aber vor kurzem aufgegeben worden. Es bleibt daher abzuwarten, ob sich die Luftseide auf die Dauer wird behaupten können.

#### Stapelfaser.

Die Stapelfaser stellt eine besondere Abart der Kunstseide dar. Man versteht darunter Kunstseidenfäden, die wie die normale Kunstseide in praktisch endlosen Fäden hergestellt, jedoch vor ihrer textilen Weiterverarbeitung zu kurzen Fäden zerschnitten werden, deren Länge den Baumwoll- und Wollfasern angeglichen ist. Von der Bezeichnung Stapel für die Länge der Baumwoll- und Wollfasern stammt das Wort Stapelfaser. Die Verarbeitung zu zusammenhängenden Fäden wird in der gleichen Weise wie bei der Baumwolle und Wolle vorgenommen. Bereits vor dem Kriege hat man Kunstseidenabfälle als Stapelfaser verwertet, und als in der Kriegszeit Textilfasern sehr knapp waren, wurde sehr viel Stapelfaser hergestellt und verarbeitet. Mit dem Aufhören der Materialknappheit verschwand jedoch das Interesse an der Stapelfaser wieder, zumal die Verspinnung noch gewisse Schwierigkeiten, besonders bei der Ausspinnung zu feinem Garn, bot. Erst in den letzten Jahren setzten stärkere Bemühungen ein, die Stapelfaser für das Verspinnen geeigneter zu machen. Vor allem wurde in noch stärkerem Umfang, als dies bei der Kunstseide der Fall ist, der Einzeltiter verringert, so daß der Faden erheblich weicher und schmiegsamer wurde. Ferner bemüht man sich, der Stapelfaser das für einen einwandfreien Verlauf der weiteren Verarbeitung unbedingt nötige Haftvermögen zu erteilen, indem man die Faser kräuselt oder ihre Oberfläche anraut. Eine Kräuslung im unmittelbaren Anschluß an das Spinnen will P e l l e r i n <sup>74)</sup> dadurch erreichen, daß er frisch gesponnene Faser von einer Walze mit einem Schaber abnimmt. Die Fasern sollen hierdurch gestaucht und gekräuselt werden. Auch durch eine rasche, starke Erhitzung oder Abkühlung<sup>75)</sup> sowie dadurch, daß das zerschnittene Fasermaterial lose ausgebreitet und ungespannt fixiert wird, sollen die Fasern gekräuselt werden<sup>76)</sup>. Nach dem Verfahren der O b e r r h e i n i s c h e n H a n d e l s g e s e l l s c h a f t <sup>77)</sup> werden die Fasern mit einem sogenannten Rauhmittel, das aus scharfen Pulverkörnern besteht, behandelt<sup>78)</sup>. Das Spinnen der Stapelfaser wird in rationeller Weise auf Haspelmaschinen vorgenommen, wobei, um auf geringem Platz eine hohe Leistung zu erreichen, Düsen mit hohen Lochzahlen benutzt werden<sup>79)</sup>. Vielleicht

<sup>69)</sup> D. R. P. 467 241, 479 794, 491 352.

<sup>74)</sup> D. R. P. 487 071. Vgl. Chem. Fabrik 3, 184 [1930].

<sup>75)</sup> D. R. P. 319 839.

<sup>76)</sup> Vgl. auch D. R. P. 406 506.

<sup>77)</sup> D. R. P. 456 668.

<sup>78)</sup> Vgl. auch D. R. P. 342 223.

<sup>79)</sup> Vgl. auch D. R. P. 494 337. Vgl. Chem. Fabrik 3, 185 [1930].

<sup>69)</sup> D. R. P. 346 830.

<sup>69)</sup> D. R. P. 370 471.

<sup>70)</sup> D. R. P. 378 711.

<sup>71)</sup> D. R. P. 471 458.

<sup>72)</sup> D. R. P. 495 324.



erlangen für das Spinnen von Stapelfaser die Spinn-  
schleudern Bedeutung<sup>80</sup>). Zur Zeit ist es noch nicht ent-  
schieden, ob die Stapelfaser, deren bekannte Handels-  
marken Sniafil, Spinstro und Vistra sind, sich  
auf dem Markt der billigen Baumwolle gegenüber wird  
behaupten können.

### Kupferseide.

Als Ausgangsmaterial für Kupferseide kommen vor-  
wiegend Linters in Frage, die von der Kunstseidefabrik  
noch durch Bäumen und Bleichen gereinigt werden.  
Neuerdings soll auch Sulfitcellulose in größerem Um-  
fang zu Kunstseide verarbeitet werden<sup>81</sup>). Die Her-  
stellung der Spinnlösung kann so vorgenommen werden,  
daß man zunächst eine Kupferoxydammoniaklösung her-  
stellt und dann die Cellulose darin löst, oder es werden  
Kupferhydroxyd und Cellulose zunächst miteinander  
vermengt und dann in Ammoniak gelöst. Das letztere  
Verfahren ist anscheinend jetzt allgemein angewandt.  
Im allgemeinen gestaltet sich der Arbeitsprozeß fol-  
gendermaßen: Aus einer Kupfersulfatlösung wird viel-  
fach unter Kühlung Kupferhydroxyd unter Zusatz von  
Natronlauge ausgefällt und mit den gut vermahlenden  
Linters in einem Holländer innig vermischt. Der er-  
haltene Brei wird durch Abpressen von der anhaftenden  
Flüssigkeit mit der Hauptmenge des Natriumsulfats be-  
freit, die so gebildeten Blaukuchen zerkleinert und in  
Rührkesseln in konzentriertem Ammoniak unter Zusatz  
von Natronlauge gelöst. Der Lösung werden geringe  
Mengen einer reduzierenden Substanz, insbesondere Bi-  
sulfat oder Weinstein, zugesetzt, um die gelöste Cellu-  
lose vor Oxydation zu bewahren. Für den gleichen  
Zweck sind auch zahlreiche andere Mittel, insbesondere  
Zucker, vorgeschlagen worden. Nach einem Patent der  
Firma B e m b e r g<sup>82</sup>) kommt man mit weniger Kupfer,  
nämlich mit 2,6 Teilen Cellulose auf ein Teil Kupfer  
statt 2,3 Teile Cellulose auf ein Teil Kupfer, aus, wenn  
man reines, trockenes Kupferhydroxyd verwendet. Die  
fertige Lösung wird durch Filterpressen, die mit Nickel-  
drahtgeweben bespannt sind, filtriert und die einge-  
schlossene Luft und das überschüssige Ammoniak durch  
Evakuieren entfernt. Das Verspinnen erfolgt heute, so-  
weit es sich nicht um Roßhaar handelt, ausschließlich  
nach dem von Thiele ausgearbeiteten Streckspinn-  
verfahren, das die Herstellung feinstfädiger Seiden mit  
einem Einzeltiter von 1 den und weniger bei Verwen-  
dung von Düsen mit etwa 0,8 mm Bohrung ermöglicht.  
Die Spinnmaschine ist in der Thieleschen Form im  
wesentlichen bis heute beibehalten worden<sup>83</sup>). Die aus  
Nickel bestehende Düse ist in dem oberen weiten Teil  
eines Trichters aus Glas hängend angeordnet. Die Fäll-  
flüssigkeit wird dem oberen Teil des Trichters zu-  
geführt und fließt unten aus der Spitze des Trichters ab.  
Die Spinnmasse tritt durch die weiten Düsenöffnungen  
als Fadenbündel in das Fällbad, sinkt zunächst mit  
diesem langsam abwärts, wird dann auf das Vielfache  
ihrer Länge ausgestreckt und verläßt mit dem Fällbad  
den Spinntrichter, um dann aufgewickelt zu werden.  
Man hat die Streckung der Fäden darauf zurückgeführt,  
daß die Fäden durch die Strömung des Fällbades, die  
durch die Trichterform immer schneller wird, mit-  
gerissen werden, indes kommt die Streckung vor allem  
durch den Zug, der auf den Faden durch das Aufwickel-  
organ oder eine Förderwalze ausgeübt wird, zu-

stande<sup>84</sup>). Das Wichtigste ist dabei, daß der Faden durch  
die sehr langsame Einwirkung des Fällbades lange  
plastisch bleibt. Für den einwandfreien Verlauf des  
Spinnprozesses ist es wichtig, daß das Fällbad im  
Trichter ganz gleichmäßig fließt, da durch Wirbelbildun-  
gen leicht die feinen Fäden zerrissen werden. Zahl-  
reiche Verbesserungsvorschläge betreffen Maßnahmen  
zur Vermeidung dieser Wirbel<sup>85</sup>). Auch die Form der  
Trichter ist oft abgeändert worden<sup>86</sup>). Um die Leistung  
der Spinnmaschinen zu erhöhen, hat man eine Teilung  
des Fadenbündels in zwei oder mehrere Teile und hier-  
für die Verwendung geteilter Spinntrichter vorgeschla-  
gen<sup>87</sup>). Als Fällbad wird ein schwach wirkendes Mittel,  
meist Wasser, benutzt, das frei von gelösten Gasen sein  
soll<sup>88</sup>), da die Bildung von Luftblasen den Spinnprozeß  
stört. Nach einem neueren Patent soll die Entfernung  
der schädlichen kleinen Luftblasen aus dem Spinnbad  
dadurch erreicht werden, daß durch Erzeugung größerer  
Luftblasen die kleinen Luftblasen mitgerissen werden<sup>89</sup>).  
Nach dem Verlassen des Trichters wird der noch weiche  
Faden durch eine Säurerinne geleitet, in der er durch  
Behandlung mit Schwefelsäure erhärtet wird und dann  
auf einen Haspel oder eine Spule aufgewickelt. Die An-  
ordnung der Fadenführer und die Säurerinne sind  
gleichfalls Gegenstand sehr vieler Verbesserungsvor-  
schläge<sup>90</sup>). Auch das Zentrifugenverfahren wird bei der  
Kupferseide in bedeutendem Umfange angewandt<sup>91</sup>).

Die für die Rentabilität der Verfahren wichtigsten  
Faktoren sind die Rückgewinnung von Ammoniak und  
Kupfer. Die aus der Apparatur abgesaugten Ammoniak-  
dämpfe werden durch Säure absorbiert, das im Fällbad  
sich anreichernde Ammoniak wird als Ammoniumsulfat  
oder als Ammonium-Magnesium-Phosphat<sup>92</sup>) zurück-  
gewonnen. Das im sauren Bad sich anreichernde Kupfer  
hat man versucht, mit Eisenspänen als Zementkupfer  
niederzuschlagen, auch die Rückgewinnung durch Elek-  
trolyse ist versucht worden, jedoch haben sich beide  
Verfahren nicht bewährt. In neuerer Zeit reichert man  
das Bad stark mit Kupfer an und verarbeitet es auf  
Kupfersulfat<sup>93</sup>). Die Nachbehandlung der Kupferseide,  
d. h. das Waschen, Bleichen und Weichmachen, erfolgt  
in Strangform auf den bei der Viscoseseide erwähnten  
Apparaturen.

Die Bedeutung des Kupferverfahrens lag darin, daß  
es allein hiernach gelang, eine Kunstseide, die auf  
Grund ihrer Feinfädigkeit und des für Kupferseide  
charakteristischen matten Glanzes der echten Seide  
wirklich ähnlich ist, herzustellen. Der Nachteil des

<sup>84</sup>) Vgl. D. R. P. 415 798.

<sup>85</sup>) Z. B. Schweiz. Pat. 112 944, D. R. P. 423 139, vgl. Ztschr.  
angew. Chem. 39, 798 [1926]; D. R. P. 423 369, 464 384, vgl.  
Chem. Fabrik 1, 574 [1928]; D. R. P. 478 928, vgl. ebenda 3, 28  
[1930]; D. R. P. 408 447, vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 334  
[1925].

<sup>86</sup>) D. R. P. 415 798, vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 993  
[1925]; D. R. P. 421 426, vgl. ebenda 39, 285 [1926]; D. R. P.  
421 743, vgl. ebenda 39, 159 [1926].

<sup>87</sup>) D. R. P. 418 522, vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 357  
[1926]; D. R. P. 420 516, vgl. ebenda 39, 797 [1926]; D. R. P.  
427 609, vgl. ebenda 39, 1108 [1926].

<sup>88</sup>) D. R. P. 303 047, Ztschr. angew. Chem. 31, 68 [1918].

<sup>89</sup>) D. R. P. 475 871.

<sup>90</sup>) D. R. P. 423 645, 432 285, 438 641, 440 664, vgl. Ztschr.  
angew. Chem. 40, 571 [1927]; D. R. P. 444 530, 468 637, vgl. Chem.  
Fabrik 1, 707 [1928]; D. R. P. 489 480, vgl. ebenda 3, 185 [1930];  
Brit. Pat. 283 923.

<sup>91</sup>) Vgl. D. R. P. 441 404, vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 571  
[1927]; D. R. P. 456 010; Schweiz. Pat. 124 323.

<sup>92</sup>) D. R. P. 113 980, Kl. 29 b, 3.

<sup>93</sup>) Faserstoffe und Spinnpflanzen 1924, 49.

<sup>80</sup>) D. R. P. 276 082, 400 931. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 37,  
865 [1924]. D. R. P. 401 988, 489 481.

<sup>81</sup>) The Artificial Silk World 1928, 695.

<sup>82</sup>) D. R. P. 436 061.

<sup>83</sup>) D. R. P. 220 051.

Kupferverfahrens liegt in den sehr hohen Produktionskosten. Dadurch, daß in jüngster Zeit die Preise für Viscoseseide wesentlich herabgesetzt wurden, ist die Preisspanne zwischen Kupfer- und Viscoseseide erheblich vergrößert worden. Da es außerdem gelungen ist, feinfädige Seide auch nach dem Viscoseverfahren mit beliebigem Glanz zu erzeugen, ist der Vorsprung, den die Kupferseide gegenüber der Viscoseseide in bezug auf die Qualität hatte, zum größten Teil ausgeglichen. Es ist daher, wenn nicht eine wesentliche Verbilligung des Kupferverfahrens erreicht werden kann, fraglich, ob es auf die Dauer konkurrenzfähig bleibt.

#### Nitroverfahren.

Das Nitroverfahren wird in Deutschland seit einigen Jahren nicht mehr durchgeführt. Durch den großen Verbrauch an Nitriersäure und infolge der hohen Preise für die Lösungsmittel ist trotz verbesserter Methoden zur Rückgewinnung eine Rentabilität nicht mehr zu erzielen. Da das Verfahren, das als ältestes Kunstseideverfahren eine geschichtliche Bedeutung hat, auch im Ausland nur noch in sehr geringem Umfange angewandt wird, soll in diesem Fortschrittsbericht nicht auf das Nitroverfahren eingegangen werden.

Das Acetatverfahren soll an anderer Stelle dieser Zeitschrift behandelt werden. [A. 60.]

## Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Plastizierung natürlicher Cellulosefasern<sup>1)</sup>.

Von Professor Dr. KURT HESS, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 8. Mai 1930.)

Die natürlichen Cellulosefasern lassen sich bekanntlich zu einer großen Zahl von Materialien verarbeiten, die sich durch ihre physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften, wie Quellbarkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und Festigkeit unterscheiden. Die verschiedenen Kunstseiden, Cellulosefilme und -folien, Massen aus Celluloid, ferner Papier und die aus Papier bereiteten Werkstoffe, wie Vulkangas, Pertinax und Preßspan, sind wichtige Beispiele dieser Wandelbarkeit, die in ihrer Vielseitigkeit für eine organische Substanz auffällt, und die in den Eigenschaften der Metalle und der Metallegierungen ein Gegenstück findet.

Die Arbeitsgänge, die von der Cellulosefaser zu den genannten Körpern führen, sind im einzelnen verschieden. In allen Fällen läßt sich aber der Arbeitsgang in zwei Hauptphasen gliedern, die für das Wesen dieser Stoffwandlung charakteristisch zu sein scheinen, und von denen die erste Phase in einer Überführung der Cellulose in den plastischen Zustand, die zweite, unmittelbar nachfolgende Phase, in einer mechanischen Bearbeitung der plastischen Masse besteht.

Über das Wesen des plastischen Zustandes von Cellulose ist man nur unvollkommen unterrichtet. Eine Aufklärung hat ein weit über den technischen Rahmen hinausgehendes allgemeines Interesse, weil die Vorgänge, die zu dem plastischen Zustand führen, u. a. auch eng mit den Fragen über die Konstitution der Cellulose verbunden sind, die als ein bedeutender Vertreter der sogenannten hochmolekularen Substanzen seit mehreren Jahren in den Vordergrund der chemischen Forschung gerückt ist, und deren Eigenschaft, in den plastischen Zustand überzugehen, vielfach als der Ausdruck einer besonderen Konstitution aufgefaßt wird.

Sieht man von der Papierherstellung ab, bei der die Plastizierung<sup>2)</sup> im wesentlichen im Holländer durch mechanische Wirkung auf die natürliche Faser bei Gegenwart von Wasser erfolgt, so vollzieht sich dieser Vorgang meistens im Verlauf einer weitgehenden Desorganisierung der natürlichen Fasern.

So wird der plastische Zustand bei der Darstellung von Kunstfasern, Filmen und Folien, sowie den genannten kompakten Massen über einen kolloid flüssigen Zustand erreicht, und zwar auf sehr verschiedenem Wege: durch Kupferoxydammoniak, Schwefelkohlenstoff-Alkali oder über die Celluloseester bzw. -äther durch

flüssige und feste organische Stoffe<sup>3)</sup>. Ein wenig anders liegen die Verhältnisse bei der Darstellung der Vulkanfaserarten, indem dort Papier, das zum großen Teil aus natürlichen Fasern bestehen dürfte, nach einer mehr oder weniger oberflächlichen Plastizierung durch Zinkchlorid und dgl. durch eine nachfolgende Verwalzung „verschweißt“ wird. Indessen spielt dieser Vorgang gegenüber den anderen nur eine untergeordnete Rolle. Er dürfte grundsätzlich zu übersehen sein, wenn die viel weiter gehenden Vorgänge bei der Umwandlung der Cellulose zu Kunstfasern usw. geklärt sind.

Die Vorgänge bei der Umwandlung von Cellulose in Kunstfasern, Folien und kompakte Massen gliedern sich bekanntlich je nach dem benutzten Verfahren in mehrere Teilvorgänge. Bei Verwendung wässriger Elektrolyte unterscheidet man den Dispergierungsvorgang und den Abscheidungsvorgang, der im Falle der Verformung zu Kunstfäden im Spinnzylinder erfolgt. Bei Verwendung organischer Flüssigkeiten zur Bereitung des kolloid flüssigen Systems verwendet man die Cellulosefaser in Form ihrer Ester bzw. Äther, so daß neben den Vorgängen der Dispergierung und Fällung (bzw. Regenerierung) auch die Vorgänge der Veresterung und Verätherung der natürlichen Fasern berücksichtigt werden müssen.

Zur Klärung dieser Vorgänge kann man zahlreiche, in den letzten Jahren durchgeführte Untersuchungen heranziehen. Eine Gruppe der Untersuchungen behandelt den Feinbau der Cellulosefasern und seine Änderungen beim Übergang in faserige Derivate. Eine zweite Gruppe umfaßt die Untersuchung der aus ihnen hervorgehenden Lösungen bzw. der Abscheidungsprodukte daraus. Die Bedeutung der zweiten Gruppe für eine exakte Klärung der Vorgänge ist deshalb zweifelhaft geblieben, weil der Zusammenhang der beobachteten Erscheinungen mit dem ursprünglichen Fasermaterial nur schwer zu übersehen ist. Man kann einen großen Teil der auf diesem Gebiet in besonderem Maße hervortretenden Meinungsverschiedenheiten über die Auslegung der Versuche auf den Mangel der Kenntnis jener Vorgänge zurückführen, die sich beim Übergang der festen Faser in die Lösung abspielen.

<sup>3)</sup> Die Besprechung der Vorgänge, die bei der Verformung von Cellulosederivaten durch Temperatursteigerung in Betracht kommen (vgl. A. Eichengrün, Ztschr. angew. Chem. 43, [1930]) wird zurückgestellt. Die unlängst beobachtete Abhängigkeit der Röntgendiagramme von Cellulosederivaten von der Temperatur dürfte für diese Vorgänge Bedeutung haben. (K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 1 [1929].)

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch. am 17. Februar 1930.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu K. Heß und C. Trogus, Naturwiss. 18, 437 [1930].