

Das Seidenfibroin als Rohstoff für die Kunstseidenherstellung.

Von Dr.-Ing., Dr. phil. HANNS SCHMIDT, Berlin.

(Eingeg. 12. Dezember 1930.)

Während zur ersten erfolgreichen Herstellung von Kunstseide Baumwolle angewandt wurde, benutzte man in der Folgezeit als Ausgangsmaterial die kürzeren, jedoch billigeren Fasern der Kämmlinge und Linters einerseits, des Fichtenholzes und Espartograsses andererseits; in allen Fällen wird somit native, in der Faserform vorliegende Cellulose in Lösung gebracht und dann wieder ausgefällt.

Nebenher gingen stets Versuche mit Eiweißstoffen, von denen man sich vor allem eine bessere Wärmehaltung der Textilien versprach.

Umfangreiche Arbeiten galten den Eiweißkörpern der Säugetiere, vor allem der Gelatine und dem Casein. A. Millar¹⁾ versuchte die gelöste und darauf in Fadenform ausgefällte Gelatine durch Kaliumbichromat oder ähnlich wirkende Chemikalien wasserunlöslich zu machen. Die umfassendsten Versuche sind mit Casein und Caseinpräparaten angestellt worden. T. Todtenhaupt²⁾ löste Casein in alkalischen Flüssigkeiten, preßte die Lösung in Form dünner Fäden in ein Säurebad und denaturierte diese mit Formaldehyd, oder aber er stellte die Caseinlösung mittels Zinkchlorid her³⁾. Das entstandene Produkt war aber stets spröde und hart. Nach der N. V. Holl. Zyde Maatschappij⁴⁾ wird ein besonderer Teil des Milchcaseins nach dem Ausfällen und Waschen in verdünnter Alkalilauge gelöst und mit verdünnter Säure gefällt, dann ausgepreßt, ausgezogen und gehärtet, wobei seidenartige Fasern von guter Feinheit und Festigkeit entstehen. G. Diesser⁵⁾ erhält aus Albumin mit Ameisensäure und Zusätzen von Formalin feste, zähe Fäden und dehnt dies Verfahren ebenso auf Pflanzeneiweiß, wie Kleber, aus. Auch Ossein ist zu Versuchen verwandt worden⁶⁾. Alle diese formlosen Kolloide weisen keine Orientierung der Micellen auf, und die Erfahrungen mit ihnen blieben unbefriedigend.

Über Wollabfälle liegen bisher leider wenig Versuche vor.

Das wissenschaftliche und technische Interesse konzentrierte sich auf die von der Insektenwelt erzeugten Eiweißstoffe, vor allem auf die verschiedenen Seidenarten. Die Naturseiden sind in ihrer Dicke, wie auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften äußerst verschieden. Es kommen als Rohstoff für eine Kunstseideherstellung erstens solche Seiden in Frage, die sich zum Verspinnen überhaupt nicht eignen, und zweitens die von Verunreinigungen befreiten Abfälle der gebräuchlichen Naturseide, die zur Chappelerzeugung nicht mit Erfolg benutzt werden können.

Die Aufgabe besteht somit darin, durch Lösen von minderwertigem Naturseidenmaterial und Wiederausfällen einen der geschätzten Naturseide gleichwertigen, langen Faden zu erhalten, also dieselbe Aufgabe, die auf dem Cellulosegebiet bereits gelöst worden ist. Die

Versuche beschränkten sich fast ausschließlich auf die Spinnfaser der Seidenraupe *Bombyx mori* in völlig entleimtem Zustande und dienten zur Auffindung der zweckmäßigsten Methoden zum Lösen und Ausfällen von Seidenfibroin in chemischer und physikalischer Beziehung.

Fibroin ist in siedendem Wasser wie in verdünnten Salzlösungen unlöslich. Ein altes Verfahren von P. Magnier und L. F. Dörflinger⁷⁾ löst Seide in Essigsäure unter Druck auf und schlägt sie durch Elektrizität auf Cellulosefasern, wie z. B. Flachs, zwecks Glänzendmachen nieder. Essigsäure bewirkt jedoch mehr oder weniger tiefgehende Spaltungen des Fibroins, so daß sie zum Umfällen zwecks Herstellung von Fäden unbrauchbar ist.

Die grundlegenden Methoden zum Umlösen seidenartiger Materialien führt das Patent der S. A. pour l'étude industr. de la soie terret⁸⁾ an. Diese Gesellschaft hat neben anderen Chemikalien die Verwendung von Säuren, insbesondere von Salzsäure, als Lösungsmittel vorgeschlagen; nur durch ganz besondere Maßnahmen, wie Neutralisation der Spinnlösung oder Abkühlen auf 0°, wird jedoch eine Zersetzung der Lösung vermieden. Die Masse verspinnt man mittels Düsen zu Fäden. Größtenteils erhält man nach diesen und ähnlichen Verfahren nur spröde Produkte, wobei weichmachende Zusätze, wie Glycerin, nur auf Kosten der Faserhaltbarkeit angewandt werden können; auch durch eine Nachbehandlung der gewonnenen Fasern mit Glycerin und anderen Stoffen werden nicht die Eigenschaften der nativen Seide gewonnen, da die Umwandlung des Fibroins auch mit Salzsäure im Sinne einer tiefgreifenden Zersetzung verlaufen ist⁹⁾.

Statt der Essigsäure und Salzsäure, mit denen somit keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt wurden, wenden C. R. Baumann und G. G. Diesser¹⁰⁾ zum Vorquellen und Lösen von Fibroin und auch anderen Eiweißstoffen Ameisensäure an, die das gelöste Eiweiß chemisch nicht spaltet. Zum Verhüten der Zersetzung werden noch zur Lösung Glycerin, Campher und ähnliche Stoffe zugesetzt, die gleichzeitig die Elastizität des Produktes erhöhen. Zum Lösen kann auch als Rohstoff Rohseide genommen werden, da das Sericin von der Ameisensäure ungelöst bleibt.

Nach einem weiteren Verfahren ist versucht worden, Fibroin in Nickeloxyd ammoniak aufzulösen und die Lösung mittels Durchführung durch Spinn Düsen und Ausfällen mit einer geeigneten Säure in Fäden überzuführen, ohne daß aber brauchbare Fasern aus reinem Fibroin zu erhalten waren. P. Follet und G. Ditzler¹¹⁾ erreichen durch Zufügen von Natronlauge zum obigen Lösungsmittel eine Fibroinkonzentration der Spinnflüssigkeit von 25–30%, wodurch die Haltbarkeit der Lösung sowie die stufenweise Ausziehbarkeit der Fäden vergrößert wird.

¹⁾ D. R. P. 88 225 v. 11. 7. 1895.

²⁾ D. R. P. 170 051 v. 3. 8. 1904; 178 985 v. 22. 9. 1905; 203 820 v. 14. 12. 1907.

³⁾ D. R. P. 183 317 v. 6. 4. 1906.

⁴⁾ D. R. P. 236 908 v. 24. 6. 1910.

⁵⁾ D. R. P. 258 855 v. 31. 5. 1912.

⁶⁾ A. Helbronner u. E. Vallée, D. R. P. 197 250 u. 202 265 v. 1. 10. 1905.

⁷⁾ D. R. P. 7275 v. 13. 2. 1879.

⁸⁾ Franz. Pat. 354 336 v. 16. 5. 1905.

⁹⁾ Vgl. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. 46, 43 [1928].

¹⁰⁾ D. R. P. 230 394 v. 22. 12. 1907; 236 907 v. 16. 9. 1908.

¹¹⁾ D. R. P. 211 871 v. 6. 11. 1906.

Das Bestreben, aus Fibroin seidenähnliche Fäden mit den den tierischen Fasern eigenen Vorzügen herzustellen, war somit vor dem Kriege wenig erfolgreich. Auch der vor einigen Jahren gemachte Versuch, Eiweißkörper aller Art, z. B. auch Wollabfälle, mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure vorzubehandeln und in alkalischen Mitteln zu lösen¹²⁾, blieb hinter den Erwartungen zurück.

Ein Umschwung trat durch die Arbeiten von P. P. v. Weimarn ein. Er löst Seide bei höherer Temperatur in neutralen, stark wasserlöslichen Salzen¹³⁾, z. B. in Natriumjodid- oder Rhodanidlösungen zu hochkonzentrierten, zähflüssigen, kolloiden Seidenlösungen mit einem Fibroingehalt von bis zu 35%. Der Lösegang dauert bei etwa 110° 10–15 min, wobei die vorherrschende Rolle nicht der chemischen Natur des Salzes, sondern einem bestimmten Hydratationsgrad desselben zukommt. Die Lösungen des Fibroins in sauren oder alkalischen Mitteln und in heißen Neutralsalzlösungen sind als ähnlich zu betrachten, jedoch in letzterem Fall unter erleichterten Bedingungen zu erhalten¹⁴⁾. Diese Salzlösungen werden rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und noch in frischem Zustande koaguliert, da sie den Nachteil haben, sich leicht zu entmischen, wodurch eine äußerst zähe Masse entsteht. Die Seidenlösungen gießt man zwecks Fällung in dünnem Strahle in konzentrierte Lösungen fällender Salze, z. B. Natriumcitrat oder Kaliumnatriumtartrat. Die Koagulation beansprucht eine sehr lange Zeit, z. B. 15 min, und das Koagulationsoptimum liegt zudem innerhalb sehr enger Grenzen.

Die Bedingung für die Fadenbildung ist eine bestimmte Zähigkeit und größtmögliche Einheitlichkeit der gefällten Masse. War ein geeigneter Gerinnungsgrad erreicht, so wurde die Masse an zwei Seiten gefaßt und zu einem dünnen Faden ausgezogen, dessen Durchmesser unter 0,1 mm beträgt. Das regenerierte Fibroin läßt sich in der gummiartigen Beschaffenheit¹⁵⁾ zum Doppelten, ja Vierfachen der ursprünglichen Länge ausdehnen. Dieser kautschukartige Zustand ist nur ein vorübergehender; die starke Elastizität nimmt nach dem Ausziehen in dünne Fäden ab und geht schließlich verloren. Die Fäden werden verfestigt und nehmen die Zähigkeit von natürlichen Seidenfäden an. Bei weitgehender Entwässerung werden sie sogar noch fester als Naturseide, ein Vorgang, der bei der regenerierten Cellulose im Vergleich zur Baumwolle bereits technische Bedeutung besitzt. Beim regenerierten Fibroin tritt somit eine ähnliche Fällung durch Streckung auf wie beim Spinnen der Seidenraupe¹⁶⁾; v. Weimarn gibt bemerkenswerte Erklärungen für diese Vorgänge in kolloidchemischer Beziehung¹⁷⁾.

Die gewonnenen Fäden werden eine Stunde in kochendem Wasser gewaschen, um die Salze herauszulösen, und bei Zimmertemperatur getrocknet. Diese künstliche Seide kommt zuweilen der Naturseide sehr nahe und ist in 10–15%iger kochender wässriger Lösung einer Neutralseife unlöslich; die Festigkeit der Fä-

den blieb zum Teil länger als 1½ Jahre unverändert, jedoch kann trotz strenger Einhaltung der Bedingungen geschehen, daß Fäden geringerer Güte, besonders bei dickeren Fasern, sich ergeben und vor allem Sprödigkeit aufweisen, oder überhaupt kein Faden erhalten wird, so daß ein betriebsmäßiges Verspinnen nach diesem Verfahren kaum möglich ist.

Werden als Fällbäder 30–40%ige wässrige Tanninlösungen benutzt, so sind dauerhafte Fäden nur nach vollkommenem Auswaschen des Tannins zu erhalten, eignen sich aber ebenfalls nicht zur technischen Herstellung.

Ein erfolgversprechendes Verfahren stammt von E. Roßner¹⁸⁾. Zum Umlösen von Seidenfibroin bei gewöhnlicher Temperatur wird Orthophosphorsäure benutzt, mittels deren man eine viscose und genügend lange Zeit haltbare Masse erhält. Eine bei Zimmertemperatur hergestellte Lösung von Seidenfibroinabfällen in Phosphorsäure ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden, bei 0° einen Tag und länger, ohne Beeinträchtigung der Regenerationsfähigkeit haltbar. Die vergleichsmäßige Viscosität einer Fibroinlösung in Phosphorsäure beträgt ein Mehrfaches von der Viscosität einer gleichstarken Fibroinlösung in Neutralsalzen, z. B. in Lithiumbromid; es herrschen dementsprechend ganz verschiedene Verhältnisse in beiden Lösungen.

Zur Erlangung eines Seidenfadens aus den viscosen Phosphorsäurelösungen werden Fällbäder in Gestalt wässriger Lösungen von Alkalisalzen starker Säuren verwendet, z. B. von Kochsalz. Dies geschieht am besten in Gegenwart von Alkalisalzen schwacher Säuren, wie Natriumacetat oder Ammonformiat, die sich mit der Phosphorsäure unter Bildung von Phosphaten umsetzen und dadurch beschleunigend auf die Koagulation einwirken. Anschließend an die Koagulation wird der Faden im Fällbad oder außerhalb des Fällbades unter Strecken versponnen, welches ohne Schwierigkeiten geschieht.

Man arbeitet beispielsweise wie folgt:

1 Teil Seidenabfälle und
10 Teile 85%ige Phosphorsäure

werden bei Zimmertemperatur verrührt, das Lösen nimmt nur wenige Minuten in Anspruch. Man läßt zweckmäßig die Lösung so lange stehen, bis sie mit Leichtigkeit lange, gleichmäßige Fäden gibt, die durch das Fällbad gezogen werden. Besser ist es jedoch, die Masse durch Capillaren oder geeignete Düsen in die Fällflüssigkeit zu drücken, die z. B. aus:

25% Natriumchlorid und
5–10% Ammonformiat

besteht. Die Fällung vollzieht sich innerhalb kurzer Zeit, worauf die Fäden sofort unter starker Streckung ausgezogen und auf eine Spule aufgewickelt werden. Im Verlaufe des Aufspulens erstarrt der Faden vollständig und nimmt Seidenglanz an. Darauf wird er gut ausgewaschen und getrocknet.

Der auf diese Weise hergestellte Faden weist eine Reißfestigkeit von etwa 1,5 kg/den und eine Dehnung von 12–15% auf.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Umfällen von Seidenabfällen Aussicht auf einen technischen Erfolg hat, für welchen jedoch noch umfangreiche Vorarbeiten notwendig sind. [A. 174.]

¹⁸⁾ Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 510 489 v. 15. 11. 1928.

¹²⁾ E. Burkard, W. Dehn u. H. Rathsburg, D. R. P. 432 180 v. 26. 6. 1924.

¹³⁾ Repts. of Imper. Ind. Res. Inst. 7, 1 [1926]; Kolloid-Ztschr. 45, 38 [1928].

¹⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 46, 41, 43 [1928].

¹⁵⁾ Vgl. a. a. O. 46, 38.

¹⁶⁾ Vgl. Carlo Foa, Kolloid-Ztschr. 10, 11 [1912]. E. M. Shelton und T. B. Johnson, Ind. Engin. Chem. 22, 387 [1930].

¹⁷⁾ A. a. O. 45, 39, 162.