

EXPERIMENTELLE BEITRÄGE ZUR WIRKUNGSWEISE VON VISKOSE— MODIFIKATOREN

ANNELIESE GRÖBE, REINHARD MARON und KLAUS PETER ROSE

*Institut für Faserstoff-Forschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu
Berlin in Teltow-Seehof, D.D.R.*

Bei allen Spinnverfahren zur Herstellung von Fäden aus Cellulose werden die bei der Entstehung der Fäden im Spinnbad ablaufenden Reaktionen durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Betrachtet man Spinnverfahren, die mit Zinksulfat im Spinnbad arbeiten, so sind diese Diffusionsvorgänge durch Zusatz von Modifikatoren zu beeinflussen. Die Modifikatoren sind in der Lage, die Diffusionsvorgänge zu verlangsamen¹⁻¹¹. Setzt man der Viskose einen Indikator zu, so kann man beobachten, daß die Anwesenheit eines Modifikators die Neutralisation des Alkalis im entstehenden Faden verzögert. Einen entscheidenden Anteil am Ablauf der Diffusionsvorgänge hat die Grenzfläche zwischen Spinnbad und Viskosestrahl, durch die der Transport der Reaktionspartner erfolgt. Diese Grenzfläche stellt die spätere Fadenoberfläche dar. Es haben sich deshalb viele Untersuchungen damit beschäftigt, die Struktur der Fadenoberfläche und ihre Beeinflussung durch Spinnparameter festzustellen. Für solche Strukturuntersuchungen der Fadenoberfläche ist die Elektronenmikroskopie geeignet¹²⁻²⁰.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse lassen folgende Aussagen zu: Die Morphologie der Fadenoberfläche ist abhängig von dem angewandten Spinnverfahren, wobei sowohl ein Einfluß der Zusammensetzung des Spinnbades als auch anderer Spinnparameter wie Relaxation, Art der Trocknung und Vorhandensein von Modifikatoren nachgewiesen werden konnte. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Gleichmäßigkeit der Oberflächenstruktur eines Fadens ein Kriterium für die Präzision der gesamten Technologie sein kann. Den Einfluß der Spinnbadzusammensetzung auf die Oberflächenstruktur zeigt *Abbildung 1*. Sie zeigt die Oberflächenstruktur der Fasern Z-54® und Avril®. Die Faser Z-54® wird nach einem Verfahren hergestellt, das in Anlehnung an das Tachikawa-Verfahren arbeitet. Bei dieser Technologie wird also ohne Zinksulfat im Spinnbad gesponnen. Die Faser Z-54® zeigt an der Oberfläche nur schwach ausgeprägte Strukturelemente unterschiedlicher Größe. Diese Strukturelemente sind jedoch in allen Größenbereichen streng längsorientiert. Neben den längsorientierten Strukturelementen ist noch eine körnige Mikrostruktur sichtbar. Besonders deutlich wird der Einfluß verschiedener Parameter der Spinn-technologie auf die Struktur der Fadenoberfläche bei den Fasern, die wie Avril nach einem modifizierten Supercordverfahren hergestellt werden. Bei dieser

Technologie wird mit hoher Zinksulfat-Konzentration im Spinnbad und mit Modifikatorzusatz gearbeitet.

Avril besitzt eine stark strukturierte Oberfläche. Es sind in Faserlängsrichtung verlaufende Strukturelemente vorhanden. Zwischen diesen Strukturelementen können Verzweigungen und Übergänge auftreten. Die

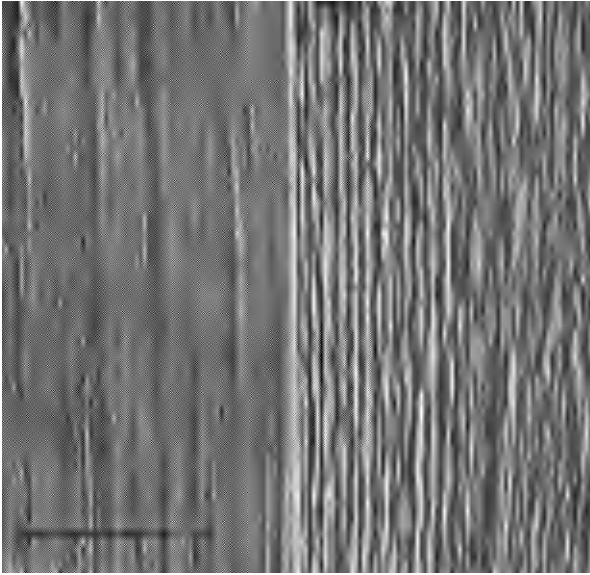


Abbildung 1. Oberflächenabdrücke der Fasern Z-54® und Avril® [25 000 : 1]

stärkere Strukturierung der Fadenoberfläche von Avril® im Gegensatz zur Faser Z-54® muß als Folge des Zusammenwirkens von Zinksulfat und Modifikator an der Grenzfläche Viskosestrahl/Spinnbad gedeutet werden. Die Struktur der Fadenoberfläche kann also auch vom Modifikator beeinflusst werden. Es ist jedoch schwierig, die Verzögerung aller Diffusionsvorgänge bei Anwesenheit von Modifikatoren allein damit zu erklären, daß der Modifikator in der Lage ist, die Oberflächenstruktur der Fäden zu verändern. Dieser Einwand erscheint besonders dann berechtigt, wenn man berücksichtigt, daß an der Grenzfläche Spinnbad/Viskosestrahl noch Nebenreaktionen ablaufen können. Zu diesen Nebenreaktionen gehört die Bildung von Zinktrithiocarbonat, Zinksulfid und bei Verwendung von Aminen als Modifikatoren ist die Entstehung von Zink-Dithiocarbaminat möglich. Von Philipp u. Müller, Ševčenko und van de Ven wurden Modellversuche an Cellophanmembranen durchgeführt²¹⁻²⁵. Diese Modellversuche zeigten, daß Mischfällungen aus Zinktrithiocarbonat und Zinksulfid entstehen, die sich auf der Cellophanmembran abscheiden und dadurch die Diffusionsvorgänge beeinflussen. Sind Modifikatoren zugegen, so werden

WIRKUNGSWEISE VON VISKOSEMODIFIKATOREN

diese Mischfällungen gegenüber dem Angriff des Spinnbades beständiger²¹⁻²⁵. Die Übertragung der bei diesen Modellversuchen erhaltenen Ergebnisse auf den technischen Spinnprozeß ist nicht ohne Einschränkungen möglich. So fehlt dem System das Cellulosexanthogenat. Es konnte auch nicht in jedem Falle ein Zusammenhang zwischen Stabilisierungswirkung und Neutralisationsverzögerung gefunden werden. Mit anderen Worten, Systeme, bei denen im Modellversuch eine Stabilisierung der Mischfällung Zinktrithiocarbonat/Zinksulfid durch den Modifikator auftrat, zeigten im Spinnversuch nicht immer die für den Modifikator zu erwartende Neutralisationsverzögerung²⁶.

Aus den Modellversuchen lassen sich auch keine Aussagen darüber machen, wie die Mischfällung Zinktrithiocarbonat/Zinksulfid an der Fadenoberfläche entsteht und wie sie wieder unter der Einwirkung des Spinnbades abgebaut wird. Es ist weiterhin auch nicht möglich, aus den Modellversuchen Informationen über den morphologischen Aufbau solcher Mischfällungen an der Fadenoberfläche zu gewinnen. Erste Versuche, diese Abscheidungen an der Fadenoberfläche im Lichtmikroskop an Querschnitten technischer Fäden sichtbar zu machen, wurden von Obuchi und Mitarbeitern unternommen¹⁰. Das geringe Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes vermittelt jedoch nur wenig Einblick, so daß uns Untersuchungen an Fadenoberflächen mit dem Elektronenmikroskop aussichtsreich erschienen. Es bestand also die Aufgabe, mit dem Elektronenmikroskop Veränderungen an der Fadenoberfläche zu beobachten, die während des Spinnvorganges erfolgen. Für solche Untersuchungen ist es notwendig, die Fäden aus dem Spinnbad nach verschiedenen Reaktionszeiten zu entnehmen. Das Entnehmen der Fäden aus dem Spinnprozeß muß jedoch so erfolgen, daß der Quellungszustand der Fäden weitgehend erhalten bleibt. Für diese Präparation konnten wir eine Methode von Jayme und Hunger benutzen, die wir noch etwas für unsere speziellen Versuchsbedingungen veränderten^{27, 28}. Im einzelnen gingen wir so vor: Nachdem das Fadenkabel im Spinnbad eine bestimmte Strecke zurückgelegt hat, wird es vorsichtig über Fadenführer aus dem Spinnbad geleitet. Unmittelbar über der Spinnbadoberfläche ist eine Galette montiert, auf die das Fadenkabel aufläuft. Während das Fadenkabel auf die Galette läuft, wird es mit einer Mischung aus 30 Teilen Glycerin und 70 Teilen Wasser gespült. Nachdem genügend Fadenmaterial auf der Galette vorhanden war, wurde es von der Galette heruntergenommen und in Lösungen übertragen, deren Gehalt an Glycerin schrittweise zunahm, bis das Fadenmaterial zum Abschluß der Behandlung in reinem Glycerin aufbewahrt wurde. Aus dem Fadenmaterial stellten wir nun durch scharfes Absaugen auf einer Nutsche ein Faservlies her. Das glycerinfeuchte Faservlies wurde in einer Hochvakuumapparatur einem Vakuum von $\sim 10^{-5}$ Torr ausgesetzt und anschließend mit Kohle/Platin schrägbedampft. Die von der Dampfquelle ausgesandten Kohle/Platin-Teilchen setzen sich an den Objektenebenheiten ab und es entsteht eine mehr oder weniger starke Metallaufgabe. Da der auf diese Weise entstandene Kohle/Platin-Film sehr empfindlich ist, muß er für die weiteren Präparationen mit Polystyrol gestützt werden. Danach wird das Faservlies in 72% iger Schwefelsäure gelöst und zum Abschluß auch das Polystyrol wieder mit Chloroform in Lösung gebracht. Betrachtet man nun diesen

Kohle/Platin-Film im Elektronenmikroskop, so sieht man das Bild der Fadenoberfläche.

Tabelle 1. Angaben zur Durchführung der Spinnversuche
 [Spinnbad: 54,5 g/l H₂SO₄; 153 g/l Na₂SO₄; 56 g/l ZnSO₄. Temperatur: 55°C.
 Düse: 18 Loch/80 µm. Viskose: 5,87% Alkali; 47% CS₂/α-Cellulose; 8,40%
 Cellulose]

Düsenabstand Viskosezusätze	(mm)							
	Ohne	40	80	120	250	500	750	1 000
Polyäthylenglykol MG 1200 — (2,5 g/l)	—	80	120	250	500	750	1 000	LT
Alkyliertes Polyamin (5 g/l)	600	675	750	875	1 000	1 200	1 400	LT

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der benutzten Spinnparameter und die Düsenabstände, an denen die Fadenproben untersucht wurden. Die nächsten Bilder demonstrieren den Unterschied zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Spinnprozeß. *Abbildung 2* zeigt die Fadenoberfläche für unmodifizierte Viskosen. Man sieht, daß Abscheidungen auf der Fadenoberfläche vorhanden sind.

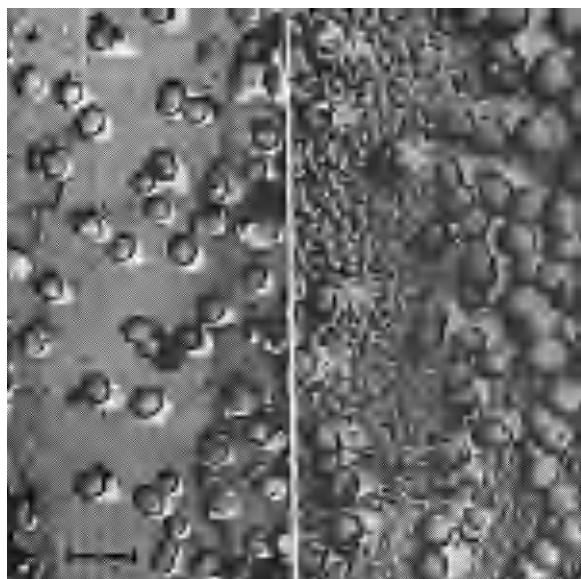


Abbildung 2. Oberflächenabdrücke von Fäden aus unmodifizierter Viskose
 [Düsenabstände 40 mm und 80 mm (9 000 : 1)]

WIRKUNGSWEISE VON VISKOSEMODIFIKATOREN

Das bedeutet also: Auch beim technischen Spinnprozeß kommt es in ähnlicher Weise wie bei den oben erwähnten Modellversuchen zu Abscheidungen an der Phasengrenzfläche Spinnbad/Viskosestrahl. Bereits nach 40 mm Spinnbaddurchlauf ist die Fadenoberfläche mit einer feinkörnigen, grießigen Schicht bedeckt. Diese Schicht ist schon so dicht, daß die eigentliche Struktur der Fadenoberfläche im elektronenmikroskopischen Bild verschmiert erscheint. Bei genauer Betrachtung des Bildes erkennt man, daß die feinkörnige, grießige Schicht eine Strukturierung in Längsrichtung hat. Daraus kann man schlußfolgern, daß die eigentliche Fadenoberfläche ebenfalls in Faserlängsrichtung strukturiert ist. Auf der feinkörnigen Schicht sitzen größere kugelförmige Gebilde. Beim Düsenabstand 80 mm hat sich das Bild der Fadenoberfläche verändert. Eine feinkörnig, grießige Schicht ist nicht mehr zu sehen. Es ist eine sehr gleichmäßig ausgebildete Deckschicht vorhanden. Diese ist jetzt so dicht, daß man die darunterliegende Fadenoberfläche überhaupt nicht mehr erkennen kann. Man hat den Eindruck, daß diese geschlossene Schicht aus kleinen, ebenfalls kugelförmigen Partikeln zusammengesetzt ist. Die Anzahl der großen Kugeln hat sich noch erhöht. *Abbildung 3* zeigt die entsprechenden Bilder für die Düsenabstände 120 und 250 mm. Beim Düsenabstand 120 mm zeigt die Deckschicht schon deutliche Zerfallserscheinungen. Die großen kugelförmigen Gebilde sind verschwunden. Sichtbar sind noch kleine kugelförmige Teilchen, die jedoch keine zusammenhängende Schicht mehr bilden. Bei 250 mm Düsenabstand ist der Hauptanteil der Deckschicht unter der Einwirkung

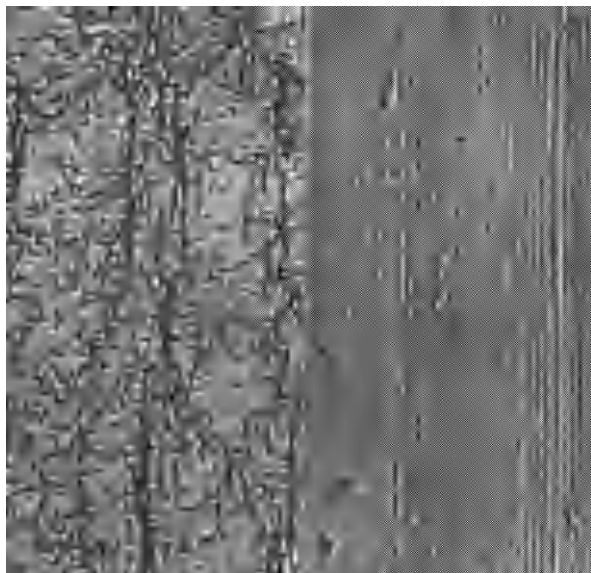


Abbildung 3. Oberflächenabdrücke von Fäden aus unmodifizierter Viskose
[Düsenabstände 120 mm und 250 mm (9 000 : 1)]

des Spinnbades abgebaut worden. Es sind nur noch geringe Reste einer grießig, feinkörnigen Schicht vorhanden. Bei diesem Düsenabstand zeigt der Faden noch deutlicher die Struktur seiner eigentlichen Oberfläche. Es ist die für ein zinksulfathaltiges Spinnbad typische Strukturierung in Faserlängsrichtung zu erkennen. Daneben treten noch Strukturen an der Oberfläche auf, die offenbar Rudimente der großen kugelförmigen Gebilde sind.

Im nächsten Absatz werden die modifizierten Viskosen besprochen. In der ersten Versuchsreihe arbeiteten wir mit dem Polyäthylenglykol. *Abbildung 4* zeigt die Fadenoberflächen für die Düsenabstände 120 und 250 mm, da hier die Unterschiede gegenüber dem unmodifizierten Verfahren besonders charakteristisch sind. Bei 120 mm Düsenabstand wird die Fadenoberfläche von einer geschlossenen Deckschicht überzogen. Es fällt besonders auf, daß die beim unmodifizierten Prozeß vorhandenen großen kugelförmigen Gebilde fehlen. Gut erhaltene Teile der Deckschicht sind auch noch beim Düsenabstand 250 mm vorhanden.



Abbildung 4. Oberflächenabdrücke von Fäden aus modifizierter Viskose
[Modifikator: Polyäthylenglykol. Düsenabstände 120 mm und 250 mm (9 000 : 1)]

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Zusatz eines Polyäthylenglykols als Modifikator zur Viskose die Deckschicht an der Fadenoberfläche gegenüber dem Angriff des Spinnbades stabilisiert.

Einen ganz anderen morphologischen Aufbau der Deckschicht erhält man, wenn man als Modifikator ein Polyamin einsetzt. Bei dieser Versuchsreihe haben wir die Technik für die Präparation des Kohle/Platin-Abdruckes etwas variiert, und zwar haben wir das Faservlies nach der Bedampfung

WIRKUNGSWEISE VON VISKOSEMODIFIKATOREN

mit Kohle/Platin nicht mit Schwefelsäure, sondern mit EWNN abgelöst. Der Informationsgehalt der Bilder wird dadurch wesentlich gesteigert. Das hat zwei Gründe: Da die Bestandteile der Deckschicht in EWNN unlöslich sind, verbleiben sie in der Aufdampfschicht und somit kann man erstens den Kontrast steigern und zweitens Elektronenbeugung durchführen. In diesem Falle wird nur mit Kohle bedampft. *Abbildung 5* zeigt den Oberflächenabdruck einer Faser, die unter Verwendung von Polyamin als Modifikator ersponnen wurde. Der Düsenabstand betrug 600 mm. Es ist

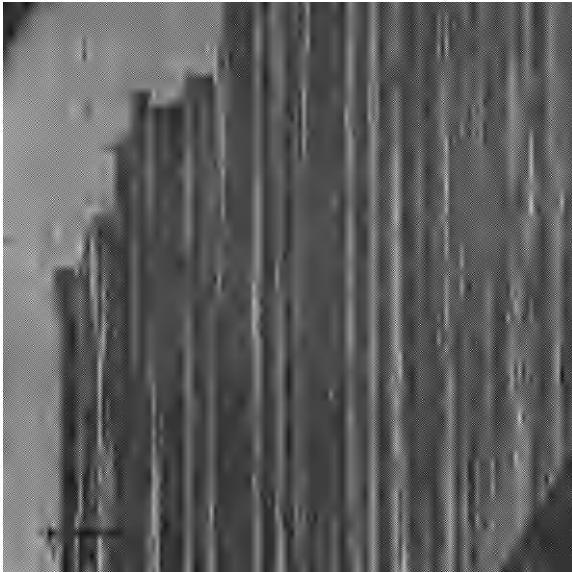


Abbildung 5. Oberflächenabdruck eines Fadens aus modifizierter Viskose
[Modifikator: Polyamin. Düsenabstand 600 mm (9 000 : 1)]

uns bei diesem Modifikator nicht gelungen, die Proben bei kürzeren Düsenabständen zu entnehmen; hier bestehen die Fäden noch aus nahezu unkoagulierter Viskose und zerfließen beim Versuch der Präparierung. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß die Diffusion der Reaktionspartner durch den Modifikator vom Typ des Polyamins extrem gebremst wird. Bei allen bisher betrachteten Fadenoberflächen war es so, daß die Deckschicht aus kugelförmigen Gebilden unterschiedlicher Größe aufgebaut war. Hier zeigt sich eine völlig andere Morphologie. Die Deckschicht ist homogen und fast strukturlos. Sie umschließt den Faden wie ein elastischer Panzer, dabei folgt sie dem Oberflächenrelief des Fadens. Das kann man besonders gut dann sehen, wenn die Deckschicht während der Präparation beschädigt wurde und nun das Oberflächenrelief des Fadens freigelegt ist (siehe linke obere Ecke des Bildes). Wir dürfen somit feststellen, daß eine extrem niedrige Diffusionsgeschwindigkeit des Spinnbades in den Faden gekoppelt ist mit der Ausbildung einer dichten, homogenen Deckschicht. Aus den bisher

besprochenen Versuchsergebnissen erhielten wir Informationen über das Wachsen und die Morphologie sowie über die Zersetzung der Deckschicht, jedoch waren keine Aussagen möglich über das Aussehen der Schicht im Querschnitt. Um zu solchen Aussagen zu gelangen, fertigten wir Ultradünnschnitte der Fäden an. *Abbildung 6* zeigt Ausschnitte von Ultradünnschnitten von Fäden aus unmodifizierter und modifizierter Viskose. Man

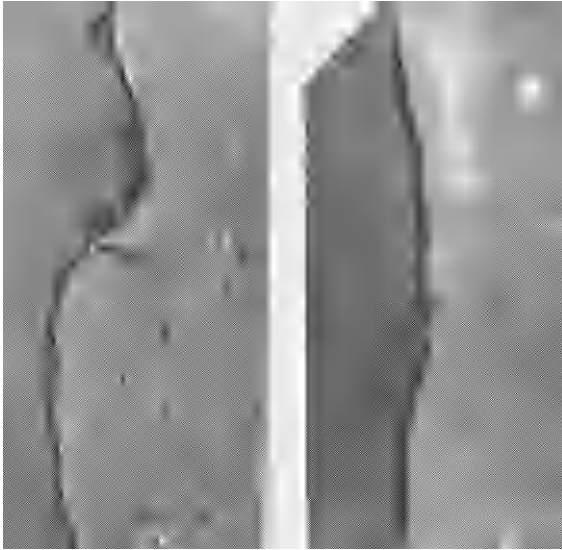


Abbildung 6. Ausschnitte von Ultradünnschnitten [Linke Bildhälfte: Faden aus unmodifizierter Viskose. Rechte Bildhälfte: Faden aus modifizierter Viskose (Polyäthylenglykol) 9 000 : 1]

kann aus dem Bild noch einmal entnehmen, daß die Deckschicht im allgemeinen in beiden Fällen unmittelbar auf der Fadenoberfläche aufsitzt und aus kleinen kristallinen Teilchen besteht. Bei unmodifizierten Fäden finden wir zusätzlich große kugelförmige Gebilde am Faserrand. Offensichtlich sind diese großen kugelförmigen Gebilde hohl. In einigen Fällen ist die kristalline Substanz aus der Kugelwand herausgefallen. Man darf aus den Bildern schließen, daß die Wand der Kugeln von cellulosischer Substanz gebildet wird. Man kann diese Beobachtung so deuten, daß die bei der Fadenbildung entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte die Fadenoberfläche ausbeulen.

Abschließend sollen die Versuche beschrieben werden, die wir durchführten, um herauszufinden, aus welchen chemischen Verbindungen die Deckschicht besteht. Wie bereits oben erwähnt, erlaubt die Technik der EWNN-Ablösung die Anfertigung von Elektronenbeugungsaufnahmen der Deckschichtbestandteile. Die Ergebnisse zeigt die *Abbildung 7*. Auf der linken Seite des Bildes sieht man den Kohle-Film mit Teilen der Deckschicht, auf der rechten Seite die entsprechende Beugungsaufnahme. Hier sind

WIRKUNGSWEISE VON VISKOSEMODIFIKATOREN

Interferenzen bis zu höheren Ordnungen sichtbar. Die Auswertung des Beugungsbildes ergab, daß es sich bei der elektronenstreuenden Substanz um kubisches Zinksulfid handelt. Wir dürfen annehmen, daß dieses Zinksulfid sekundär aus Zinktrithiocarbonat entstanden ist.

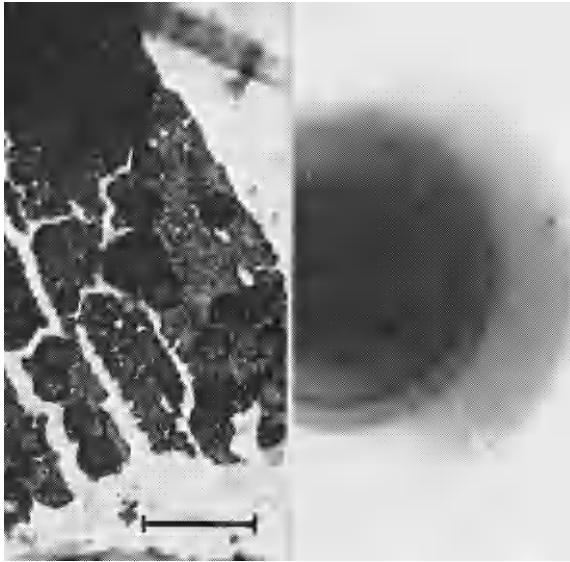


Abbildung 7. Linke Bildhälfte: Kohle-Film mit Teilen der Deckschicht.
Rechte Bildhälfte: Elektronenbeugungsaufnahme der Deckschicht.

Zusammenfassung

1. Spinnt man Viskose in zinksulfat haltige Bäder, so entsteht an der Fadenoberfläche eine Deckschicht, die im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden kann. Diese Deckschicht wird im Verlauf des Spinnprozesses wieder abgebaut.
2. In der Deckschicht wurde Zinksulfid nachgewiesen.
3. Viskosemodifikatoren verändern den morphologischen Aufbau der Deckschicht und verzögern ihren Abbau durch das Spinnbad. Da man annehmen darf, daß die Deckschicht die Diffusion beim Spinnprozeß kontrolliert, sollte die grundsätzliche Wirkung der Modifikatoren in der Ausbildung dieser Deckschichten gesehen werden.
4. Der technologische Aspekt dieser Arbeit liegt darin, daß man bei der Suche nach optimalen Modifikatorkombinationen diesen Deckschichten besondere Aufmerksamkeit schenken sollte.

Für die Hilfe bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen danken wir Fräulein M. Schmittler.

Literatur

- ¹ N. L. Cox. U.S. Pat. 2535044; U.S. Pat. 2535045; U.S. Pat. 2536014.
- ² H. Klare, A. Gröbe, u. R. Maron. *Faserforsch. Textiltechnik* **10**, S. 455 (1959).
- ³ B. Mithel, W. R. Saxton, J. E. Morgan u. J. Witkamp. *Tappi* **42**, S. 559 (1959).
- ⁴ M. Levine u. R. H. Burroughs. *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, S. 192 (1959).
- ⁵ V. A. Kargin, Z. V. Učhanova u. N. V. Michailov. *Naučno-Isslet. trudy VNIV vyp. V.*, S. 1 (1959).
- ⁶ M. Wronski. *Zeszyty nauk Uniwersytetu Lodz*, Serie II, Sonderdruck S. 171.
- ⁷ D. Vermaas. *Text. Res. J.* **32**, S. 353 (1962).
- ⁸ S. Yamada, H. Tonami u. H. J. Mata. *J. Soc. Text. Cell. Ind., Japan* **19**, S. 634 u. S. 64 (1963).
- ⁹ R. A. Vroom, Dissertation Techn. Hochschule Delft (1963).
- ¹⁰ S. Obuchi, T. Tsuneda u. H. Maeda. *J. Soc. Fiber Sci. Technol., Japan* **20**, S. 406 (1964).
- ¹¹ E. Murakami. *J. Soc. Text. Cell. Ind., Japan* **20**, S. 149 (1964).
- ¹² W. Kling, H. Mahl u. W. Heumann. *Mell. Textilber.* **44**, S. 335 (1963).
- ¹³ W. M. Kaepfner. *Tappi* **46**, S. 637 (1963).
- ¹⁴ R. Maron, A. Gröbe u. G. Casperson. *Faserforsch. Textiltechnik* **15**, S. 202 (1964).
- ¹⁵ V. Slavik u. R. Simo. *Chem. Vlakna, Svit* **14**, S. 102 (1964).
- ¹⁶ R. Maron, A. Gröbe, H. Klare u. G. Casperson. *Faserforsch. Textiltechnik* **15**, S. 457 (1964).
- ¹⁷ G. Jayme u. K. Balsler. *Mell. Textilber.* **45**, S. 1208 (1964).
- ¹⁸ Basic Research Report No. 28 June 1964. Hawkesbury Ontario Canada. Internat. Cell. Research Limited.
- ¹⁹ R. Maron, A. Gröbe, u. H. Klare. *Mell. Textilber.* **46**, S. 1067 (1965).
- ²⁰ G. V. Nikonovič, S. A. Leont'eva, N. D. Burdanova u. Ch. U. Usmanov. *Chim. Volokna* **5**, S. 54 (1965).
- ²¹ A. S. Ševčenko, A. A. Konkin u. A. T. Serkov. *Chim. Volokna* **2**, S. 29 (1961).
- ²² B. Philipp u. K. Müller. *Faserforsch. Textiltechnik* **13**, S. 54 und S. 385 (1962).
K. Müller. Dissertation, Karl-Marx-Universität, Leipzig (1962).
- ²³ S. Morimoto u. E. Murakami. *J. Soc. Text. Cell. Ind., Japan* **20**, S. 87 (1964).
- ²⁴ A. S. Ševčenko. *Chim. Volokna* **1**, S. 58 (1965).
- ²⁵ A. M. van de Ven. *Das Papier* **19**, 10a, S. 757 (1965).
- ²⁶ R. Maron. Dissertation, Karl-Marx-Universität, Leipzig (1963).
- ²⁷ G. Jayme u. G. Hunger. *Mikroskopie* **13**, S. 24 (1958).
- ²⁸ G. Jayme u. G. Hunger. *Holz als Roh- und Werkstoff* **17** S. 41 (1959).
- ²⁹ G. Jayme u. W. Bergmann. *Rayon, Zellwolle u. andere Chemiefasern* **34**, No. 1, S. 27 (1956).