

Herstellung von Celluloseacetätfäden im Laboratorium.

Von G. v. FRANK, H. E. KRÜGER und W. WALTER WOLFF.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 3. Februar 1931.)

Das Interesse, die Brauchbarkeit verschiedener Produkte zur Kunstfaserherstellung zu prüfen, sowie die steigende Bedeutung der wissenschaftlichen und technischen Untersuchung der Vorgänge bei der Bildung der Kunstfaser machen es oft wünschenswert, Spinnversuche im Laboratoriumsmaßstabe durchzuführen. Besonders häufig werden solche Fragen bei dem Studium der Celluloseester- und -ätherlösungen auftreten, deren Herstellung und Handhabung z. B. im Vergleich zu der umständlichen Bereitung und großen Empfindlichkeit von Viscose- und Kupferoxydammoniakcelluloselösungen relativ einfach ist. Im folgenden soll je ein Beispiel einer bequemen Apparatur für das Trocknen und Nassspinnen solcher Lösungen von Celluloseacetat beschrieben werden, die in unserem Institut seit längerer Zeit in Verwendung sind. Natürlich sind die beschriebenen Apparaturen auch für das Verspinnen anderer Celluloseester oder -äther geeignet. Sie sind besonders dann von Vorteil, wenn die spinntechnische Eignung von zunächst in sehr kleiner Menge hergestellten Präparaten geprüft werden soll. Man darf an die Gleichmäßigkeit der erzeugten Seide keine allzu hohen Anforderungen stellen, aber die Apparatur gestattet die qualitative Materialerprobung, die Feststellung des Einflusses von Zusätzen zur Spinnlösung und die Lösung ähnlicher Aufgaben.

A. Trockenspinnapparatur.

Vorversuche zeigten, daß es vorteilhaft war, die im Industriebetrieb bewährte Anordnung des Spinnschachtes und der Warmluftführung grundsätzlich beizubehalten. Dementsprechend wurde ein senkrecht stehender Spinnschacht, allerdings von verhältnismäßig kleinen Dimensionen, benutzt, in dem der Faden von oben her eingesponnen wurde, während die zur Trocknung dienende Luft von unten her in den Schacht geblasen wurde.

Da für den einzelnen Versuch als Spinnstoffmenge der Inhalt eines größeren Reagensglases, das sind etwa 45 cm³, genügen sollte, war es ausgeschlossen, Titerpumpen oder solche Filtervorrichtungen, die das Volumen der Apparatur vergrößern, anzuwenden. Aus dem gleichen Grunde mußte auch die Rohrleitung zwischen Düse und Spinnstoffbehälter möglichst kurz gemacht werden. Spinnstoffgefäß und Düse nebst Verschraubung wurden deshalb zu einer kleinen Apparateeinheit zusammengefaßt, die im oberen Teil des Schachtes selbst eingeschmolzen wurde.

Der zum Auspressen der Spinnlösung nötige Druck wird durch Anschluß des starkwandigen Spinnstoffbehälters an eine Luft- oder Stickstoffflasche erhalten. Es können Drucke bis zu 100 at angewendet werden.

Bei sorgfältiger Konstanthaltung des Druckes bleibt die Gleichmäßigkeit des erzeugten Fadens gewahrt, so daß das Fehlen einer Titerpumpe nicht stört. Die unbedingt nötige Reinigung der Spinnlösung wird kurz vor der Düse durch Filterscheibchen bewirkt, die zwischen die Verschraubungen geklemmt werden. Eine bedeutende Querschnittsvergrößerung wird so vermieden, trotzdem genügt die wirksame Filterfläche erfahrungsgemäß mindestens für die Dauer eines Versuches.

Da sich das Druckgefäß mit der Spinnlösung im Schacht selbst befindet, ist die Temperatur der Lösung unabhängig von der Schachttemperatur zu regeln. Hierfür ist das Druckgefäß mit einem Mantel umgeben, der

mittels einer kleinen Schieberpumpe dauernd von Wasser der gewünschten Temperatur durchströmt wird.

Die Absicht, als Spinnorgan eine Brause zu verwenden, wurde nach mehreren Vorversuchen aufgegeben. Abgesehen davon, daß die Brause relativ viel Lösung zur Füllung beansprucht, dauert es auch einige Zeit, bis die vielen Einzelfäden fehlerfrei laufen, so daß schon allein das Anspinnen zuviel Lösung verbraucht. Bei der Brause sind auch die Bedingungen, unter denen man ein störungsfreies Spinnen erzielen kann, viel enger gezogen. Konzentration der Lösung, Spindruck, Temperatur der Lösung sowie des Schachtes, Gehalt der Schachtluft an Lösungsmitteldampf sowie Länge des Schachtes müssen gut aufeinander abgestimmt sein, wenn man mit der Spinnbrause Fäden erzeugen will. Diese Schwierigkeiten waren durch Verwendung einer einzelnen Spinnkapillare an Stelle der Spinnbrause leicht zu vermeiden. Man erhält dann allerdings nur einen Einzelfaden, hat aber den Vorteil eines größeren Spielraumes in der Wahl der Versuchsbedingungen und dadurch eines guten Fadenansatzes auch bei schwer verspinnbaren Lösungen.

Bei hohen Arbeitsdrucken ist ein gutes Abdichten der Düse gegen die Zuflußleitung schwierig, gelingt aber dadurch, daß die Düse in ein besonderes Fassungsrohrchen eingekittet wird, das dann ohne Gefahr für die Glasdüse stark genug an die Dichtungsfläche gepreßt werden kann.

Die Düsenverschraubung nebst Steigrohr ist bequem auswechselbar und in mehrfacher Ausführung vorhanden. Daher ist es leicht — und dies muß als besonderer Vorteil der Apparatur hervorgehoben werden —, verschiedenartige Spinnlösungen schnell nacheinander zu verspinnen.

Regelbar an der Apparatur ist:

a) Der Spindruck, der durch das Reduzierventil an der Stahlflasche eingestellt werden kann. Durch den Druck wird die Austrittsmenge der Spinnlösung und damit auch die Spinn geschwindigkeit bestimmt. b) Die Aufspulgeschwindigkeit durch geeignete Schaltung des Motors. Hierdurch wird auch die gegebenenfalls gewünschte Streckwirkung reguliert. c) Die Schachttemperatur. Die Erwärmung der Luft bewirken mehrere Heizkörper, die sich im Schacht vor der Einströmungsöffnung befinden. In die Stromzuleitung zu den Heizkörpern sind Widerstände eingeschaltet, so daß von außen der Wärmezustand des Schachtes einstellbar ist. d) Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft. Da die Luft einer Preßleitung entnommen wird, ist die durchgehende Luftmenge durch Betätigung des Leitungsventils regelbar. e) Die Temperatur der Spinnlösung durch das im Doppelmantel des Druckgefäßes strömende Wasser.

Meßbar sind:

a) Der Spindruck durch ein mit der Druckleitung verbundenes Manometer. b) Die Aufspulgeschwindigkeit durch einen Umdrehungszähler an der Spulenachse. c) Die Schachttemperatur durch Quecksilberthermometer in der Mitte des Schachtes und in der Höhe der Spindüse. d) Die Temperatur der Spinnlösung indirekt durch Messung der Temperatur des umlaufenden Wassers in einem Thermometergefäß kurz vor dem Spinnstoffbehälter. e) Die Luftgeschwindigkeit mittels eines in die Zuleitung eingefügten Strömungsmanometers.

Bei dem Spinnen eines Einzelfadens verdunstet nur sehr wenig Lösungsmittel; Rückgewinnung und Dichtigkeit des Spinnschachtes sind daher nicht erforderlich.

Beschreibung der Apparatur.

1. Der Spinnschacht mit Hilfsvorrichtung.

Abb. 1 zeigt die Anordnung des Spinnschachtes im Auf- und Seitenriß. Der Schacht ist aus starkem Weißblech hergestellt und nach außen durch eine dicke Lage Asbest gegen Wärmeverluste geschützt. Er besitzt einen U-förmigen Querschnitt (vgl. den in Abb. 1 in Höhe des Fadenführers gezeichneten Querschnitt). Auf den beiden angebogenen Auflageflächen sind drei Türen befestigt,

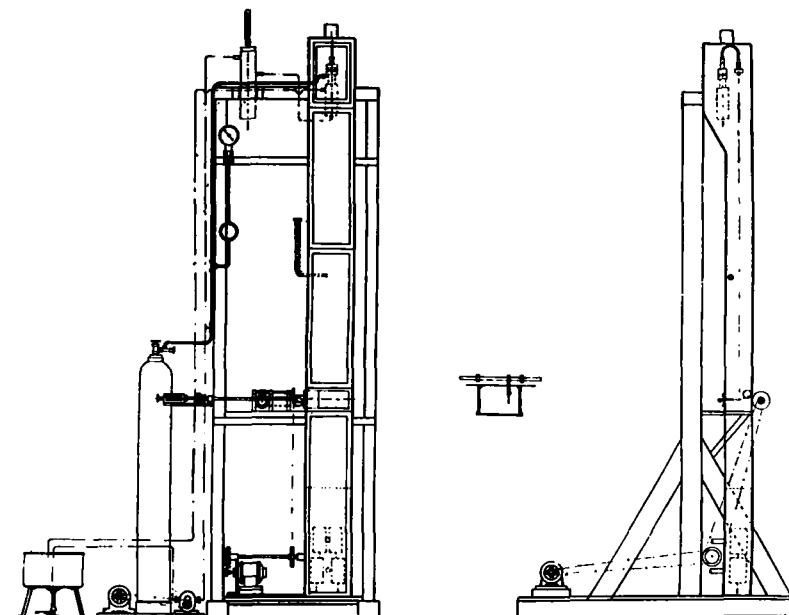


Abb. 1. Spinnschacht im Auf- und Seitenriß.

die aus Metallrahmen mit Füllung bestehen. Die unterste Tür, die der Einwirkung der Heizkörper ausgesetzt ist, enthält eine Platte aus Asbestschiefer, die beiden oberen sind mit Glasplatten versehen. Zwischen der Asbestschiefertür und der Glastür befindet sich ein mehrere Zentimeter breiter Spalt, aus dem der Faden auf die Spule heraustritt. Oben ist der Schacht durch eine abnehmbare Haube mit Glastür abgeschlossen. Die Abluft kann aus einem Rohrstutzen auf dem Dach der Haube entweichen.

Der Spinnschacht mit seinen Hilfsseinrichtungen ist an einem Holzgerüst, dessen Maße aus der Abb. 1 hervorgehen, montiert. Abb. 2 zeigt die gesamte Versuchsanordnung im Lichtbild.

Hinter dem Spalt zwischen der unteren und mittleren Tür auf der Rückseite des Schachtes ist der Fadenführer angeordnet. Dieser bewegt ein Metallstäbchen mit Klemmschraube, den Fadenführer, in einem über die ganze Schachtbreite gehenden horizontalen Schlitz hin und her. Ein langer schmaler Schieber, durch den das Stäbchen hindurchgeht, und der daher von dem Fadenführer mitgenommen wird, hält den Schlitz in der Rückwand dauernd geschlossen. Mittels der Klemmschraube kann ein Fadenhalter in Form eines Häckchens aus starkem Nickeldraht am Fadenführer befestigt werden. Zur Bewegung des Fadenführers dient eine der üblichen Vorrichtungen. Ferner ist ein fester Fadenhalter, der als Hilfsvorrichtung beim Anspinnen dient, in gleicher Höhe mit dem beweglichen Fadenführer an der linken Seitenwand angeordnet.

Die Aufspulvorrichtung zur Aufnahme des erzeugten Fadens befindet sich auf der Vorderseite des Schachtes vor dem Schlitz zwischen der unteren und mittleren Tür. Sie besteht aus der Stahlachse S (Abb. 3), die an einem Ende den Spulenkern aus Holz H trägt. Dieser ist an vier

Stellen der Länge nach eingeschlitzt und mit den Stahl drahtfedern T versehen, die festen und zentralen Sitz der Spinnspule bewirken. Ein schmaler Metallring von sonst gleichen Dimensionen wie die Spinnspule ist bei A auf dem Holzkörper befestigt. Er dient als Hilfsspule beim Anspinnen, außerdem als Anschlag für die aufzusteckenden Spinnspulen.

Mit der Achse sind weiterhin verbunden die Schnurräder R und das Zählwerk Z, das durch die ausschaltbare Reibungskupplung K nach Bedarf in Betrieb gesetzt werden kann.

Im untersten Teil des Spinnschachtes ist die Vorrichtung zur Erwärmung der Luft eingebaut. Durch einen Rohrstutzen in der Rückwand strömt Preßluft in den

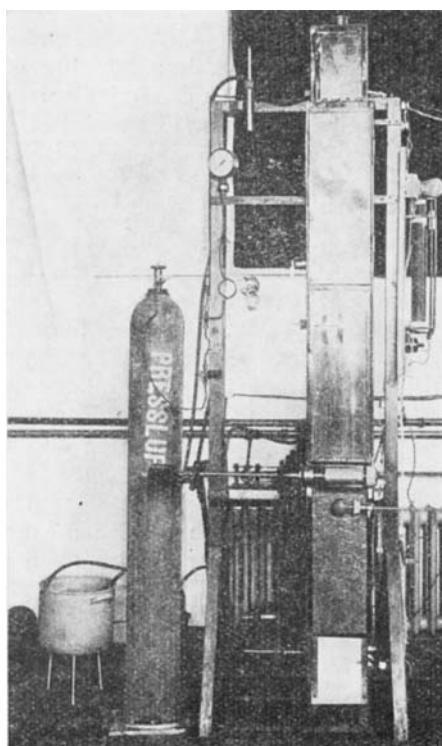
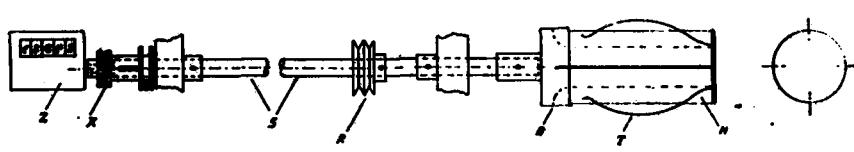


Abb. 2. Trockenspinnapparatur.

Schacht ein. Sie trifft auf vier einzeln schaltbare elektrische Heizkörper, wie sie in den elektrischen Heizsäulen üblich sind. Über den Heizkörpern ist ein engmaschiges Metallsieb angeordnet, das dazu dient, den Luftstrom gleichmäßig über den Schachtquerschnitt zu verteilen, außerdem aber herabfallende Fadenstücke

Abb. 3. Aufspulvorrichtung.
S = Stahlachse; H = Spulenkern; T = Stahldrahtfedern; A = Metallring; R = Schnurräder;
Z = Zählwerk; K = Reibungskupplung.

vor Berührung mit den Heizkörpern zu schützen. Die Temperatur der aufsteigenden Luft wird durch das Winkelthermometer in der Mitte des Schachtes gemessen, ferner befindet sich ein Thermometerstutzen in der Haube.

Das zum Herauspressen der Spinnlösung aus der Spindüse benutzte komprimierte Gas wird einer Stahlflasche entnommen, die durch eine Hochdruckleitung aus Kupferrohr 6×1 mm mittels Konusverschraubungen mit dem innerhalb des Schachtes befindlichen Spinngefäß verbunden ist. Die Druck-

leitung wird vervollständigt durch das Manometer bis 100 at und das Entlüftungsventil, das gestattet, bei Unterbrechung des Versuches nach Schließen des Reduziventils an der Bombe, den Druck aus der Leitung abzulassen.

Ein Elektromotor, der durch Widerstandsschaltung nach Barkhausen gut regulierbar ist, sowie ein Vorgelege befinden sich auf der Grundplatte der Apparatur und treiben Fadenführer sowie Spule an.

Die Lampe unterhalb der Spule ermöglicht eine dauernde Kontrolle des auflaufenden, oft schwer sichtbaren Fadens.

2. Das Druckgefäß mit der Spinddüse.

Den wesentlichen Teil der Apparatur bildet das Druckgefäß für die Spinnlösung mit Filter und Düsenverschraubung. Das Druckgefäß selbst (Abb. 4) besteht aus dem Messingrohr A von 3,5 mm Wandstärke, das von dem Wassermantel B mit den Zu- und Ableitungsstutzen C und D versehen ist. Der mit dem Druckgefäß fest verbundene Sechskantring E gestattet ein Festhalten desselben mit dem Schraubenschlüssel. Das Gefäß wird durch eine Kappe F aus Sechskantmessing mit eingelegtem Dichtungsring verschlossen, in erstere ist das kupferne Steigrohr G mittels des Gewindekopfes H und der Dichtungsscheibe J aus Vulkanfiber eingesetzt. Der Rohrbogen aus Kupfer K kann mit der Überwurfmutter L an H befestigt werden. Auch hier wird durch einen zwischengelegten Fiberring die Dichtung bewirkt. Der Gewindestutzen M am anderen Bogenende trägt Filter und Düse. Die Spinnlösung, die durch den Kupferbogen zur Düse strömt, wird durch ein ganz feines Nickel- oder V2A-Sieb, das von der Gewindekappe N gehalten wird, von größeren Verunreinigungen befreit. Auf das Außengewinde von N paßt die Messingmutter O, die ein Feinfilter aus Filz und die Spinddüse

Ränder der Düse und die Messingfassung ein Filtertuchscheibchen und ein Bleischeibchen gebracht. Abb. 5 zeigt den Düsen Teil noch einmal in vergrößerter Darstellung.

Bei den Spinnversuchen kamen käufliche gläserne Spinnkapillaren von 0,08 und 1,0 mm Dmr. in Anwendung.

Da schon kleine Staubteilchen die Capillare völlig verstopfen, muß auf peinlichste Reinhaltung aller mit der Spinnlösung in Berührung kommenden Apparateile gesehnen werden. Es erwies sich als zweckmäßig, das kupferne Steigrohr G, den Rohrbogen K sowie die Verschraubungsstücke N und O bei Nichtbenutzung in Stöpselgläsern unter reinem Aceton aufzubewahren.

Die Gläser für die Aufnahme der Spinnlösung waren aus starkem Glas gefertigt, außen 150 mm lang und 22 mm im Durchmesser.

Eine kleine Schieberpumpe förderte das Wasser aus einem größeren Vorratsgefäß (etwa 30 l Inhalt) durch den Wassermantel des Druckgefäßes. Das Wasser konnte beliebig temperiert und dadurch die Spinnlösung unabhängig von der Schachttemperatur auf gewünschter konstanter Temperatur gehalten werden.

3. Herstellung der Spinnlösung.

Man benutzt zweckmäßig einen gläsernen Homogenisierapparat, der bereits an anderer Stelle beschrieben wurde¹⁾. Für Probeversuche geht man am besten von einer 18%igen acetonischen Lösung käuflichen Celluloseacetats aus, deren Herstellung als Musterbeispiel hier geschildert werden soll.

In den Apparat gibt man die abgewogene Acetatlösung und füllt die nötige Menge Aceton auf, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß das Lösungsmittel gleich die ganze Masse gut durchdringt. Dann wird mit einem Stopfen verschlossen und gewartet, bis das Acetat gut gequollen ist, was nach etwa zwölf Stunden der Fall zu sein pflegt. Hierauf wird der Spiralührer eingesetzt, der gläserne Dichtungskragen mit Lösungsmittel, in unserem Fall also Aceton, gefüllt, und der Inhalt bis zur völligen Homogenisierung ungefähr acht Stunden lang durch langsame Rotation der Rührschnecke in Umlauf versetzt. Durch ein Wasserbad wird die Temperatur dabei auf etwa 35° gehalten. Die fertige Lösung wird dann unter möglichster Vermeidung von Acetonverlusten in die Spinngläser in der Weise umgefüllt, daß man nach Herausziehen und Abtropfen des Spiralührers Apparat und Rohr mittels eines weiten und kurzen Gummischlauches so verbindet, daß Glas an Glas stößt und dann durch Kippen die Acetatlösung in das Glas fließen läßt.

Die Anwendung des Homogenisier-Apparates und das Umfüllen bedingen unvermeidliche Materialverluste. Müssen auch diese vermieden werden, so genügt es zur Not auch, die Lösung im Spinngefäß selbst anzusetzen und das Homogenisieren dadurch zu bewirken, daß man das Glas häufig umkehrt und dazwischen eine Zeitlang stehen läßt. Die aufsteigende, den ganzen Rohrquerschnitt erfüllende Luftblase sorgt dann für hinreichende Durchmischung der Lösung.

4. Vorbereitung des Spinnversuchs.

Man beginnt mit Einketten einer Anzahl Spindüsen in die zugehörigen Fassungen, so daß stets mehrere gebrauchsfähige Düsen zur Hand sind. Das Einketten muß sehr sorgfältig und vorsichtig geschehen, damit keinerlei Staubteilchen, die später leicht zu Düsenverstopfungen führen, vorhanden sind.

Nachdem die Einzelteile, nämlich das Blei- und das Filtertuchscheibchen sowie die Messingfassung und das Filtersieb mit Aceton unter Anwendung einer Bürste (Zahnburste mit Holzstiel) gut gereinigt sind, wird auf die Glasdüse, deren capillarer Teil auf etwa 1 mm Länge gekürzt ist, das Tuch und das Bleischeibchen geschoben. Dann erhitzt man den

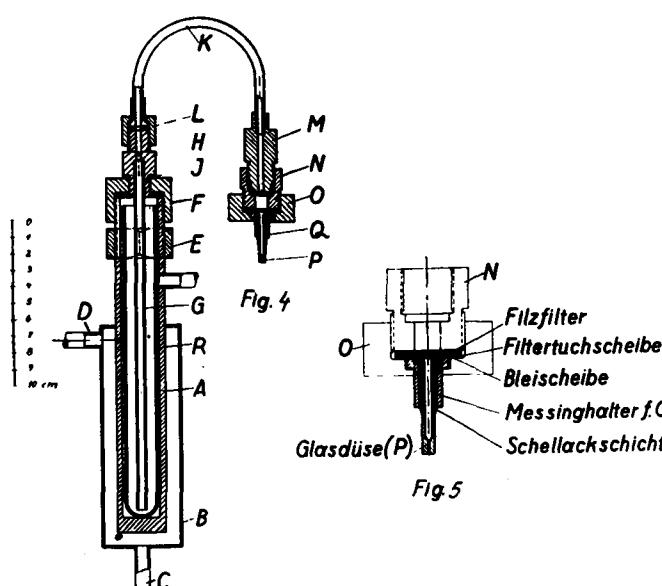


Abb. 4 u. 5. Druckgefäß und Düsenverschraubung.

A = Messingrohr; B = Wassermantel; C u. D = Zu- und Ableitungsstutzen; E = Sechskantring; F = Kappe; G = Steigrohr; H = Gewindekopf; J = Dichtungsscheibe; K = Rohrbogen; L = Überwurfmutter; M = Gewindestutzen; N = Gewindekappe; O = Messingmutter; P = Spinddüse; Q = Messinghalter.

mit ihrer Messingfassung hält. Besonders bei hohen Spindrücken macht es Schwierigkeiten, die gläserne Düse unversehrt bis zum völligen Dichthalten gegen die Unterlage zu pressen, daher wurde die Düse P mit Schellack (oder anderen geeigneten Kitten) in einen besonderen Halter Q eingesetzt. Um zu verhindern, daß Schellackteilchen von der Spinnlösung abgeschwemmt und in die Düse gebracht werden, wurde zwischen die

¹⁾ Chem.-Ztg. 53, 259 [1929].

mittleren Glasteil mit dem Zündflämmchen eines Bunsenbrenners und bestreicht ihn mit einem Schellackstäbchen. (Solche Stäbchen kann man leicht herstellen, wenn man Schellack in einem Schälchen bis zum Schmelzen [nicht überhitzen!] erwärmt und die Schmelze in ein kaltes Winkeleisen ausgießt). Es gelingt so, eine zur Abdichtung ausreichende Schellackmenge an die Glasdüse zu bringen. Auf die Düse schiebt man dann unter drehender Bewegung die vorher erwärme Messingfassung und preßt schließlich das ganze stark gegen eine Unterlage aus weichem Holz, indem man die Metallfassung mit einer Flachzange festhält. Dadurch schiebt sich der Wulst der Düse in die passende Aussparung des Messinghalters, und das Tuch- und das Filterscheibchen legen sich an das Glas an, so wie es in Abb. 5 dargestellt ist. Der Glasrand liegt jetzt so tief, daß der Messingrand von Q allein den Druck der Preßdichtung aufnimmt.

Jetzt folgt das Zusammensetzen der Düsenverschraubung und des Filters sowie ihre Verbindung mit dem

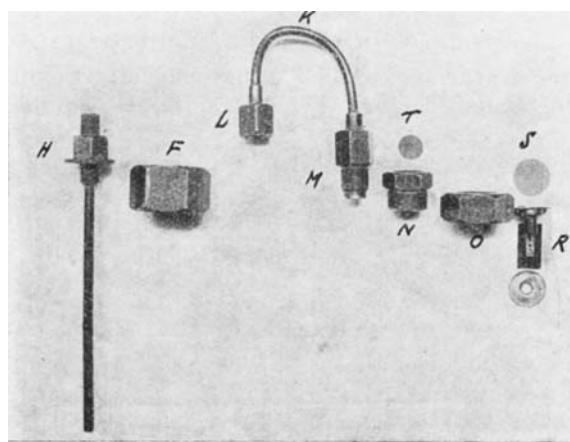


Abb. 6. Einzelteile der Düsenverschraubung.

R = Düse; S = Filzfilter; O = Mutter; N = Gewindekappe; T = Grobfilter; M = Gewindekopf; L = Überwurfmutter; K = Rohrbogen; H = Steigrohr; F = Verschlußmutter.

Steigrohr und dem Druckgefäß. Abb. 6 zeigt die zusammengehörigen Einzelteile.

Die nach der soeben gegebenen Anweisung eingekittete Düse ist in R dargestellt, darunter noch gesondert das Dichtungsscheibchen aus Blei. S ist das Filzfilter, O die Mutter zum Festschrauben der Düse an N. T ist das Grobfilter aus Metallgewebe, M der Gewindekopf, an dem Düse und Filter befestigt werden. Mittels der Überwurfmutter L wird der Rohrbogen K mit dem Steigrohr H verbunden. F ist die Verschlußmutter des Druckgefäßes, in die das Steigrohr H eingeschraubt wird. Diese Einzelteile werden in folgender Weise zusammengesetzt:

Zunächst legt man das Filter T in die Fassung N und schraubt sie auf M auf. Dann wird das Steigrohr H in die Mutter F unter Zwischenlage eines Fiberringes eingesetzt. Schließlich wird die Düse R in die Mutter O eingesetzt.

Nach dieser Vorbereitung der Einzelteile wird das Glas mit der Spinnlösung in das im Schacht befindliche Druckgefäß eingesetzt und dieses mittels des Teiles FH unter Einführung des Steigrohres fest verschlossen, nachdem vorher ein Fiberdichtungsring in F eingelegt wurde. Dann wird, ebenfalls unter Zwischenfügung eines Dichtungsringes, L auf H geschraubt und die Überwurfmutter festgezogen, während der Rohrbogen K in der richtigen Lage festgehalten wird. Zum Schluß wird dann die Düse mittels der Mutter O an N befestigt.

Das Entlüftungsventil der Hochdruckleitung bleibt stets bis zum Versuchsbeginn geöffnet, da sonst, bei nicht ganz dichtem Reduzierventil, vorzeitig Spinnlösung in die Düse gedrückt wird.

5. Ausführung des Spinnversuchs.

Nach Einstellung der Wassertemperatur im Wasserbehälter (Abb. 1) wird die Wasserpumpe in Betrieb gesetzt und dadurch die Spinnlösung auf 35° erwärmt. Dann wird ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur gepreßt und nach Einschaltung der Heizung eine Schachttemperatur von 60° einreguliert. Nun setzt man die Spulvorrichtung in Gang, schließt das Entlüftungsventil und gibt auf die Spinnlösung durch Öffnen des Reduzierventils Druck. Bei 25 at würde bei der hier beispielsweise benutzten 18%igen Cellitlösung der Faden laufen.

Tritt, was zuweilen vorkommt, an der Düse statt Fadenbildung Klumpenbildung ein, so kann man durch Reinigen der Düsenfläche durch rasches Überstreifen mit dem Daumennagel oder durch schnelles Überwischen mit Filtrerpapier meist die Fadenbildung herbeiführen. Läuft der Faden, so wird der Schacht durch Aufsetzen der Haube geschlossen, der Faden nach Öffnen der mittleren Tür erfaßt, auf die Spule gebracht und die Tür nach Einlegen des Fadens in den bewegten Fadenführer geschlossen.

Nun beginnt das eigentliche Einregulieren des Spinnvorganges, eine Arbeit, die sich nach der vorliegenden Spinaufgabe richtet. Man wird, falls die Spinngeschwindigkeit noch zu gering ist, Spindruck und Umlaufzahl der Spule erhöhen. Wird möglichst große Verstreckung gefordert, so geht man mit der Aufspulgeschwindigkeit bis nahe an die Reißgrenze. Ist der Faden an der Spule noch nicht hinreichend getrocknet, so kann man die Luftgeschwindigkeit erhöhen oder die Temperatur steigern. Änderung dieser Faktoren variiert auch Querschnittsform, Dehnbarkeit, Knitterzahl oder Festigkeit. Erst viele, völlig durchgeführte Versuche geben ein Bild von dem Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen auf den entstehenden Faden. Sie bilden aber auch einen wesentlichen Teil der Spinnarbeit.

Hat man sich für eine bestimmte Kombination der Versuchsbedingungen entschieden, so muß die erste Spule, die unansehnlich ist und teilweise unbrauchbares Fadenmaterial trägt, gegen eine frische ausgewechselt werden. Mit Hilfe einer langstieligen Drahtgabel nimmt man den laufenden Faden aus dem Fadenführer und hängt ihn in den feststehenden Fadenhalter an der linken Spinnschachtseite ein. Der Faden läuft jetzt auf die Hilfsspule A (Abb. 3) auf. Nun kann man durch einen raschen Griff die Spule von dem in Umdrehung befindlichen Kern H abziehen und ebenso eine frische Spule aufstecken. Wenn man jetzt den Faden wieder auf den bewegten Fadenführer überlegt, läuft der Faden in sauberen Windungen auf die neue Spule auf. Nach je 2000 m nimmt man zweckmäßig Spulenwechsel vor. Man kann dann auch, falls nötig, die Versuchsbedingungen ändern.

Wichtig ist es, die Spulen gut sichtbar zu numerieren und über jede Spule genau Buch zu führen, damit schließlich die Versuchsergebnisse bequem auszuwerten sind.

Sobald die Spinnlösung verbraucht ist, bildet sich an der Düse Schaum und der Faden reißt ab, der Versuch ist beendet. Man schließt jetzt das Druckreduzierventil, entspannt die Druckapparatur durch Öffnen des Entlüftungsventils und schaltet Wasserpumpe, Heizung und Spulvorrichtung aus.

6. Reinigung der Apparatur.

Sofort nach Beendigung des Versuches wird die Apparatur gereinigt, damit nicht eingetrocknete Reste der Spinnlösung eine baldige Wiederbenutzung der Spinnmaschine unmöglich machen. Man löst nach Entfernung der Haube zunächst die Mutter O (Abb. 4) und entfernt sie mit der Spindüse. Die

Düse wird dann aus dem Fassungsröhrchen nach starkem Anwärmen herausgenommen und verworfen. Die Metallteile werden in Aceton gelegt. Dann schraubt man die Mutter F mit Steigrohr und Rohrbogen heraus, entfernt das Glas aus dem Druckgefäß, setzt ein neues Glas mit frischem Aceton ein, schraubt F wieder auf und treibt das Lösungsmittel durch vorsichtiges Öffnen des Reduziventils langsam durch die Spinnstoffleitung. Dieses Durchspülen erfolgt dreimal. Dann wird die Mutter F nebst Armaturen endgültig entfernt, alle Teile werden auseinandergenommen und bis zur Wiederbenutzung in Aceton aufbewahrt.

7. Prüfung des erhaltenen Fadens.

Wenngleich die Handhabung des sehr feinen Einzelfadens schwierig ist, gelingt sie bei einiger Übung dennoch schnell mit Sicherheit. Zur Denierbestimmung stellt man die Spule aufrecht, versieht sie mit einem Metalleinsatz mit hochglanzpoliertem Rand, wie sie in der Kunstseideindustrie üblich sind, läßt den Faden langsam auf eine Haspel mit Zählwerk, die am besten genau 1 m Umfang hat, auflaufen. Es genügen schon 50 m zu einer Bestimmung, besser ist es natürlich, eine größere Fadenlänge zu benutzen. Der Faden wird dann von der Haspel abgenommen, zu einem Zöpfchen zusammengedreht, falls nötig, konditioniert und dann auf der Präzisionswaage gewogen. Das Gewicht von 9000 m ergibt dann den Titer. Bestimmung der Festigkeit und der Dehnung in trockenem und nassem Zustand erfolgt mit dem Einfadenschopper in bekannter Weise. Knitterzahl sowie Querschnitt werden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden untersucht²⁾.

Zur Illustration der erhaltenen Resultate mag aus den vielen Versuchen ein Beispiel herausgegriffen werden:

Lösungsmittel Aceton-Alkohol 8:2, Druck 35 at, Schachttemperatur 55°, Spinngeschwindigkeit 167 m/min, Düse 0,08 mm Durchmesser, Titer 3,0, Festigkeit 147 g/100 Deniers.

B. Naßspinnapparatur.

Gegenüber dem einfachen Trockenspinnen wird man dem umständlicheren Naßspinnen nur dann den Vorzug geben, wenn es sich entweder wirtschaftlicher als jenes gestalten läßt oder aber eine Seide besonderer Art zu liefern imstande ist. Für die Wirtschaftlichkeit beim Trockenspinnen ist die Wiedergewinnung des Lösungsmittels ausschlaggebend; in dieser Hinsicht sind nun, wie bekannt, in den letzten Jahren so erhebliche Fortschritte erzielt worden, daß auch die Anwendung des nassen Verfahrens vermutlich keine erhebliche Verbesserung ermöglicht.

Anders liegen die Verhältnisse bezüglich des zweiten Punktes. Dadurch, daß beim Naßspinnen im Gegensatz zum Trockenspinnen die Koagulation langsam vorgenommen werden kann, wird ein sehr erhebliches Verstrecken der Fäden möglich. Es kann ihnen auf diese Weise Festigkeit und fast beliebige Feinheit erteilt werden. Aus diesem Grunde war es auch im vorliegenden Falle geboten, für das Naßspinnen eine Streckspinnapparatur zu bauen.

Das Prinzip dieses Verfahrens besteht bekanntlich darin, die aus der Spinnbrause austretenden Fäden mittels eines strömenden, allmählich beschleunigten Fällbades zu „verstrecken“, wie dies zuerst Thiele bei der Kupferseide ausgeführt hat.

Da die zumeist benutzten Auflösungen der Ester in Aceton eine geringere Dichte besitzen als die mehr oder weniger hochkonzentrierten Fällbäder, erscheint es am bequemsten, im Gegensatz zu dem bei der Herstellung der Kupferseide angewandten Verfahren mit auf-

wärts strömendem Fällbad zu arbeiten. Zu achten ist auf leichte Zugänglichkeit der Brausenoberfläche und bequeme Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit des auf konstanter Temperatur zu haltenden Fällbades. Wesentliche Teile der Apparatur konnten aus Glas gefertigt werden, so daß die Vorgänge beim Spinnen gut beobachtbar sind.

Als Spinnorgane kommen beim Naßspinnen Spinnbrausen zur Anwendung, da beim Verstrecken ein Einzelfaden meist nicht genügend widerstandsfähig ist.

Bezüglich der Menge des zu verwendenden Fällbades ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß eine zu kleine Menge auch bei kurz dauerndem Spinnversuch durch Aufnahme von Lösungsmitteln aus der Spinnlösung allzu leicht eine beträchtliche Veränderung ihrer Zusammensetzung erfährt, eine zu große Menge aber der bequemen Erprobung verschiedenster Fällbadzusammensetzungen hinderlich ist.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 7) besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen: Behälter für die Spinnlösung

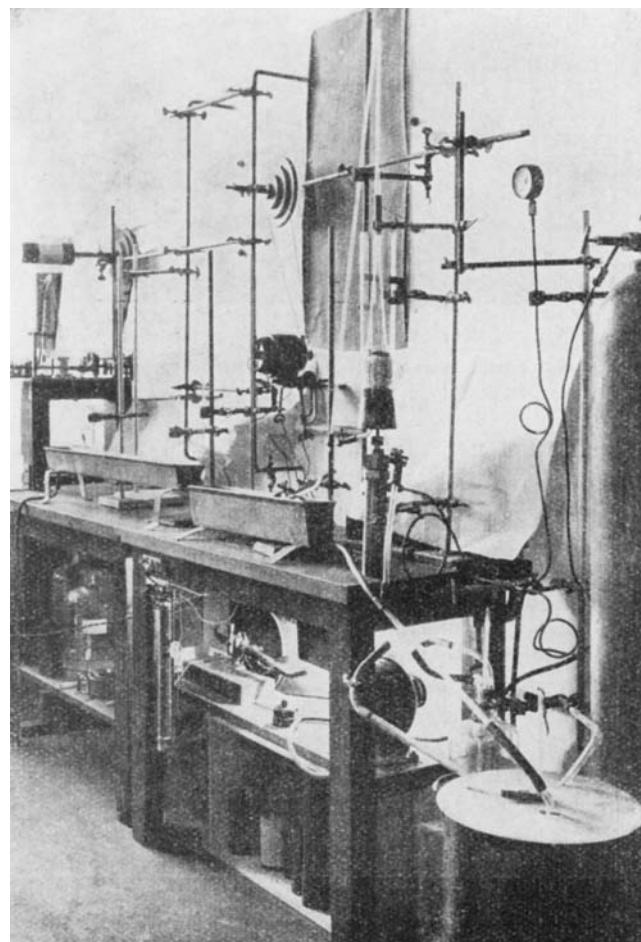


Abb. 7. Naßspinnapparatur.

nebst Brausenhaltevorrichtung, Fällzylinder mit Heberrohr, Nachbehandlungsbad, Spulvorrichtung und Fällbadförderung.

Zur Aufnahme der in einem weiten Reagensrohr befindlichen Spinnlösung dient das Druckgefäß A (vgl. Abb. 8). Die Spinnlösung wird mittels Preßluft, deren Druck durch ein Feinregulierventil genau eingestellt werden kann, durch ein in die Lösung eintauchendes Rohr B zur Spinnbrause hochgedrückt. Die Brause C wird durch einen besonderen Brausenhalter D aus Messing mit dem Steigrohr verbunden. Vor ihrem Ein-

²⁾ A. Herzog, Mikroskop. Untersuchung der Seide und der Kunstseide, Springer, Berlin 1924.

tritt in die Spinnbrause muß die Spinnlösung eine in dem Brausenhalter angebrachte Filtriervorrichtung passieren.

Das Steigrohr durchtritt axial den Gummistopfen E, der den gläsernen Fällzyylinder F unten verschließt. Dieser hat eine Länge von 32 cm und einen Durchmesser von 7 cm. Durch das Glasrohr G hat das Fällbad Zutritt zum Fällzyylinder. Die Fällflüssigkeit verläßt die Zuführungsleitung durch ein ringbrennerartig gestaltetes Glasrohr H, über dem — nach einem bekannten Patentvorschlag — noch

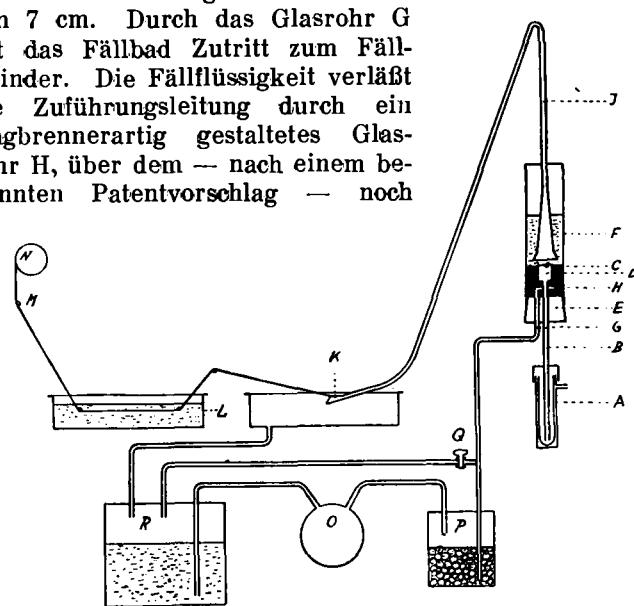


Abb. 8. Anordnung beim Naßspinnen.

A = Druckgefäß; B = Steigrohr; C = Brause; D = Brausenhalter; E = Gummistopfen; F = Fällzyylinder; G = Fällbadzuleitung; H = Ausstrittsrohr; J = Fällrohr; K = Mundstück; L = Waschrinne; M = Fadenführer; N = Spülvorrichtung; O = Zahnradpumpe; P = Wulffsche Flasche; Q = Hahn; R = Fällbadreservoir.

eine fast bis zur Brause reichende Schicht von Glasperlen für gleichmäßiges und wirbelfreies Strömen der Fällflüssigkeit sorgt.

Wenige Millimeter über der Brause endet das durch eine Stativklammer gehaltene, heberartig wirkende Fällrohr I in einem schalltrichterartig geformten Trichter. In etwa 65 cm Abstand von der Brause ist das Fällrohr I in einem kurzen Bogen nach abwärts geführt. Das untere Ende des Fällrohres befindet sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in F und ist zu einem konisch aufgeweiteten Mundstück K ausgebildet.

Das von unten radial in den Fällzyylinder eintretende Fällbad wird durch das Rohr I dauernd aus dem Fällzyylinder abgehebelt; hierbei werden die aus der Brause austretenden Fäden von der Strömung nach oben in das Trichterrohr mitgenommen, wobei sie durch die zunehmende Beschleunigung des Fällbades entsprechend verstreckt werden, sofern die Koagulation langsam genug erfolgt. Im Verlauf der Durchführung durch das Heberrohr wird die Koagulation der Fäden zu Ende geführt. Am Mundstück K trennen sich die Fäden von dem abfließenden Fällbad, indem sie schräg nach oben abgezogen werden.

Durch die einstellbare Höhe der Flüssigkeitssäule im Fällzyylinder läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit in den gewünschten Grenzen regulieren. Da auch der Abstand des Trichterrohres von der Brausenoberfläche variabel ist, kann auch die Verstreckung der Fäden in verschiedenen Koagulationsstadien vorgenommen werden.

Nach dem Verlassen der eigentlichen Fällvorrichtung werden die Fäden zur Nachbehandlung bzw. zum Auswaschen der Fällflüssigkeit durch eine mit geeigneter Lösung beschickte Rinne L geleitet. Sie gelangen schließlich über den Fadenführer M zur Spülvorrichtung N.

Die Zirkulation des Fällbades besorgt eine Zahnradpumpe O aus Phosphorbronze. Von der Pumpe gelangt

die Flüssigkeit in eine zur Hälfte mit Glaskugeln gefüllte Wulffsche Flasche P, die dazu dient, die Pumpenstöße abzufangen. Durch ein bis auf den Boden der Flasche herabreichendes Rohr wird das Fällbad hochgedrückt. Ein in einem T-Stück vorgesehener Hahn Q gestattet, einen regulierbaren Anteil in den Fällzyylinder zu leiten, während die überschüssige Menge zum Fällbadreservoir R von etwa 15—20 l Fassungsraum wird durch Gasheizung konstant auf der erforderlichen Temperatur gehalten. Die aus dem Heber ablaufende Flüssigkeit fließt direkt in das Reservoir zurück.

Die Brause wird durch folgende Vorrichtung gehalten (vgl. Abb. 9). Durch die beiden verschraubbaren Messingkappen A und B wird die in Teil A eingesetzte Spinnbrause C unter Zwischenschaltung eines konisch ausgebohrten Hartgummiringes D und eines Messingringes E vollkommen dicht mit dem silbernen Steigrohr F₁ verbunden. An den Preßstellen G und H werden zur Abdichtung Gummiringe, bei I ein Bleiring eingelegt. Zwischen Spinnbrause und Hartgummikörper werden gleichzeitig ein feines Drahtnetz und ein Filzfilter eingespannt. Die Verschraubung K verbindet das Rohr F₁ mit dem in den Druckbehälter ragenden Steigrohr F₂. Dieses ist in den Deckel L des Druckgefäßes M eingeschraubt. Ein seitlicher Stutzen N dient zum Verbinden des Druckgefäßes mit der Preßluftleitung. Die Teile L und M sind aus vernickeltem Messing hergestellt.

Um ein restloses Verspinnen der Lösungen zu ermöglichen, wird das die Spinnlösung aufnehmende Glasgefäß O durch die vernickelte Stahlfeder P gegen das Steigrohr F₂ gedrückt.

A u s f ü h r u n g e i n e s S p i n n v e r s u c h e s .

Die Bereitung der Spinnlösung erfolgt auf die bereits beim Trockenspinnen beschriebene Weise. Die in ein Glasgefäß umgefüllte Spinnlösung wird in den Druckbehälter M gebracht und dieser mit dem das Steigrohr F₂ tragenden Verschluß verschraubt. Bei der Montage des Brausenträgers legt man zwischen Brause und Hartgummikonus die obenerwähnten Filter ein: sie bestehen aus einem rund geschnittenen Nickeldrahtsieb von 5500 Maschen je Quadratzentimeter und einer darauf gelegten Filzscheibe von 0,6 mm Dicke. Vor dem Einlegen hat man die Filter mit Aceton gereinigt.

Der fertigmontierte Oberteil wird durch die Überwurfmutter K mit dem Steigrohr F₂ des Druckgefäßes verbunden. Man setzt den Glaszyylinder auf den Gummistopfen und befestigt ihn in einer Stativklammer. Der Raum zwischen Gummistopfen und Brausenoberfläche wird mit Glasperlen oder Raschigringen angefüllt. Nachdem auch das Heberrohr eingesetzt und bei N und Q die Anschlüsse an die Preßluft- und Fällbadzuleitung hergestellt worden sind, ist der Apparat für den Spinnversuch fertig.

Beim Einführen des Rohres F₂ werden leicht Luftblasen in die Spinnlösung eingedrückt. Man läßt sie vor dem Anspinnen

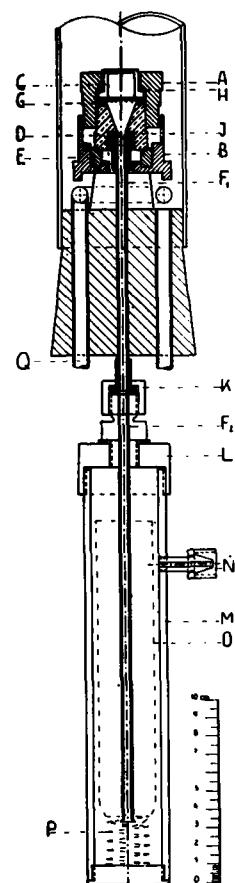


Abb. 9. Druckgefäß mit Brausehaltevorrichtung.
A u. B = Messingkappen; C = Spinnbrause; D = Hartgummiring; E = Messingring; F₁ u. F₂ = Steigrohre; G u. H = Gummiringe; I = Bleiring; K = Verschraubung; L = Druckgefäßdeckel; M = Druckgefäß; N = Stutzen; O = Glasgefäß; P = Stahlfeder.

entweichen. In der Zwischenzeit hat man das Fällbad auf die erforderliche Temperatur gebracht und nach Öffnen des Hahnes Q und Anstellen der Pumpe O in Zirkulation versetzt. Durch Anwendung eines geringen Überdruckes läßt man die Spinnlösung in dem Steigrohr hochsteigen. Kurz nachdem die Spinnlösung an der Brause zum Austreten gekommen ist, wird durch Drosselung des Hahnes Q das Fällbad in den Fällzylinder eingeleitet und durch Ansaugen am Mundstück K durch das Heberrohr zum Abfließen gebracht. Das strömende Fällbad nimmt die aus der Brause hochsteigenden Fäden mit. Vom Mundstück werden diese mit Hilfe einer Anzahl Glasbügel zur Spulvorrichtung geleitet, deren Geschwindigkeit so eingestellt wird, daß die Fäden mit geringer Spannung abgezogen werden. Das Niveau des Fällbades im Fällzylinder muß durch Regulierung der Zufuhr auf konstanter Höhe gehalten werden. Mitunter spinnen anfänglich nicht alle Löcher der Brause einwandfrei; in diesem Falle kann mittels eines durch den zwischen Trichter und Fällzylinder bzw. Brause vorhandenen Raum eingeführten spatelförmigen Instrumentes die Brausenoberfläche leicht gereinigt werden.

Bei der Ausführung von Spinnversuchen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, als Brausenmaterial Porzellan oder Glas zu benutzen, wobei die Brausen zumeist 20 Löcher von etwa 0,2 mm Durchmesser besaßen. Bei Anwendung von Metallbrausen konnten keine brauchbaren Fäden erhalten werden, da durch das gut wärmeleitende Metall die Spinnlösung von dem im allgemeinen höher temperierten Fällbad so stark erwärmt wird, daß aus der ersteren (bei der Druckentlastung) Gase entbunden werden. Aus dem gleichen Grunde wurde bei der Konstruktion des Brausenhalters eine Erwärmung der Spinnlösung durch mit dem Fällbad in Berührung kommende Metallteile vermieden.

Bei der vorliegenden Apparatur wird das Verhältnis der Fäden bei gegebener

Austrittsgeschwindigkeit der Spinnlösung durch die Strömungsgeschwindigkeit des Fällbades im Heberrohr bestimmt. Letztere kann durch die Höhe der Flüssigkeitssäule im Fällzylinder reguliert werden. Dagegen hängt die Austrittsgeschwindigkeit der Spinnlösung von ihrer Viscosität und dem angewandten Spinnndruck ab. Zweckmäßig wird die Viscosität so gewählt, daß man mit einem Spinnndruck von 2 bis 3 at auskommt. Außer den genannten Faktoren haben auf die Beschaffenheit der Fäden einen gewissen Einfluß auch die Form des Trichters und dessen Abstand von der Brausenoberfläche.

In erster Linie für das Resultat des Spinnversuches entscheidend ist natürlich die Zusammensetzung der Spinnlösung und des Fällbades, wobei, wie bekannt, die Fadeneigenschaften von sehr geringen Änderungen abhängen.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse der Naßspinnapparatur diene folgendes Beispiel:

Zusammensetzung der Spinnlösung: 22% Cellit L, 78% Lösungsmittel, hiervon 15% Diacetonalkohol und 85% Aceton. Fällbad: 32,2% Traubenzucker, 13,0% Glykolmonoacetat, 54,8% Wasser^{a)}. Spinnbedingungen: Brause mit 20 Löchern von 180 μ , Spinnndruck 2,3 at, Fällbadtemperatur 55°. Abzugs geschwindigkeit 52 m/min. Fadeneigenschaften: 10 Den. Festigkeit 330 g/100 Den., Dehnung 8%. —

Die Apparaturen sind sämtlich in der Werkstatt des Kaiser Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie von Mechanikermeister V a l l e n d a r ausgeführt worden.

[A. 29.]

^{a)} Ähnlich zusammengesetzte Fällbäder werden im Franz. Pat. Nr. 682 912 der I. G. Farbenindustrie A.-G. mitgeteilt.

Über die manometrische Messung der Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Öle.

Von Dipl.-Ing. J. JÁNY, Budapest.

(Eingeg. 4. Februar 1931.)

Einleitung.

Methodische Vorbemerkungen¹⁾.

Es gibt bis jetzt keine zuverlässige Methode zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Öle. Die bisherigen Verfahren gestatten nur die Messung größerer Sauerstoffmengen, die von den Ölen im Verlaufe von mehreren Stunden aufgenommen werden. Da jedoch die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Zeit stark veränderlich ist, erschien es von großem Interesse, eine Methode zu finden, mit Hilfe deren die in kurzen Zeitintervallen (10 bis 15 min) verbrauchten Sauerstoffmengen meßbar sind.

Zur Messung ganz geringer Gasmengen eignet sich vorzüglich das Barcroft'sche Blutgasmanometer (1), welches O. Warburg (2) zur Messung stoffwechselchemischer Vorgänge in der Zelle benutzt hatte, und über dessen Verwendbarkeit zur Messung der Oxydation der Gerbstoffe und anderer Phenolabkömmlinge bereits berichtet wurde (3). Eine ausführliche Beschreibung

der Methodik findet sich in den Arbeiten von O. Warburg (4) und Mitarbeitern (5).

Das Blutgasmanometer besteht aus einem mit Skala versehenen Manometerrohr und einem luftdicht aufsetzbaren Glasgefäß. Das Rohr wird mit sogenannter Brodiescher Flüssigkeit gefüllt, deren 10 000 mm den Normaldruck von genau 1 at ausüben. Das zu untersuchende Öl wird mit einer mittels Chromschwefelsäure gereinigten Pipette in das Gefäß gebracht, und dieses luftdicht verschlossen an dem Rohr befestigt. Es können nur geringe Ölmengen (0,15—0,22 g) verwendet werden, die auf dem Boden des Gefäßes ganz dünne Schichten bilden, damit möglichst die gesamte Ölmenge mit Luft in Berührung komme. Die Manometerrohre hängen in einem Thermostaten und müssen fortwährend geschüttelt werden, um die Luft in den Gefäßen in beständiger Zirkulation zu halten und die Ölschicht immer mit frischem Sauerstoff zu versiehen. Durch Regulierung des Flüssigkeitsniveaus im Manometerrohr wird das Volumen des verfügbaren Gasraumes stets konstant gehalten und die entstehenden Druckänderungen in Millimeter Brodiescher Flüssigkeit abgelesen. Die den Druckänderungen entsprechenden, von dem betreffenden Öl absorbierten Gasmengen werden wie folgt berechnet:

Es bedeutet: Vg das Volumen des zur Verfügung stehenden Gasraumes in Kubikmillimeter. Vg wird berechnet, indem man von dem Gesamtvolumen des Gefäßes, das durch besondere Kalibrierung (4) ermittelt wird, das Volumen des Öls abzieht. Bezeichnet man das Gesamtvolumen des Gefäßes mit V, das Gewicht des verwendeten Öls in Milligramm mit g, sein spez. Gewicht mit σ , dann ist

$$Vg = V - \frac{g}{\sigma}$$

T ist die absolute Versuchstemperatur, P der Anfangsdruck,

¹⁾ Die vorliegenden Versuche wurden in dem Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Karozag zur Verfügung gestellten Laboratorium der III. Klinik für innere Medizin der Universität Budapest mit jener Apparatur vorgenommen, deren Anschaffung durch die Freigebigkeit der „Széchenyi“-wissenschaftlichen Gesellschaft ermöglicht wurde. Für ihre Überlassung sei Herrn Dr. Karozag hiermit mein verbindlichster Dank ausgesprochen. Für die Überlassung des Versuchsmaterials bin ich der Lederfabrik Mauthner in Ujpest, insbesondere deren Direktor, Herrn Dr. Beer, zu großem Danke verpflichtet.