

## Untersuchungen über die Knitterfestigkeit von Kunstseiden\*)

Von Prof. Dr.-Ing. E. ELÖD und Dr.-Ing. P. ETZKORN

Technische Hochschule Karlsruhe

Eingeg. 18. November 1937

Die zielbewußte Forschungsarbeit der Kunstseidenindustrie hat es ermöglicht, vor allem die mechanischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Dehnbarkeit usw., der Kunstseiden zu verbessern und denjenigen der Naturfasern, insbes. denjenigen der Naturseide, weitgehend anzupassen. Als mehr oder weniger ungelöstes Problem blieb dagegen bis vor kurzen die Frage der Erhöhung der Knitterfestigkeit.

Während Naturseiden- oder Wollgewebe sich nach starker mechanischer Beanspruchung, wie z. B. durch Knittern, Pressen, Quetschen usw., nach längerer oder kürzerer Zeit nahezu vollständig erholen, d. h. in den ursprünglichen Zustand zurückkehren, fehlt diese Eigenschaft mehr oder minder bei den Kunstseiden.

### Ursachen des Knitterns.

Frägt man, welchen mechanischen Beanspruchungen die Einzelfaser bzw. die einzelnen Faserschichten beim Biegen unterworfen werden, so sind vor allem die strukturellen Verhältnisse, d. h. der micellare Aufbau der Kunstseidenfaser zu berücksichtigen. Während der innere Teil nur in geringem Maß beansprucht wird, erleiden die äußeren Faserschichten Deformationen. Die von der Biegekante entfernt liegende Schicht der Faser wird gedehnt, die nach der Innenseite der Biegekante liegende auf Druck beansprucht. Daneben ist auch die Längsdehnung der Textilfaser zu berücksichtigen. Man unterscheidet ganz allgemein zwei Arten von Dehnungen: die elastische, die beim Aufhören der Kraftwirkung zurückgeht, und die plastische, bei der die gestreckte Lage erhalten bleibt. Die elastische Dehnung ist bei den Kunstseiden klein und beträgt 1–2%, die plastische Dehnung kann bis zu 25% der ursprünglichen Faserlänge erreichen. Die allzu geringe elastische und die sehr große plastische Dehnung sind in erster Linie die Ursachen von bleibenden Deformationserscheinungen, die beim Knittern von Kunstseide in Erscheinung treten.

O. Schwarzkopf<sup>1)</sup> hat den Dehnungs- bzw. Knittervorgang sowohl von Einzelfasern als auch von Faserbündeln rechnerisch zu erfassen versucht und kam dabei zu folgender Gleichung:

$$D_E = D_B = \frac{100 \cdot \delta}{2R_B + \delta}$$

$D_E$  ist die elastische Dehnung,  $D_B$  die Bruchdehnung der Einzelfaser. Bei diesen Überlegungen geht Schwarzkopf von einer ideal elastischen Faser aus und setzt die elastische Dehnung  $D_E$  gleich der Bruchdehnung  $D_B$ .  $R_B$  ist der Radius jenes kleinsten Kreises, zu dem eine elastische Faser vom Durchmesser  $\delta$  und der elastischen Dehnung  $D_E$  bzw. Bruchdehnung  $D_B$  gerade noch gebogen werden kann, ohne die Dehnbarkeitsgrenze der äußersten Faserschicht zu überschreiten. Je größer also  $R_B$  ist oder,

anders ausgedrückt, je mehr Einzelfasern ein Kunstseidenfaden aufweist und je geringer der Einzeltiter ist, um so bessere Eigenschaften besitzt die betreffende Kunstseide in bezug auf Knitterfestigkeit. Wie wir noch später zeigen werden, hat man auch Kunstseidenfasern mit sehr niedrigem Einzeltiter hergestellt in der Absicht, die Knitterfestigkeit dadurch mit mehr oder minder großem Erfolg zu erhöhen. Die Knitterfestigkeit ist ferner weitgehend von der Form der Faserquerschnitte abhängig. Fasern von rundem Querschnitt knittern stärker als solche mit flachem Querschnitt (Bändchenform), da bei flachen Einzelfasern die Schnittfläche kleiner ist als bei solchen von rundem Querschnitt.

Nach Hall<sup>2)</sup> ist die Knitterneigung der Kunstseiden von mehreren Faktoren abhängig, so von der Art der Ausgangscellulosen, ihrer Quellbarkeit durch Natronlauge, ihrem Harzgehalt, der Art und Methode der Faserherstellung, den Spinnbedingungen usw. Wenn es auch Hall durch geeignete Versuchsbedingungen, ferner durch Verwendung von die Knitterfestigkeit erhöhenden Ausgangscellulosen, sowie durch Wahl geeigneter Spinnbedingungen gelang, „knitterfestere“ Kunstseiden zu erhalten, so sind jedenfalls die dadurch erzielten Erfolge technisch noch nicht ausreichend und erreichen bei weitem nicht die Eigenschaften der Naturseide und Wolle.

Die Hauptursachen der geringen Knitterfestigkeit und überhaupt sämtlicher mechanischen Eigenschaften (Reißfestigkeit, Dehnung) der Kunstseiden sollen nach Hall sowie nach Mark weitgehend durch den strukturellen Aufbau bedingt sein. So konnte Hall zeigen, daß eine während des Spinnprozesses oder auch nachher in gequollenem Zustand stark gestreckte Acetat- oder Viscosekunstseidenfaser stärker knitterte als eine ungestreckte. Mit zunehmender Streckung und somit Orientierung der Faserbauelemente scheint somit die Knittereigenschaft zuzunehmen. Eine Bestätigung dieser Annahme gelang Mark<sup>3)</sup> durch röntgenographische Faseruntersuchungen, auf Grund deren man Aussagen über die Lage bzw. Anordnung der Micellen in der Faser machen kann. Das Röntgendiagramm einer gewöhnlichen Viscoseseide besteht aus Debye-Scherrer-Kreisen. In gequollenem Zustand gestreckte Viscoseseiden ergeben an Stelle der Kreise Punkte (Faserpunktdiagramm), die eine Verlagerung der Micellen parallel zur Faserachse anzeigen.

Durch diese Verlagerung ändern sich die physikalischen Eigenschaften der Faser. So tritt z. B. eine Erhöhung der Reißfestigkeit ein, da bei den parallel gelagerten Micellen die nebenvalenzmäßigen Kräfte der Hydroxylgruppen in erhöhtem Maße zwischen den Micellen zur Wirkung kommen. Mit steigender Reißfestigkeit eines Fadens und auch der Einzelfaser nimmt die elastische Dehnung ab. Dies erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß bei einer parallelen Anordnung der Micellen diese nicht mehr den Dehnungskräften ausweichen können, sondern höchstens mit steigender Belastung der Faser gegeneinander abgleiten, wobei aber eine Beschädigung unvermeidlich ist. Die

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Färberei- und Textilchemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

<sup>1)</sup> Kunstseide 14, 247 [1933].

<sup>2)</sup> Melliands Textilber. 14, 485 [1933]

<sup>3)</sup> Kunstseide 18, 410 [1932].

elastische Dehnung einer Kunstseidenfaser kann man sich so vorstellen, daß die ungeordnet liegenden Micellen den einwirkenden Kräften ausweichen, d. h. eine Parallelorientierung anstreben. Nach Aufhören der Kraftwirkung gehen sie mehr oder minder wieder in ihre frühere unorientierte Lage zurück.

Überträgt man dieses Bild der Dehnung auf den Knittervorgang, so lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen. Da beim Durchbiegen von Kunstseidenfasern die äußeren Schichten am meisten beansprucht werden, so müßten gerade in diesen die Micellen die größte Beweglichkeit haben, d. h. sie müßten zur Faserachse unorientiert liegen, wenn eine Faser „knitterfrei“ sein soll. Mit zunehmender Orientierung der Micellen müßte danach die Knitterfestigkeit abnehmen.

Nach Mark<sup>4)</sup> soll der strukturelle Aufbau der als knitterfrei bekannten Naturseide so sein, daß die Fadennitte aus einem hochorientierten Kern besteht, während mit zunehmender Entfernung vom Kern nach der Faserperipherie eine steigende Desorientierung der Micellen vorliegen sollte. Der hochorientierte Kern soll die Reißfestigkeit, die nichtorientierte Außenschicht die Knitterfestigkeit des Naturseidenfadens bewirken.

Bei der ebenfalls als knitterfest bekannten Wolle liegen die Strukturverhältnisse anders. Es sollen nach Astbury<sup>5)</sup> etwa zickzackförmig gebaute Strukturelemente vorliegen, die beim Dehnungsvorgang sich gerade richten (Faserpunktdiagramm). Beim Nachlassen der Kraftwirkung streben die Micellen wieder ihre ursprüngliche Lage zu erreichen und sind dadurch elastisch. Das Röntgendiagramm zeigt, daß die Identitätsabstände in ungestrecktem Zustand 5,15 Å und im gestreckten Zustand 10,2 Å betragen. Man kann also Wolle auf das Doppelte strecken, ohne sie zu beschädigen — allerdings nur in feuchtem Zustand —, darüber hinaus ist es nicht möglich, weil dann die Ketten zerrissen werden und sich nicht mehr elastisch zusammenziehen können, wenn der Zug nachläßt. Das günstige Verhalten der Wollfasern gegen das Knittern kann teilweise durch diese Strukturverhältnisse erklärt werden.

### Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Knitterneigung.

Zunächst wurde die Knitterneigung von Viscose-, Kupfer- und Acetatseide einerseits und Naturseide andererseits in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit untersucht. Die Messungen wurden bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (92%, 65% und 30%) und einer Temperatur von 25° ausgeführt. Als Kriterium diente die Größe des Knitterwinkels (s. experimenteller Teil). Eine Faser besitzt um so höhere Knitterfestigkeit, je größer der Knitterwinkel ist.

Tabelle 1.

Relative Luftfeuchtigkeit in %	t °C	Knitterwinkel von			
		Viscoseide	Kupferseide	Acetatseide	Naturseide
92	25	17°	26°	22°	28°
65	25	32°	38°	48°	78°
30	25	54°	53°	58°	95°

Wie aus Tab. 1 und Abb. 1 zu ersehen ist, nimmt mit steigender Luftfeuchtigkeit der Widerstand gegen das Knittern infolge der damit verbundenen Quellung ab. Viscose- und Kupferseide, welche chemisch aus Cellulosehydrat bestehen, ändern ihren Knitterwiderstand proportional der Luftfeuchtigkeit bzw. ihrem Quellungsgrad. Der etwas steilere Verlauf der Kurve bei der Kupferseide steht mit der durch den „Streckspinnprozeß“ bewirkten höheren Orientierung bzw. größeren Packungsdichte der Micellen in Zusammenhang.

Gänzlich anders verhält sich die Acetatseide, bei der bekanntlich von den drei reaktionsfähigen Hydroxylgruppen der C<sub>6</sub>-Einheiten der Cellulose etwa 2 1/2 an Essigsäurereste gebunden sind. Dieser Veresterung, d. h. der Abschirmung der Hydroxylgruppen, verdankt die Acetatseide unter anderem auch ihre

verhältnismäßig geringe Quellbarkeit und somit den eigentümlichen Verlauf der Knitterfestigkeitskurve. Während bei einer Verringerung der relativen Luftfeuchtigkeit von 65% auf 30% die Knitterfestigkeit der Viscoseide um etwa 69% größer wird, beträgt diese Zunahme bei der Acetatseide im gleichen Feuchtigkeitsintervall nur 21%.

Die als „ideal knitterfest“ bekannte Naturseide wurde ebenfalls untersucht und zeigte ebenfalls den großen Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Knitterfestigkeit.

Wie aus den Kurven der oben untersuchten Fasern hervorgeht, stehen Quellung und Knitterfestigkeit in einem gewissen Zusammenhang. Je stärker eine Faser gequollen ist, um so mehr knittert sie, da die an den polaren

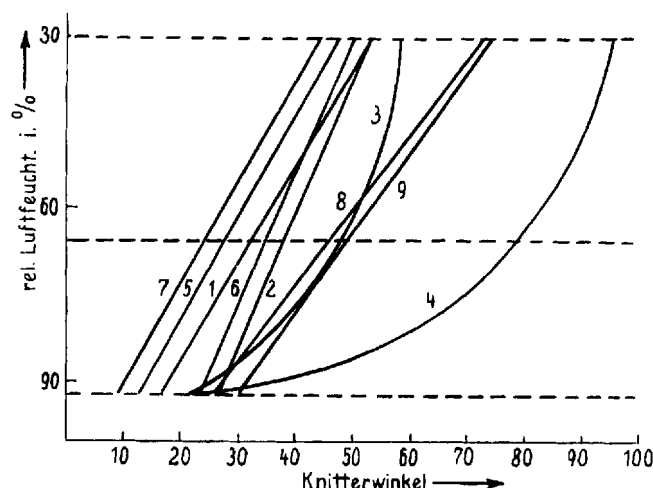


Abb. 1.

- 1 Viscoseide 100 den. 4 Naturseide 18 den. 7 Vers. Acetatseide  
2 Kupferseide 150 den. 5 Acetyl. und vers. Viscoseide 8 Gedeckte Viscoseide (20%)  
3 Acetatseide 100 den. 6 Acetyl. und vers. Kunstseide 9 Gedeckte Kupferseide (20%)

Gruppen (OH, NH<sub>2</sub> usw.) der Micelloberflächen adsorbierten Wassermoleküle die gegenseitigen Anziehungskräfte der Micellen vermindern. Diese Annahme findet auch ihre experimentelle Bestätigung darin, daß Kunstseidensträngchen, die längere Zeit einer Trocknung bei erhöhter Temperatur (70–80°) unterworfen wurden, eine wesentlich bessere Knitterfestigkeit aufweisen. Diese geht aber stark zurück, sobald man die Strängchen einige Zeit der feuchten Luft aussetzt und so das Quellungsgleichgewicht einstellen läßt. Diese Erscheinung ist besonders stark bei den Cellulosehydratseiden (Viscose- und Kupferseide) ausgeprägt. Wie noch später gezeigt wird, ist die Quellbarkeit von Viscosekunstseide, in welche Kunstharz eingelagert ist, weitaus geringer als die von unbehandelter Viscoseide. Ob aber die Knitterfestigkeit dabei einzig und allein auf eine Verringerung der Quellbarkeit zurückzuführen ist, bleibt vorerst dahingestellt. Immerhin dürfte die Annahme berechtigt sein, daß die in die Kunstseidenfasern eingelagerten Kunstharze mit den Cellulosen der Kunstseiden in eine nebenvalenzmäßige Wechselwirkung treten, wodurch die für die Quellung in Betracht kommenden Valenzen der Cellulosen durch die entsprechenden der Kunstharze gewissermaßen blockiert und so in Anspruch genommen werden.

Bei den untersuchten Fasern (vgl. Abb. 1) sieht man bei einer mittleren relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, daß die Knitterfestigkeit in der Reihenfolge Viscoseide, Kupferseide, Acetatseide und Naturseide zunimmt. Bemerkenswert ist, daß die während des Spinnprozesses gestreckten Kunstseiden, d. h. diejenigen mit höherer Orientierung der Micellen (Kupfer- und Acetatseide) bessere Knitterfestigkeiten aufweisen als ungestreckte Kunstseiden (Viscoseide).

<sup>4)</sup> Kunstseide 13, 411 [1932].

<sup>5)</sup> Astbury: Fundamentals of fibre structure 1933, S. 168.

## Knitterneigung und Micellarstruktur der Kunstseiden.

Nach der Ansicht von Mark (l. c.) sollten Kunstseidenfasern, in welchen die Micellen unorientiert vorliegen, knitterfester sein als Fasern mit höherer Orientierung und größerer Packungsdichte der Micellen.

Um diese Annahme nachprüfen zu können, haben wir versucht, die Micellverbände zu lockern bzw. eine mehr oder minder weitgehende Desorientierung herbeizuführen. Hierzu wurden Viscoseseide und Kupfeseide unter Erhaltung der Faserstruktur acetyliert (s. exp. Teil) und danach wieder verseift. Perner wurde auch fertige Acetatseseide verseift. Nach der von Hersog u. Lundberg<sup>6)</sup> vertretenen Ansicht setzt die Acetylierung unter bestimmten Bedingungen an der Faseroberfläche ein und dringt schichtenweise in das Innere der Faser. Um zu prüfen, wie weit die Acetylierungsreaktion fortgeschritten war, wurden Faserproben mit Chlorzinkjod behandelt und unter dem Mikroskop betrachtet. Dabei konnte die bereits von Elöd u. Schmid-Bielenberg<sup>7)</sup> gemachte Beobachtung bestätigt werden, wonach die durch Chlorzinkjodlösung leuchtend gelb gefärbten acetylierten Faserschichten die noch intakten Anteile im Innern, welche sich tiefbraun bis violett anfärbten, röhrenförmig umgaben. Nachdem die Acetylierung im gewünschten Grad — es brauchen nur die äußeren Schichten acetyliert zu sein — erreicht war, wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift.

Es hat sich gezeigt, daß die so behandelten Kunstseiden eine noch größere Knitterneigung aufwiesen, als die unbehandelten, daß also gerade das Gegenteil von dem eintrat, was nach der Markschen Annahme beim Knittervorgang zu erwarten wäre. Abb. 1 und Tab. 2 geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabella 2.

Relative Luftfeuchtigkeit in %	t° C	Knitterwinkel von verseift Acetatseseide	Knitterwinkel von acetyliert und danach verseift Viscoseseide	Knitterwinkel von acetyliert und danach verseift Kupfeseide
66	25	10°	13°	23°
66	25	22°	27°	54°
80	25	44°	48°	50°

Quellungsmessungen ergaben, daß durch die Acetylierung und darauffolgende Verseifung eine Auflockerung der Faser stattgefunden haben muß. Die vorher getrockneten Kunstseidenproben wurden einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % ausgesetzt und das aufgenommene Wasser nach bestimmten Zeiten ermittelt.

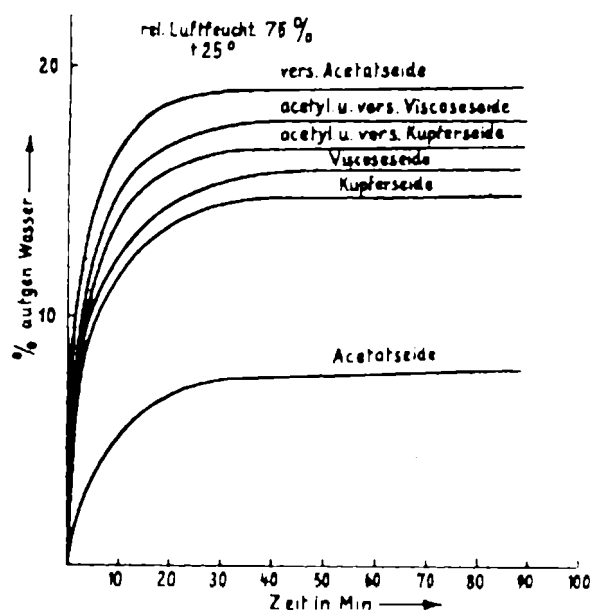


Abb. 2.

<sup>6)</sup> Ber. dtach. chem. Ges. 57, 329 [1924].

<sup>7)</sup> E. Elöd u. H. Schmid-Bielenberg, Z. physik. Chem. Abt. B 26, 25 [1934].

Aus Abb. 2 und Tab. 3 ist zu entnehmen, daß die acetylierten und wieder verseiften Kunstseiden wie auch die verseifte Acetatseseide gegenüber den Ausgangseiden erhöhte Quellbarkeit bzw. Quellungsgeschwindigkeit aufweisen. Die Knitterfestigkeit nimmt in der Richtung des in Tab. 3 eingezeichneten Pfeiles ab.

Tabella 3.

Nach	Aufgenommenes Wasser auf das Fasergewicht bezogen in % für:					
	Acetatseseide	Kupfeseide	Viscoseseide	acetyliert und darauf verseift Kupfeseide	acetyliert und darauf verseift Viscoseseide	verseifte Acetatseseide
10 min	5,6	11,4	12,4	14,4	15,0	16,3
20 min	6,9	13,7	14,4	15,0	16,6	18,6
30 min	7,4	14,4	15,2	16,3	17,5	18,7
60 min	7,9	14,7	15,8	16,0	17,7	18,7
90 min	7,9	14,7	16,0	16,6	17,7	18,7

Abnahme der Knitterfestigkeit →

Andererseits wurde versucht, eine höhere Orientierung der Micellen in den Kunstseidenfasern zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde in Wasser gequollene Viscoseseide verschieden stark gestreckt und dieser Zustand durch Trocknenlassen unter Beibehaltung der Spannung fixiert (s. exp. Teil).

Die dabei auftretende Orientierung der Micellen konnte röntgenographisch festgestellt werden.

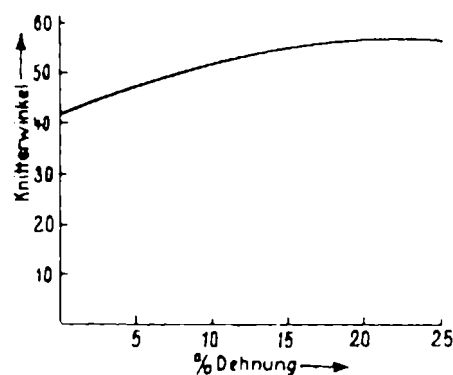


Abb. 3.

Tabella 4.

Dehnung in %	Knitterwinkel	Dehnung in %	Knitterwinkel
0	42°	15	54°
5	47°	20	56°
10	52°	25	56°

Abb. 3 und Tab. 4 zeigen, daß mit steigender Dehnung der Fasern ihre Knitterfestigkeit zunimmt. Obwohl die durch die Dehnung erzielte Knitterfestigkeit nicht besonders groß ist, konnten wir jedenfalls eine Erhöhung der Knitterneigung nicht feststellen.

## Verfahren zur Erhöhung der Knitterfestigkeit von Kunstseiden.

Die Erhöhung der Knitterfestigkeit von Kunstseiden kann erfolgen:

- durch den Spinnprozeß
- durch den Webprozeß
- durch die Ausrüstung.

Zu A. Am nächstliegenden ist es, bereits bei der Herstellung der Kunstseiden ein Produkt anzustreben, das möglichst wenig Neigung zum Knittern zeigt. Die Herstellung feinfädiger Kunstseidengarne stellt in dieser Richtung einen Fortschritt dar. Solche Fasern setzen der Biegung geringeren Widerstand entgegen.

Bei der Herstellung von Mattseiden hat man festgestellt, daß Zusätze mancher organischen Salze zwecks Mattierung die Knitterfestigkeit vermindern, wogegen Ölemulsionen (u. a. Pette, Öle und verseifte Öle) das Kunstseidenmaterial nicht nur geschmeidig, sondern auch bis zu einem gewissen Grad knitterfester machen.

Neuerdings sollen zur knitterfreien Ausgestaltung von künstlichen Gespinnstfasern Polymerisate bestimmter organischer ungesättigter Verbindungen, so z. B. Polymerisate der Croton- und der Acrylsäure, sowie auch manche Polyvinylacetate u. ä. verwendet werden. Ihre Verwendung erfolgt so, daß man sie in Form von Lösungen oder Emulsionen der Spinnmasse selbst, d. h. vor der Fadenbildung zusetzt. Wie aber der dadurch erzielte Knitterfestigkeitseffekt ist, konnte bisher nicht in Erfahrung gebracht werden. Zweifellos werden bei solchen Kunstseiden die färberischen Eigenschaften ungünstig beeinflusst.

Zu B. Wesentliche Verbesserungen der Knitterfestigkeitseigenschaften der Kunstseiden konnten webtechnisch erzielt werden. Bis zu einem gewissen Grad läßt sich die Knitterbildung durch die Bindung der Gewebe beeinflussen. Eine Bindung, welche scharfe Fadenkreuzungen enthält, wird schwer zu knitterfreien Geweben führen. Offene Bindungen, Dreherbindungen, gewisse Reliefbindungen, besonders auch unter Berücksichtigung lockerer Einstellung oder unter Verwendung offener Faserlagen im Garn, verbunden mit unregelmäßiger Bindung, sind dagegen besonders günstig. Die heute vielfach hergestellten Eiskrepps zeigen erhöhte Knitterfestigkeit. Es sind natürlich auch andere Möglichkeiten gegeben, knitterfreie Gewebe zu erhalten, insbes. wenn Kunstseide mit anderen Fasermaterialien, so z. B. Wolle, gemeinsam verarbeitet wird.

Zu C. Das größte Interesse und wohl die größten Aussichten bietet jedoch die knitterfreie Ausgestaltung der Kunstseiden durch chemische Behandlung in der Ausrüstung.

Obwohl erst seit einigen Jahren ausgesprochene Verfahren zum Knitterfestmachen von Textilien bekannt sind, so hat man doch früher schon Verfahren benützt, die von einer mehr oder minder starken Wirkung auf die Knittereigenschaften waren. Diese Verfahren wurden lange Zeit außer acht gelassen, weil man die Verbesserung der Knitterfestigkeit nicht erkannt hat. Solche Verfahren waren geeignet, bestimmte Effekte zu erzielen, so z. B. die Erhöhung der Naßfestigkeit oder Elastizität oder die Verminderung der Quellsfähigkeit von Kunstfäden. Gleichzeitig wurde, obwohl unbeachtet, auch eine Erhöhung der Knitterfestigkeit erzielt.

Im folgenden sollen nun diejenigen Verfahren angeführt werden, welche ausschließlich auf ein Knitterfestmachen von Textilien abzielen.

Erwähnt sei zunächst das D. R. P. 485 264 (1925), wonach man Gewebe aus Pflanzenfasern mit hochkonz. Alkalilaugen (50° Bé) bei höheren Temperaturen, insbes. bei 60–70° behandelt. Dadurch sollen die Elastizitätseigenschaften derart erhöht werden, daß ein Knittern nicht mehr eintreten soll.

Nach den D. R. P. 197 965 und 382 086 wird Formaldehyd in wäßriger Lösung oder als Dampf auf Kunstseidenfäden zur Einwirkung gebracht. Neben einer Erhöhung der Naßfestigkeit soll auch eine mäßige Verbesserung der Knitterfestigkeit erzielt werden.

Die wichtigsten Verfahren des Knitterfestmachens bestehen darin, daß Kunstfasern mit wässrigen Vorkondensaten aus Formaldehyd-Phenol und Formaldehyd-Harnstoff bzw. Thioharnstoff imprägniert werden. Die Überführung der Vorkondensationsprodukte in den wasserunlöslichen Zustand erfolgt durch längeres oder kürzeres Trocknen bei erhöhter Temperatur innerhalb bzw. auf den Fasern. Sämtliche dieser Verfahren bezwecken eine Einlagerung der oben erwähnten Kondensationsprodukte in die Faser, während ein Verfahren (D. R. P. Nr. 626 519) zur Verbesserung der Knitterfestigkeit ausschließlich auf einer Beladung der Faseroberfläche durch das Kunstharz beruhen soll.

Es soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden, welches von den beiden Verfahren (d. h. Einlagerung oder Auflagerung) die beste Knitterfestigkeit ergibt und wie man den durch die Imprägnierung von Viscoseseide mit Kunstharzlösungen erzielten Effekt zu erklären hat. Weiterhin soll der durch solche Imprägnierungsverfahren bewirkte Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Faser, wie Reißfestigkeit, Dehnung, Quellbarkeit usw., untersucht werden.

## Erhöhung der Knitterfestigkeit von Kunstseide durch Imprägnierung mit Kunstharz.

Mit Rücksicht auf das bekannteste, von der englischen Firma Tootal Broadhurst Lee Company Ltd. beschriebene Verfahren (D. R. P. 499 818) war es zunächst von Interesse, unsere Versuche in Anlehnung an diese Arbeitsweise durchzuführen. Nach dem D. R. P. 499 818 wird eine Lösung, bestehend aus äquimolekularen Mengen Formaldehyd (100 cm<sup>3</sup> 30%ig) und Phenol (94 g) mit einem Zusatz von 1% Soda als Kondensationskatalysator zwecks Vorkondensation der Komponenten 5 min am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dann wird rasch gekühlt, ein Viscosesträngchen damit imprägniert und der Überschuß des Vorkondensats durch Abquetschen mittels Walzen entfernt. Darauf trocknet man 4 h bei 60–80° und setzt das Strängchen zwecks Härten des Kunstharzes etwa 1–2 min einer Temperatur von 170° aus. So behandelte Strängchen sollen eine erhöhte Knitterfestigkeit aufweisen.

Da in einer vorhergehenden Arbeit<sup>8)</sup> gezeigt werden konnte, daß man mit weit geringeren Mengen Phenol als oben angegeben auskommen kann, haben wir Lösungen mit nur etwa  $\frac{1}{3}$  und noch weniger der angegebenen Menge Phenol mit der gleichen Menge Formaldehyd und 1% Soda unter den oben angeführten Bedingungen zur Kondensation gebracht.

Die Härtung wurde nicht bei 170° vorgenommen, da die Bildung von Bakelitharz C schon bei niedrigeren Temperaturen (70–110°) stattfindet. Da die Menge des aufgenommenen Kunstharzes gewichtsanalytisch bestimmt wurde, mußte das Strängchen zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit bei 104° im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Somit konnte Trocknung und Härtung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.

Tabelle 5.

Nr.	g Phenol in 100 cm <sup>3</sup> 30%ig. Formalin	Dauer der Kondensation in min	Aufgenommene Menge Kunstharz auf das Fasergewicht bezogen in %	Knitterwinkel bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 25°	Reißfestigkeit in g/100 den	Bruchdehnung in %	Griff
1	25	5	44,4	98°	242	7,9	weich
2	15	5	41,0	87°	200	9,2	weich
3	10	5	39,0	65°	197	12,5	weich
4	5	5	26,3	56°	185	13,0	weich
5	2,5	5	17,3	46°	170	15,0	weich

Tab. 5 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Bemerkenswert ist die mengenmäßig hohe Aufnahme an Kunstharz durch die Viscosekunstseide; mit fallender Menge Kunstharz nimmt die Knitterfestigkeit ab.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der durch die Imprägnierung der Faser mit Kunstharz erfolgten Gewichtszunahme gibt noch keinen Aufschluß darüber, ob der erzielte Knitterfestigkeitseffekt auf einer Einlagerung des Kunstharzes in die Faser oder auf einer oberflächlichen Inkrustierung beruht. Es ist deshalb erforderlich, solche Kunstseiden einer eingehenden Prüfung auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Dehnung, Quellungsvermögen usw., zu unterziehen, um dadurch Rückschlüsse auf die Art der Verteilung des Kunstharzes in bzw. auf der Faser machen zu können. Aus Tab. 5 ist zu ersehen, daß mit steigender Aufnahme an Kunstharz die Reißfestigkeit zu-, die Bruchdehnung dagegen abnimmt. Die Reißfestigkeit der unbehandelten Vergleichsviscoseseide beträgt etwa 130–150 g/100 den., die Bruchdehnung etwa 22–24%. Bei einer Aufnahme von 44,4% Kunstharz steigt die Reißfestigkeit auf etwa 242 g/100 den., während die Bruchdehnung auf etwa ein Drittel des Ausgangswertes zurückgeht.

Diese Befunde sprechen dafür, daß die Micellzwischenräume durch das Kunstharz ausgefüllt bzw. daß die Micellen mit den Kunstharzen (wahrscheinlich) nebervalenzmäßig in Wechselwirkung getreten sind; denn die hohe Bruchdehnung und die verhältnismäßig geringe Reißfestigkeit unbehandelter Kunstseiden beruhen darauf, daß bei der Ein-

<sup>8)</sup> Etkorn, Dipl.-Arbeit, Karlsruhe.

wirkung einer äußeren Kraft die Micellen solange gegeneinander abgleiten, bis der Bruch der Faser erfolgt ist. Durch Einlagerung von Kunstharz in die Micellzwischenräume wird ein derartiges Abgleiten verhindert, was in der erhöhten Reißfestigkeit und verringerten Dehnbarkeit zum Ausdruck kommen dürfte.

Die zuletzt gemachte Beobachtung erfährt eine experimentelle Stütze dadurch, daß solche Kunstseiden gegenüber unbehandelten, wahrscheinlich zufolge der Blockierung der entsprechenden Valenzstellen, ein geringeres Farbstoffaufnahmevermögen wie auch eine verminderte Quellbarkeit besitzen.

Es wurden Faserquerschnitte (Mikrotomschnitte, s. exp. Teil) einige Zeit mit Farbstofflösungen, wie z. B. Safranin oder Methylenblau, behandelt. Die unbehandelte Viscoseide hat sich dabei tiefer angefärbt als die imprägnierte. Leider war dieser Unterschied auf der photographischen Platte nicht so deutlich sichtbar wie bei subjektiver Betrachtung des Präparats im Mikroskop, weshalb wir auf eine Wiedergabe solcher Mikrophotographien hier verzichten wollen.

Läßt man auf Kunstseidenfaserquerschnitte Quellungsmittel, wie Kupferoxydammoniaklösung oder Höhnel-Reagens (Glycerinschwefelsäure mit Jodjodkaliumlösung), einwirken, so tritt eine deutlich sichtbare Quellung, d. h. Volumenvergrößerung der Querschnitte ein. Glycerinschwefelsäure bewirkt außer der Quellung noch einen Abbau der Cellulose zu amyloidartigen Produkten, welche von der Jodlösung blau gefärbt werden.



Abb. 4.



Abb. 5.

Abb. 4 zeigt Querschnitte von gewöhnlichen Viscoseseidenfäden, Abb. 5 dieselben, aber nach 10 min länger Einwirkung von Höhnel-Reagens. Die sehr beträchtliche Volumenvergrößerung ist ohne weiteres zu erkennen.

Wie verhalten sich nun Kunstseiden, in welche Kunstharz eingelagert ist, gegenüber diesem stark quellenden Agens? Da, wie oben bereits erwähnt wurde, die Micellzwischenräume durch das Kunstharz ausgefüllt sind, bzw. die Micellen eine Blockierung erfahren haben, so muß auch die Quellbarkeit solcher Kunstseiden eine andere, d. h. eine geringere sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Abb. 6 gibt die in Tab. 5 beschriebene Versuchsreihe wieder. Man sieht, daß mit fallender Menge an aufgenommenem Kunstharz die Quellbarkeit zunimmt. Die Querschnitte der mit 44,4% Kunstharz beladenen Kunstseide erfahren durch Einwirkung des Höhnel-Reagens keinerlei Veränderung, während die Faserquerschnitte mit etwa 17% an aufgenommenem Kunstharz bereits deutliche Quellungserscheinungen erkennen lassen. Zu bemerken wäre noch, daß der Griff dieser Kunstseiden ein vollkommen weicher war, was ebenfalls für eine Einlagerung des Kunstharzes in die Faser spricht.



Abb. 6.

Es war weiterhin erforderlich, den Einfluß der Teilchengröße der zur Imprägnierung verwendeten Vorkondensate auf den zu erzielenden Effekt zu untersuchen.

Erhitzt man die zum Knitterfestmachen verwendeten Phenol-Formaldehyd-Lösungen längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden, so kann man feststellen, daß die Viscosität solcher Lösungen dauernd ansteigt. Dies deutet auf ein Größewerden der Teilchen mit fortschreitender Kondensation. Aus Abb. 7 und Tab. 6 ist die Änderung der Viscosität in Abhängigkeit von der Dauer der Kondensation für verschiedene Phenolkonzentrationen zu ersehen. Danach wiesen sämtliche Lösungen nach 20 min langer Vorkondensation größere Teilchen auf.

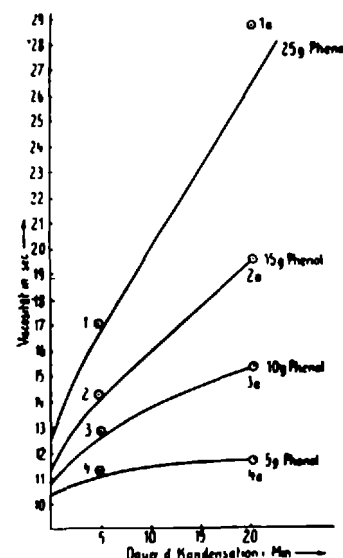


Abb. 7.

Tabelle 6.

Gelöste Menge Phenol in 100 cm <sup>3</sup> 30% igem Formalin in g	Viscosität der Ausgangslösung in sec	Viscosität nach			
		5 min langem Erhitzen in sec	10 min langem Erhitzen in sec	15 min langem Erhitzen in sec	20 min langem Erhitzen in sec
25	12,5	17,0	20,0	24,2	28,8
15	11,4	14,2	15,8	17,4	19,0
10	10,8	12,8	13,6	14,4	15,2
5	10,4	11,2	11,4	11,6	11,6

Es wurden nun Viscoseseidensträngchen mit den stark vorkondensierten (20 min) Kunstharzlösungen imprägniert und ebenfalls auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht (Tab. 7).

Tabelle 7.

Nr.	g Phenol in 100 cm <sup>3</sup> 30% ig. Formalin	Dauer der Kon- densation in min	Aufgenom- mene Menge Kunstharz auf das Faser- gewicht bes. in %	Knitterwinkel bei 50% rel. Luftfeuchtig- keit und 25°	Reiß- festigkeit in g/(100 den.)	Bruch- dehnung in %	Griff
1a	25	20	47,0	nicht meßbar, Fäden gebr.	142	1,5	hart
2a	15	20	40,0	nicht meßbar, Fäden gebr.	150	4,2	hart
3a	10	20	34,0	nicht meßbar, Fäden gebr.	137	4,6	hart
4a	5	20	26,7	41°	121	6,7	hart

Zunächst ist erstaunlich, daß diese Kunstseiden gegenüber den in Tab. 5 beschriebenen bei fast nahezu der gleichen Menge an aufgenommenem Kunstharz eine bedeutend geringere Festigkeit wie auch Bruchdehnung aufweisen. Die Knitterfestigkeit der ersten drei in obiger Tabelle angegebenen Kunstseiden konnte nicht bestimmt werden, da diese Fäden beim Abbiegen gebrochen sind. Der Griff dieser Strängchen ist hart bzw. strohig, da die Einzelfäden miteinander verklebt sind. Die Mikrophotographien (Abb. 8) ergeben, daß die Quellbarkeit durch das Eindringen von Kunstharzteilen gegenüber unbehandelter Kunstseide wohl eine geringere ist, aber gegenüber den in Abb. 6 wiedergegebenen Mikrophotographien eine größere zu sein scheint. Diese Beobachtung dürfte auf folgende Umstände zurückzuführen sein. Im gequollenen Zustand der Faser können die durch

die längere Vorkondensation bereits zu einer beträchtlichen Größe angewachsenen Teilchen sich wohl zwischen die Micellen einschieben, aber diese nicht mehr so weitgehend beeinflussen. Hier wäre noch die Heterodispersität der Kunstharzlösungen zu berücksichtigen. Die kleineren Teilchen können tiefer in das Innere der Faser eindringen, während die größeren mehr in den äußeren Schichten festgehalten werden und deren Auflockerung verursachen. Dadurch dürften die größere Quellbarkeit der Faser, insbes. der Außenschichten, durch das *Höhnel-Reagens* (vgl. Abb. 8), ferner das leichte Brechen beim Biegevorgang und nicht zuletzt auch die verringerte Festigkeit und Bruchdehnung zu erklären sein.



Abb. 8.

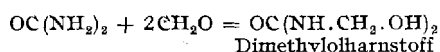
Auf Grund der ausgeführten Versuche und der dabei gemachten Beobachtungen ist zu ersehen, daß es zur Erzielung eines Knitterfestigkeitseffekts nicht nur darauf ankommt, daß das Kunstharz in die Faser eingelagert ist. Vielmehr ist insbes. die Teilchengröße der zur Imprägnierung verwendeten Kunstharzlösung und nicht zuletzt die Art der schichtenmäßigen Verteilung des Kunstharzes in der Faser von maßgebendem Einfluß auf den Knitterfestigkeitseffekt.

Im übrigen eignen sich die zuvor angeführten Phenolharze nicht besonders zum Knitterfestmachen von Textilien, insbes. von Kunstseide. Außer den Schwierigkeiten bei der Herstellung der Vorkondensate sind noch weitere Nachteile solcher Lösungen zu beachten; infolge fortschreitender Kondensation sind diese Vorkondensate in dem für eine erfolgreiche Imprägnierung erforderlichen Zustand auf längere Zeit nicht haltbar. Ferner treten bei nicht genauer Einhaltung der Trocknungs- bzw. Härtungstemperatur unerwünschte Verfärbungen der Faser auf.

#### Knitterfestmachen von Kunstseide mit Kondensationsprodukten aus Formaldehyd-Harnstoff bzw. Thioharnstoff.

In der Technik werden heute vor allem Kondensationsprodukte von Formaldehyd-Harnstoff bzw. Thioharnstoff u. ä. Aminoverbindungen verwendet. Der Vorteil dieser Harze ist darin zu erblicken, daß man haltbare Vorkondensate von praktisch „molekulardispersen“ Zustand erzielt, die infolgedessen sehr rasch in die Faser eindringen können. Als weiterer Vorteil kommen die hohen und oft zu Faserschädigungen führenden Härtungstemperaturen in Wegfall, da die Kondensation bereits bei Zimmertemperatur genügend weitgehend ist, um einen brauchbaren Effekt zu erreichen.

Erhitzt man eine wäßrige alkalische Lösung bzw. Aufschlämmung von Paraformharnstoff einige Zeit am Rückflußkühler, so reagiert der Harnstoff mit dem in wäßriger Lösung und bei erhöhter Temperatur zu Formaldehyd sich spaltenden Paraform unter Bildung von Dimethylolharnstoff etwa nach folgender Gleichung:



Ebenso verhält sich Thioharnstoff. Die erhaltene Lösung von Dimethylolharnstoff bzw. -thioharnstoff ist vollkommen klar. Durch Ansäuern oder durch Zusatz geringer Mengen von z. B. Ammonrhodanid (Kondensationskatalysator) tritt nach einiger Zeit (etwa 10 bis 15 min) die Kondensation, d. h. die Bildung von

festem Kunstharz ein. Zunächst trübt sich die Lösung, und schließlich erstarrt sie bei genügend hoher Konzentration der Ausgangsstoffe zu einem mehr oder minder porösen festen Kunstharz. Die für die Bildung von Dimethylolharnstoff bzw. -thioharnstoff geeignete Wasserstoffionenkonzentration beträgt etwa  $\text{pH} = 9-10$  (s. exp. Teil). Als Kondensationskatalysator haben wir Ammonrhodanid verwendet (3 g auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung).

Es wurden die mechanischen Eigenschaften der mit diesen Kunstharzen knitterfest gemachten Kunstseiden in Abhängigkeit von der Menge an aufgenommenem Kunstharz bei Verwendung von Lösungen von Paraform und Harnstoff bzw. Thioharnstoff untersucht. Die Katalysatormenge wurde nicht geändert.

Tabelle 8.

Nr.	Anzahl Gramm d. Kondensationskomponenten in 100 cm <sup>3</sup> Wasser	Aufgenommene Menge Kunstharz auf das Fasergewicht bezogen in %	Knitterwinkel bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 25°	Reißfestigkeit in g/100 den	Bruchdehnung in %	Aufgenommenes Wasser (rel. Luftfeuchtigkeit 75%, t = 25°) a. d. Fasergewicht bezogen in %
1	25	25	40,0	nicht meßbar	2,1	9,0
2	15	15	28,1	120°, schlecht meßbar	6,4	10,1
3	10	10	22,0	112°	8,4	10,7
4	5	5	14,2	58°	11,5	12,2
5	2,5	2,5	9,8	36°	12,7	12,4

Tabelle 9.

Nr.	Anzahl Gramm d. Kondensationskomponenten in 100 cm <sup>3</sup> Wasser	Aufgenommene Menge Kunstharz auf das Fasergewicht bezogen in %	Knitterwinkel bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 25°	Reißfestigkeit in g/100 den	Bruchdehnung in %	Aufgenommenes Wasser (rel. Luftfeuchtigkeit 75%, t = 25°) a. d. Fasergewicht bezogen in %
1	25	25	42,8	nicht meßbar	1,8	6,0
2	15	15	30,0	130°, schlecht meßbar	3,6	7,3
3	10	10	23,8	109°	6,4	8,8
4	5	5	15,8	56°	9,7	10,6
5	2,5	2,5	10,4	34°	12,9	11,8

Aus Tab. 8 und 9 sowie Abb. 9 ist zu ersehen, daß mit steigender Beladung der Fasern mit Kunstharz die Knitterfestigkeit entsprechend zunimmt. Die Knitterfestigkeitseigenschaften waren sehr gut.

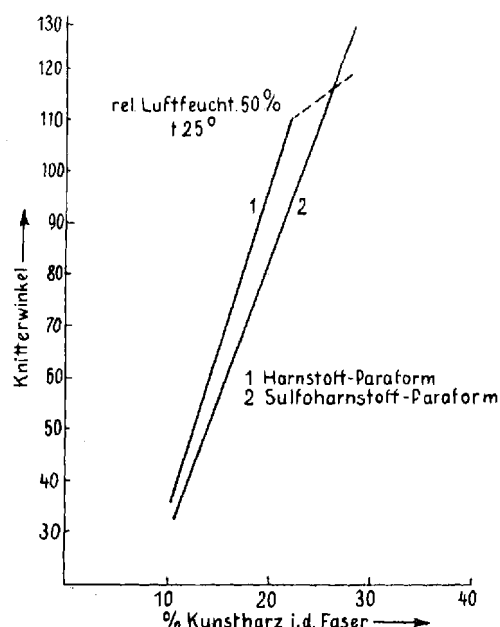


Abb. 9.

Bei einer Aufnahme von 40 bzw. 42,8% Kunstharz konnte die Knitterfestigkeit infolge Brechens der Fäden nicht mehr gemessen werden. Ebenso waren die Proben mit 28,1 bzw. 30% Kunstharz infolge nicht besonders gut ausgeprägter Form der Knitterwinkel schlecht meßbar. Das obere Ende der Kurven für die Knitterfestigkeit bei mit Harnstoffparaform imprägnierten Fasern ist daher unsicher.



Die Reißfestigkeit dieser Kunstseiden steigt mit zunehmender Aufnahme an Kunstharz, um schließlich bei weiterer Beladung abzunehmen (Abb. 10, Tab. 8 u. 9). Die Bruchdehnung verringert sich mit steigender Aufnahme an Kunstharz (Abb. 11, Tab. 8 u. 9).

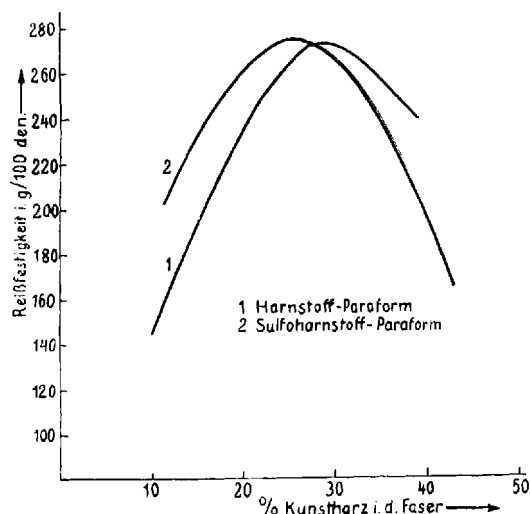


Abb. 10.

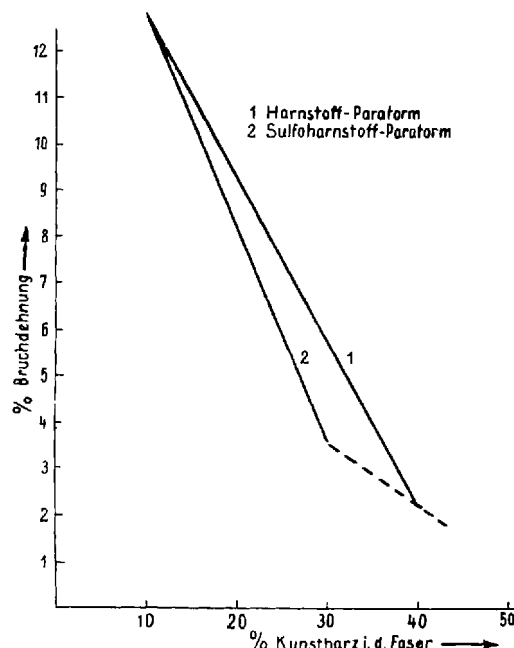


Abb. 11.

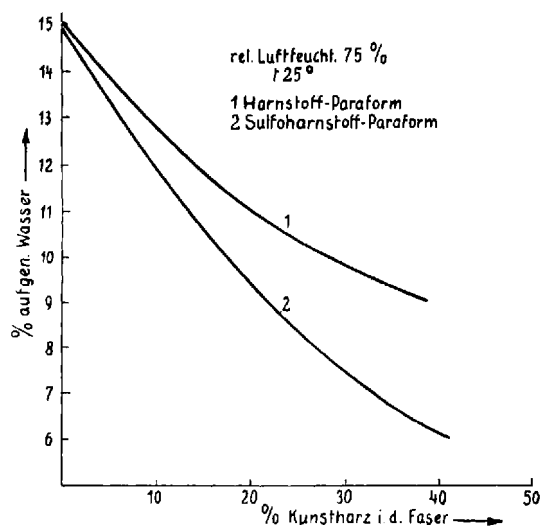


Abb. 12.

Die Quellbarkeit, d. h. das Aufnahmevermögen für Wasser von nach obigen Verfahren knitterfest gemachten Kunstseiden, ist geringer als die der unbehandelten. Abb. 12 bzw. Tab. 8 u. 9 zeigen, daß mit zunehmender Menge an Kunstharz die Quellbarkeit abnimmt.

Auch bei der Einwirkung des Höhnel-Reagens auf die Faserquerschnitte (vgl. Abb. 13 u. Tab. 9) ist zu sehen, daß die Faserproben mit höherem Kunstharzgehalt durch das Höhnel-Reagens weniger oder überhaupt nicht zu einer sichtbaren Quellung gebracht werden.



Abb. 13.

Um ferner festzustellen, ob der durch Kunstharz-imprägnierung erzielte Knitterfestigkeitseffekt auf einer Einlagerung von Kunstharz in die Faser oder nur auf einer oberflächlichen Beladung beruht, wurden alkalische wie auch alkoholische Lösungen von dickflüssigem, d. h. von sehr weitgehend vorkondensiertem Bakelitharz hergestellt und Kunstseidensträngchen damit imprägniert.



Abb. 14.

Tabelle 10.

30 g Bakelitharz gelöst in	Aufgenommene Menge Ba- kelitharz auf das Faser- gewicht bezogen in %	Knitterwinkel bei 50% rel. Luftfeuchtig- keit und 25°	Reiß- festigkeit in g/100 den	Bruch- dehnung in %	Griff
100 cm <sup>3</sup> 2%iger Natronlauge	27,2	32	170	8,0	hart
100 cm <sup>3</sup> Alkohol	21,8	32	150	13,0	hart

Die Art der Verteilung der Kunstharze ist aus Abb. 14 ersichtlich. Die linke Aufnahme zeigt Querschnitte der mit alkalischer Lösung imprägnierten Kunstseide. Obwohl die Aufnahme an Kunstharz 27,2% beträgt (s. Tab. 10), so treten doch infolge der schon beträchtlichen Teilchengröße Quellungserscheinungen bei der Einwirkung des Höhnel-Reagens auf. Die Natronlauge bringt die Kunstfasern zunächst zum Quellen, so daß das durch die Laugenwirkung weitgehend peptisierte Bakelitharz zum Teil in die Faser eindringen kann. Der strohige Griff zeigt, daß auch Kunstharz auf der Oberfläche der Faser sitzt. Die Knitterfestigkeit (vgl. Tab. 10) ist gering, ähnlich der von unbehandelter Viscoseseide. Die Reißfestigkeit kommt derjenigen von gewöhnlicher Viscoseseide gleich, die Bruchdehnung beträgt dagegen etwa 50% der unbehandelten Viscoseseide. Bei der mit der alkoholischen Kunstharzlösung imprägnierten Kunstseide sitzt das Kunstharz fast ausschließlich auf der Oberfläche der Faser, was aus der beträchtlichen Quellung hervorgeht (Abb. 14, rechte Auf-

nahme). Die Knitterfestigkeit ist ebenfalls gering, die Reißfestigkeit etwas größer als die von unbehandelter Viscoseseide.

### Experimenteller Teil.

Die Einstellung bestimmter Luftfechtigkeiten erfolgte in einem Hygrostaten.

#### Bestimmung der Knitterfestigkeit.

Am Ende eines 0,7 bis 0,8 mm starken Objektträgers wurden die zu prüfenden Fäden mit etwas Picein festgeklebt und lose um den Objektträger gewickelt. Das Ganze wurde dann in den zuvor auf die betreffende Luftfeuchtigkeit eingestellten Hygrostaten gebracht und 2 h darin liegengelassen. Dann wurde die Probe rasch herausgenommen, der Faden abgewickelt und mit einem entsprechenden Gewicht (20 g/100 den.) belastet. Nach erneutem Aufwickeln, und zwar so, daß die einzelnen Fadenwindungen etwa 1 bis 2 mm nebeneinander zu liegen kommen, wurde das Fadenende mit Picein festgeklebt und das Gewicht abgeschnitten. Die Proben wurden so unter Spannung weitere 45 min bei der betreffenden Luftfeuchtigkeit liegengelassen. Nach Aufschneiden der Fadenwicklungen in der Längsrichtung des Objektträgers wurden die auf diese Art erhaltenen Fadenreiter durch leichtes Klopfen auf eine Glasplatte gelegt und ihr Spreizungswinkel (Knitterwinkel) gemessen. Je größer dieser ist, um so besser ist die Knitterfestigkeit des untersuchten Materials.

#### Topochemische Acetylierung und Verseifung der Kunstseiden.

In Anlehnung an die von E. Elöd, H. Schmid-Bielenberg u. L. Thoria<sup>9)</sup> gegebene Arbeitsweise wurden die zuvor mit Aceton entfetteten und durch 4stündiges Trocknen bei 104° über Phosphor-pentoxyd im Vakuum vollkommen von Feuchtigkeit befreiten Kunstseidensträngchen (2 g) in ein Acetylierungsgemisch folgender Zusammensetzung gebracht:

6,0 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid  
22,5 cm<sup>3</sup> Benzol  
0,1 g Konz. Schwefelsäure.

Die Acetylierung wurde bei 45° während dreier Tage durchgeführt. Durch Prüfung von Parallelproben mit Chlorzinkjod konnte der Acetylierungsverlauf im Mikroskop verfolgt werden. Die acetylierten Kunstseiden wurden durch gründliches Spülen mit Benzol, dann mit Methylalkohol und schließlich mit Wasser von dem anhaftenden Acetylierungsgemisch befreit und zwecks Verseifung 10 h in  $\frac{1}{2}$  alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur eingelegt. Nach gründlichem Waschen (Prüfung durch Phenolphthalein) wurde an der Luft getrocknet.

#### Dehnung der Kunstseidenfäden.

Viscosesträngchen wurden unter ganz geringer Spannung um einen verstellbaren und mit Marken versehenen Spannrahmen gelegt. Das Ganze wurde nun in Wasser gestellt. Durch Hochschrauben des oberen Rahmentells wurden die Strängchen auf die erforderliche Dehnung gebracht. Danach wurde an der Luft unter Beibehaltung der Spannung getrocknet.

#### Herstellung der Kunstharzlösungen.

a) Formaldehydphenolvorkondensate. In 100 cm<sup>3</sup> 30%igem Formalin wurden die aus Tab. 5 u. 7 ersichtlichen Mengen Phenol, ferner 1 g Soda als Kondensationskatalysator gelöst und bestimmte Zeit (s. Tab. 5 u. 7) am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

#### Viscositätsmessungen an Formaldehydphenolkondensationsprodukten.

10 cm<sup>3</sup> der aus Tab. 5 u. 7 ersichtlichen Kunstharzvorkondensationsprodukte wurden nach bestimmten Kondensationszeiten in ein Ostwaldsches Capillarviscosimeter gebracht und die Durchflußzeit bei 25° ( $\pm 0,1^\circ$  Thermostat) gemessen.

b) Formaldehydharnstoff bzw. Thioharnstoffvorkondensate. Die in Tab. 8 u. 9 angegebenen Mengen Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Paraform wurden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst bzw. aufgeschlämmt. Da die Bildung von Dimethylharnstoff bzw. -thioharnstoff im alkalischen Gebiet erfolgt ( $pH = 9-10$ ), wurden nach vorherigem Zusatz von 20 Tropfen Thymolphthalein-

indicator (Umschlagpunkt  $pH = 9,9$  von Farblos nach Blau) solange  $\frac{1}{10}$  Natronlauge zugegeben, bis der Umschlagpunkt erreicht war. Nach Erhitzen am Rückflußkühler wurden, da die Wasserstoffionenkonzentration sich während der Kondensation änderte, nach und nach weitere Mengen an  $\frac{1}{10}$  Natronlauge zugegeben. Nach Bildung einer klaren Lösung wurde abgekühlt und Ammonrhodanid (3 g) (Kondensationskatalysator) zugegeben. Die Imprägnierung erfolgte unmittelbar danach.

#### Imprägnieren der Strängchen.

Die über Phosphor-pentoxyd im Vakuum bei 104° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kunstseidensträngchen wurden mit den nach obigen Methoden hergestellten Kunstharzlösungen 5 min getränkt und der Überschuß durch Abquetschen der Strängchen mit einer Gummivalze auf einer Glasplatte entfernt. Die Strängchen wurden dann zwecks Auflockerung der Fäden einige Male aufgeschlagen und  $\frac{1}{2}$  h hängen gelassen. Das Trocknen erfolgte in 4 h bei 70–80° und weiterhin bis zur Gewichtskonstanz in der Fischer-Pistole (104° über Phosphor-pentoxyd im Vakuum). Die von dem Strängchen aufgenommene Menge Kunstharz wurde durch Wägung bestimmt.

#### Mikroskopische Bestimmung der Anfärbbarkeit und Quellbarkeit von Kunstseidenquerschnitten.

a) Anfärbbarkeit: Ein Tropfen einer konz. wäßrigen Farbstofflösung von Safranin oder Methylenblau wurde auf die präparierten Faserquerschnitte gebracht und 10 min einwirken gelassen. Danach wurde die überschüssige Farbstofflösung durch vorsichtiges Betupfen der Schnitte mit Filtrierpapier entfernt.

b) Quellbarkeit durch Höhnel-Reagens: Lösung I (Jodjodkaliumlösung), Lösung II (Glycerinschwefelsäure). Herstellung dieses Reagens siehe Lunge-Berl, Bd. IV.

Zunächst wurde ein Tropfen der Lösung I 1 min auf die Querschnitte gebracht und der Überschuß mit Filtrierpapier entfernt. Dann wurde das Deckgläschen, auf das man zuvor ein wenig von Lösung II gebracht hat, vorsichtig auf die Schnitte gelegt und nach 10 min im Mikroskop betrachtet bzw. fotografiert.

#### Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden die Ursachen der Knitterneigung von Kunstseiden und das Problem des Knitterfestmachens durch Imprägnierung mit Kunstharzlösungen besprochen sowie die sich dabei ergebenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften (Reißfestigkeit, Dehnung, Quellbarkeit, Anfärbbarkeit usw.) untersucht.

Die „micellare Dehnungstheorie“ konnte nicht bestätigt werden. Weiterhin wurde die Knitterfestigkeit der Kunstseiden in Abhängigkeit von ihrer Quellbarkeit untersucht und gefunden, daß Kunstseiden mit großem Quellungsvermögen eine erhöhte Knitterneigung aufweisen.

Der durch Imprägnierung mit Kunstharzlösungen erzielte Knitterfestigkeitseffekt ist weitgehend von der Teilchengröße der Vorkondensationsprodukte und ferner von der Art der Verteilung des Kunstharzes in den Faserschichten abhängig. Die mechanischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, werden durch eingelagertes Kunstharz verbessert, bei allzu starker Beladung aber ungünstig beeinflusst. Die Bruchdehnung geht durch eingelagertes Kunstharz zurück, ebenso tritt dabei eine Verringerung der Quellbarkeit und der Anfärbbarkeit ein.

Kunstseiden, bei welchen Kunstharz in die Faser eingelagert ist, knittern weniger als solche, bei denen die Kunstharze größtenteils nur die oberflächlichen Schichten bedecken.

Es dürfte sehr wahrscheinlich sein, daß die in die Faser eingelagerten Kunstharze mit den Cellulosemolekülen der Fasern in eine nebenvalenzmäßige Wechselwirkung treten, wobei die bei der Quellung in Wirksamkeit tretenden Valenzen durch die Kunstharze bis zu einem gewissen Grade beansprucht werden.

[A. 124.]

<sup>9)</sup> E. Elöd, H. Schmid-Bielenberg u. L. Thoria, diese Ztschr. 47, 465 [1934].