

# VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN VERSCHIEDENEN SPINNVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHNAßFESTER ZELLWOLLETYPEN

K. HEIDRICH

*VEB Sächs. Zellwolle, Abt. Forschung und Entwicklung, Plauen, DDR*

Der neue Gattungsbegriff "Modal" für HWM und Polynosische Fasern wurde von europäischen Chemiefaserwerken auf Beratungen in Zürich und Paris geprägt und dürfte wesentlich zur Klärung umstrittener Begriffserläuterungen beitragen. Als Modal dürfen nur jene modifizierte Viskosefasern bezeichnet werden, deren Dehnung bei einer Belastung von 2,5 p/den. in nassem Zustand unter 15 Prozent bleibt. Innerhalb dieser Gattung wurden für die beiden Untergruppen die Bezeichnungen "Hochnaßmodul" und "Polynosic" gewählt<sup>2</sup>.

*Tabelle 1. Die wichtigen Eigenschaften von Viskosefasern*

	<i>Standardfasern</i>	<i>Modifizierte Fasern</i>	<i>Modalfasern Hochnaßmodul-Polynosic</i>
Reißfestigkeit (p/den.)	2,2-3,5	3,5-5,8	4,5-9,5
Bruchdehnung (%)	20-30	16-26	8-1,5
Reißfestigkeit, naß (p/den.)	0,5-1	2,5-4,5	3,5-6,5
Bruchfestigkeit, naß (%)	25-35	20-28	9-16
Modul (p/mm <sup>2</sup> )	60-90	80-100	120-180
Modul, naß (p/mm <sup>2</sup> )	5-10	10-20	20-80
Feuchtigkeitsaufnahme (%)	10-18	6-1,5	4-8
Elastische Erholung (%) (in % von 3% Dehnung)	60-80	70-90	75-95

Die *Tabelle 1* gibt eine Übersicht über die wichtigsten textilphysikalischen Eigenschaften von Viskosefasern<sup>3</sup>.

In der mittleren Gruppe ist die eigene Versuchsfaserproduktion berücksichtigt. Zur Gegenüberstellung dient die Gruppe der Standardfasern und die der Modalfasern.

Für modifizierte und besonders für Modaltypen sind folgende Merkmale höher als bei normalen Viskosefasern: Kristallinitätsgrad, Länge und Dicke der kristallinen Gebiete, Orientierung der Ketten und die Gesamtkettenlänge.

In der *Tabelle 2* ist der Einfluß des Streckens beim Spinnprozeß auf die Eigenschaften von Viskosefasern dargestellt.

Tabelle 2. Einfluß des Streckens auf die Eigenschaften von Viskosefasern

	Modifizierte Faser		Modalfaser		
	niedrig verstreckt	hoch verstreckt	Hochnaßmodul		Polynosic
			niedrig	mittel verstreckt	hoch
Reißfestigkeit (p/den.)	3,5	5,5	4,0	6,5	10,0
Bruchdehnung (%)	25	18	16,5	12,0	7,0
Naßfestigkeit (p/den.)	2,5	4,5	3,0	4,5	7,5
Bruchdehnung, naß (%)	28	22	17,0	14,5	8,5
Modul (p/mm <sup>2</sup> )	80	115	120	140	180
Modul, naß (p/mm <sup>2</sup> )	80	120	100	120	150
Wasseraufnahme (%)	110	65	65	55	45
Elastische Erholung (%)	10	20	20	50	80

Die Spinntechnologien, die zur Erzeugung von modifizierten und Modalfasern zur Anwendung kommen, unterscheiden sich grundsätzlich von denen, die für die Normalfaserproduktion gebräuchlich sind. Die in den *Tabellen 1 und 2* wiedergegebenen Eigenschaften der Viskosefasern zu erzeugen, setzt neuartige Produktionsverfahren voraus, die die gewünschte Molekularstrukturveränderung, d. h. die hohe Orientierung der Kettenmoleküle und einen hohen Naßmodul verwirklichen.

Das Spinnen *modifizierter Fasern* wird mit Viskoselösungen durchgeführt, die 6,0–6,5 Prozent Cellulose und 6,0–6,5 Prozent NaOH enthalten. Für die Xanthogenierung werden 35–40 Prozent CS<sub>2</sub> eingesetzt. Das Spinnbad enthält H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterschiedlicher Anteile und 20 bis 70 g/l ZnSO<sub>4</sub>, außerdem oberflächenaktive Mittel zur Reinigung. Der Viskose werden Modifikatoren (z.B. aethoxydilierte Fettamine, Polyglykole u.a.) in Höhe von 0,05–3,0 Prozent zugesetzt. Die Zusätze verzögern die Xanthatzerzeugung. Die Fadenkoagulation und die Gelbildung werden beschleunigt und die Orientierung der Fäden wird verbessert. Es muß allerdings Cellulose mit einem höheren DP-Grad eingesetzt werden. Die Spinnengeschwindigkeit ist zu reduzieren. Die Verwendung mehrerer Bäder ist erforderlich. Das skizzierte Spinnverfahren bedingt die unterschiedliche Querschnittsform dieser Fasergattung.

*Abbildung 1* zeigt Querschnitte unterschiedlicher Fasertypen. Von dem stark gelappten Querschnitt der Normalfaser ausgehend zeigt sich eine sichtbare Veränderung über die Nierenform bis zum kreisförmigen Querschnitt.

Faserquerschnitte aus der eigenen Entwicklung zeigt die *Abbildung 2*, wobei die entsprechenden Fasern mit verschiedenen Zellstoffen bei gleicher Technologie ersponnen wurden. Die reine Nierenform der Sulfitzellstoffe tritt beim Fichtensulfatzellstoff nicht so deutlich auf.

In den folgenden Ausführungen möchte ich näher auf die Einflußnahme der eingesetzten Zellstoffprovenienz eingehen. Charakteristisch unterscheidet sich die Zellstoffart bei den Alkalilöslichkeiten dieser Fasern. Diese Unterschiede lassen sich bereits bei der Alkalicellulose feststellen und bleiben bis zur fertigen Faser erhalten. In diesem Zusammenhang untersuchten wir

VERGLEICHENDE HERSTELLUNG HOCHNAßFESTER ZELLWOLLETYPEN

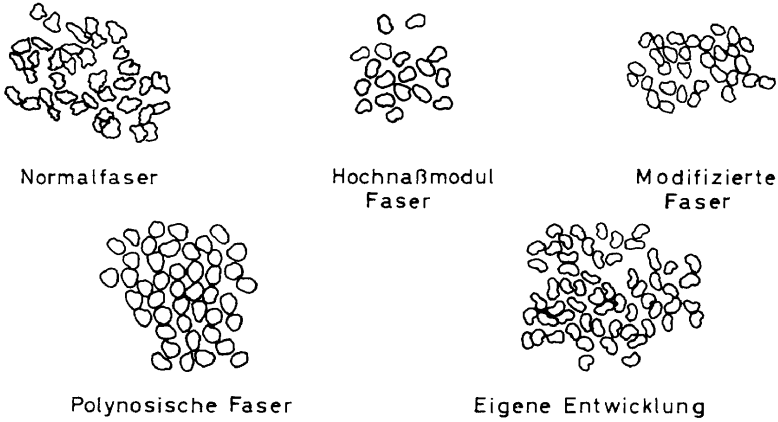


Abbildung 1. Querschnitte unterschiedlicher Fasertypen

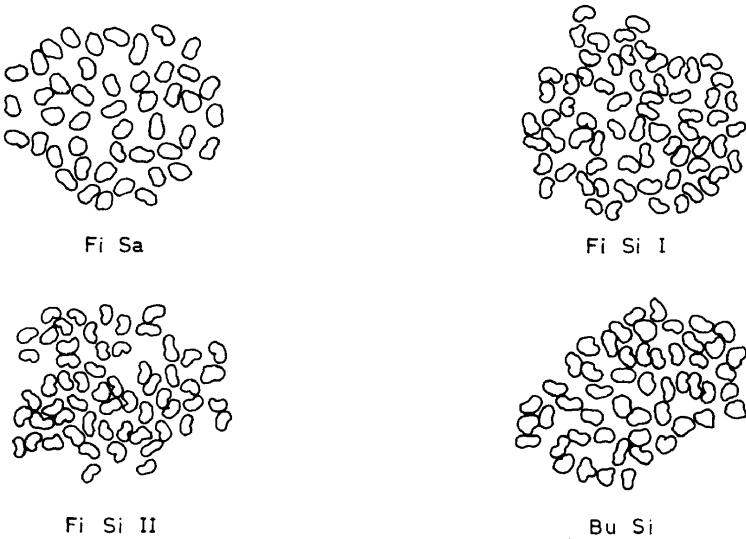


Abbildung 2. Faserquerschnitt-Variation des Zellstoffs

nach gleicher Technologie hergestellte Alkalicellulosen in Bezug auf Zunahme des Kurzkettenanteils bei der Reifezeit—Abbildung 3 und den DP—Abbildung 4.

Interessant ist die Resultierende aus beiden Kurven, die den Kurzkettenanteil in Abhängigkeit vom DP zeigt Abbildung 5.

Betrachten wir den Arbeitsbereich der Modalfasern, so fällt der niedrige Kurzkettenanteil des Fichtensulfatzellstoffes und der hohe des Buchensulfatzellstoffes auf. Die beiden untersuchten Sulfitzellstoffe nehmen eine Mittelstellung ein. Diese Tendenz findet sich deutlich bei der Alkalilöslichkeit der Fasern wieder.

Die Abbildung 6 zeigt die Löslichkeit der Fasern aus unterschiedlichen Zellstoffen in Natronlauge steigender Konzentration.

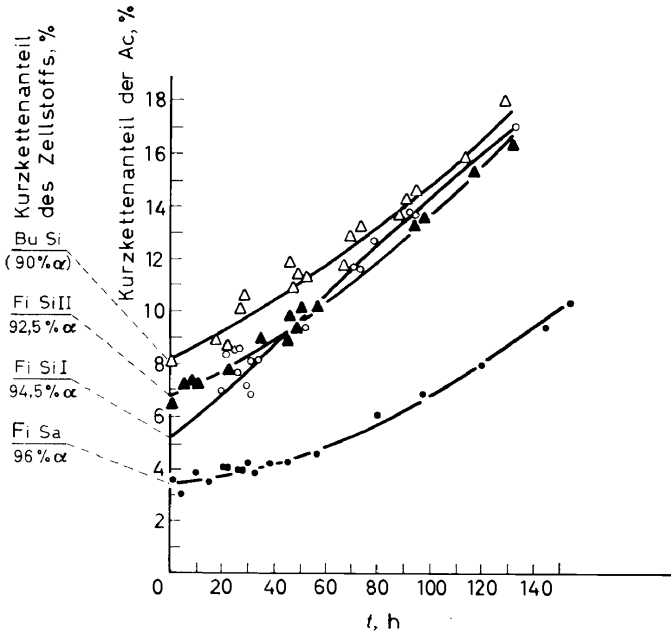


Abbildung 3. Zunahme des Kurzkettenanteils in Abhängigkeit von der Reifezeit der Alkali-cellulose

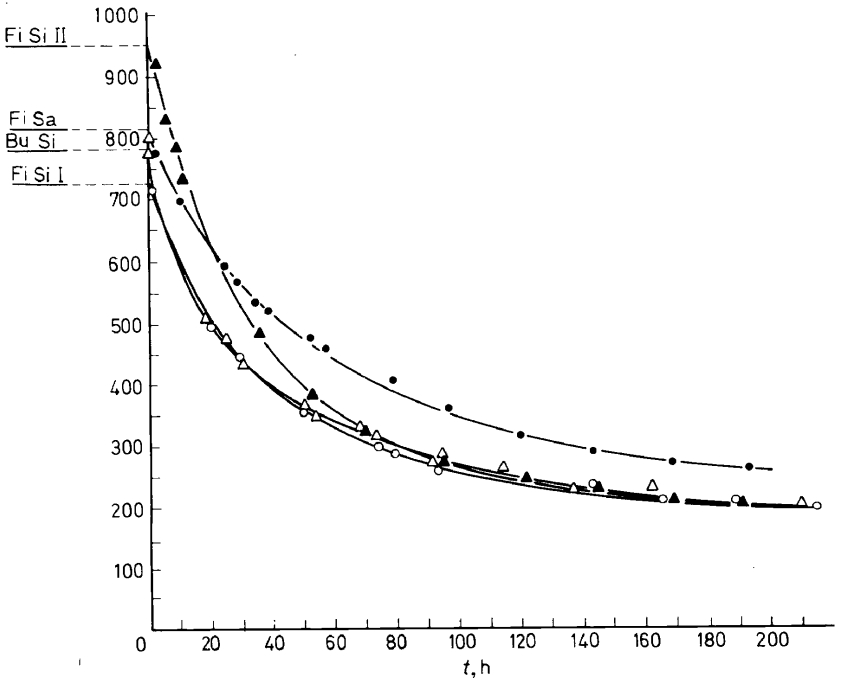


Abbildung 4. Abnahme des Durchschnittspolymerisationsgrades in Abhängigkeit der Reifezeit der Alkalicellulose

# VERGLEICHENDE HERSTELLUNG HOCHNABFESTER ZELLWOLLETTYPEN

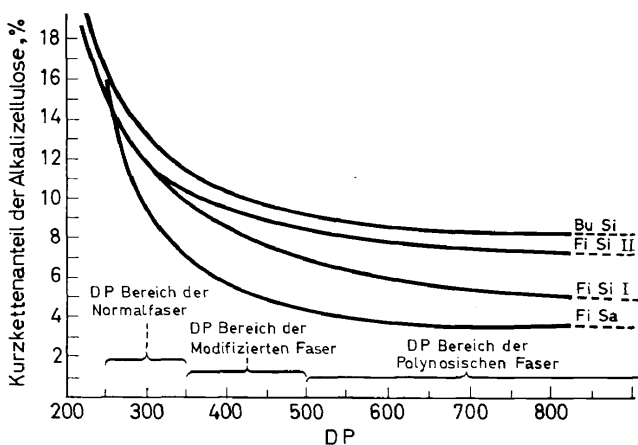


Abbildung 5. Abhängigkeit des Kurzkettenanteils der Alkalizellulose vom Durchschnittspolymerisationsgrad

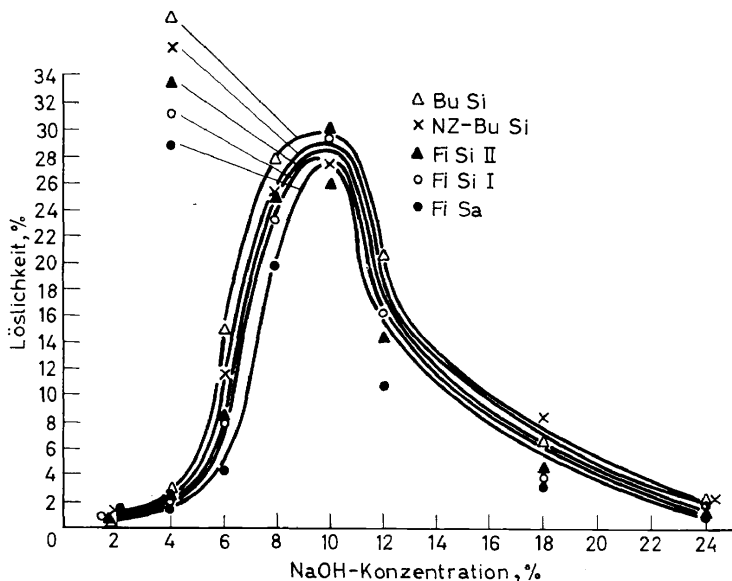
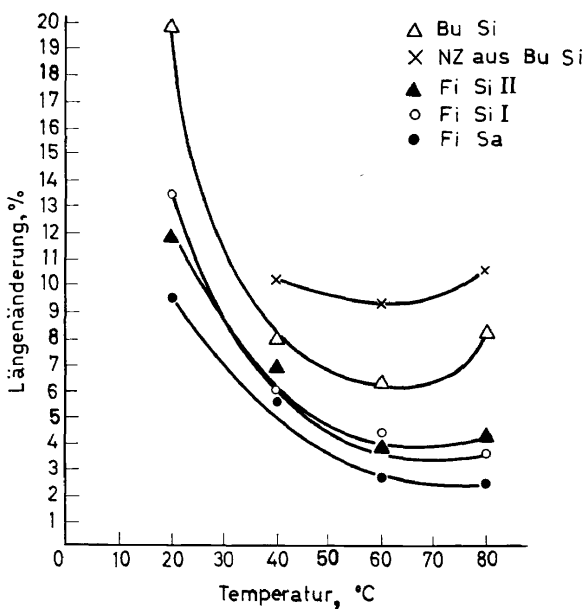


Abbildung 6. Einfluß des Zellstoffes auf die Alkalilöslichkeit von Viskosefasern in NaOH-Lösungen steigender Konzentration

Die Alkali-resistenz nimmt in Übereinstimmung mit dem Kurzkettenanteil vom Fichtensulfatzellstoff über die Fichtensulfitstoffe zum Buchen-sulfitstoff in allen Konzentrationen ab. Die Normalzellwolle wurde mit untersucht; sie ist aber aufgrund des anderen Spinnverfahrens in diesem Zusammenhang nicht unmittelbar vergleichbar. Mit den gleichen Faserproben wurden Messungen der Längenänderung in 5 prozentiger Natronlauge bei unterschiedlichen Temperaturen unter einer Belastung von 40 mg/den.

durchgeführt. Die ermittelten Meßwerte stellen die prozentuale Längendifferenz zwischen der Trocken- und der Endlänge nach erreichter Längenkonstanz dar. Die Konstanz trat nach spätestens 30 Minuten ein (*Abbildung 7*).



*Abbildung 7.* Einfluß des Zellstoffes auf die Längenänderung von Viskosefasern in 5% iger NaOH unter Belastung von 40 mg/den. bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Faser aus Fichtensulfatzellstoff zeigt in allen Bereichen die geringste Längenänderung, im übrigen findet man die schon erwähnte Tendenz der Zellstoffe. Mit zunehmendem Veredlungsgrad des Zellstoffes erfolgt die Längung langsamer, da ein gegenseitiges Abgleiten von Ketten und Kettenbündel erschwert wird. Bei einer Temperatur von 10°C rissen die Fasern vor der Einstellung der Längenkonstanz. Die aus Buchensulfitzellstoff hergestellte Normalzellwolle hielt auch bei 20°C der Beanspruchung nicht stand. Daß diese Faser auch in den anderen Temperaturbereichen die größte Längendifferenz aufweist, liegt in der Strukturbildung durch das andere Spinnverfahren begründet. Bei allen Untersuchungen trat bereits nach 15 Sekunden Einwirkungszeit eine Längung auf. Verringert man die Belastung beispielsweise auf 2 mg/den., so tritt in allen Fällen eine Kontraktion ein, die bis zur Längenkonstanz bestehen bleibt. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Zur weiteren Charakterisierung des Zellstoffeinflusses und der verschiedenen Spinnverfahren sollen kurz einige EWNN-Querschnittsquellungen unter dem Mikroskop dienen. Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden alle Untersuchungen hintereinander an ca. 100  $\mu$  langen Faserschnitten durchgeführt. Die Polynosische Faser zeigt in EWNN die beste Resistenz, bereits nach 4 Minuten ist sie völlig gequollen. Langsam scheint sich ein

## VERGLEICHENDE HERSTELLUNG HOCHNAßFESTER ZELLWOLLETYPEN

Kern herauszulösen. Die völlige Auflösung ist nach 40 Minuten noch nicht eingetreten. Wesentlich anders verhalten sich die Hochnaßmodul- und die modifizierten Fasern. Zwar erreicht die HWM-Type auch nach 4 Minuten den Quellungszustand, kommt aber bereits über ein Stadium der Schlauchbildung nach 12 bis 14 Minuten zur völligen Auflösung. Die modifizierten Fasern durchlaufen die gleichen Stadien, aber in wesentlich kürzerer Zeit. Die völlige Auflösung ist bereits nach 3 Minuten eingetreten. Bei der Normaltype schließlich verschwindet das Stadium der Schlauchbildung zugunsten einer starken Fibrillierung nach *ca.* 4 bis 6 Minuten und anschließender völliger Auflösung nach 12 Minuten. Je nach dem Zellstoff-Einsatz ähnelt die eigene Entwicklung für Buchensulfit und Fichtensulfat der Hochnaßmodulfaser, während sie für die Fichtensulfitstoffe mehr zur Normalfaser tendiert. Anhand folgender Aufnahmen sollen die von uns als markant beurteilten Quellungsstadien gezeigt werden.

In *Abbildung 8* sind die Faserstückchen zunächst nur gequollen, an den Enden mehr als in der Mitte.

Dieses Stadium durchlaufen alle Fasern mehr oder weniger stark ausgeprägt. Daran schließt sich entweder die in *Abbildung 9* gezeigte Fibrillierung oder die in *Abbildung 10* gezeigte Schlauchbildung an.

Gemessene Längenänderungen der Fasern in EWNN unter Belastung unterstützen diese Quellungsergebnisse, die in Abhängigkeit vom Zellstoff-Einsatz ermittelt wurden.

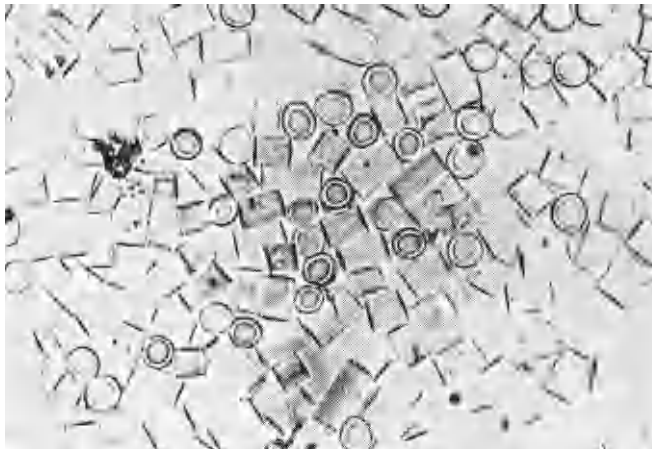
Abschließend folgen noch einige Aufnahmen, die mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt wurden und zur Kenntnis der Oberflächenstruktur dieser Fasergattung beitragen. Die bisherigen Untersuchungen brachten das Ergebnis, daß Fasern und Fäden mit guten textilphysikalischen Eigenschaften eine sehr regelmäßig ausgebildete Oberflächenstruktur besitzen. Die *Abbildung 11* zeigt Beispiele dafür. Es handelt sich bei der linken



*Abbildung 8.* Quellung in EWNN-Lösung (Normalzellwolle)



*Abbildung 9.* Quellung in EWNN-Lösung (Normalzellwolle)

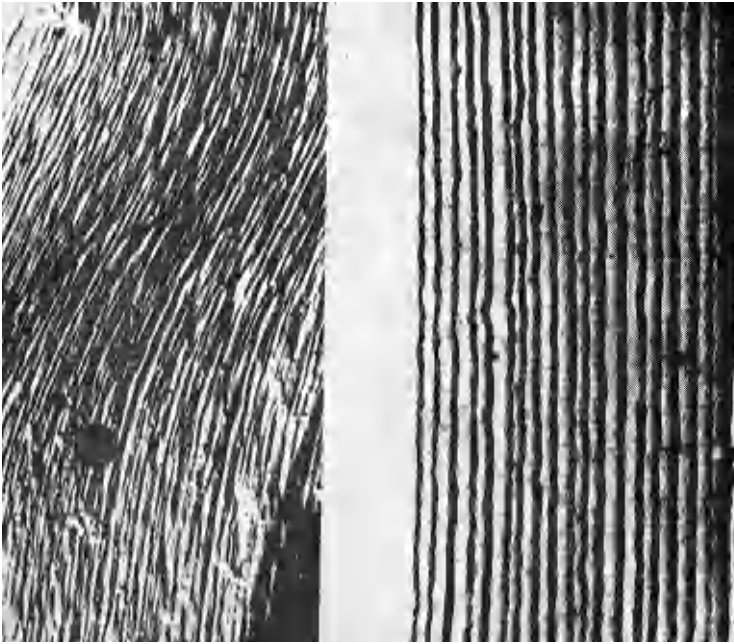


*Abbildung 10.* Quellung in EWNN-Lösung (Polynosische Faser)

Aufnahme um eine Hochnaßmodultype, während rechts die Oberfläche eines Suspencords wiedergegeben ist.

In der nächsten *Abbildung 12* ist die Strukturform der Oberfläche einer Normalzellwolle festgehalten, die des typische Bild mit Verwerfungsrissen zeigt, die mit der Faserachse einen spitzen Winkel bilden.

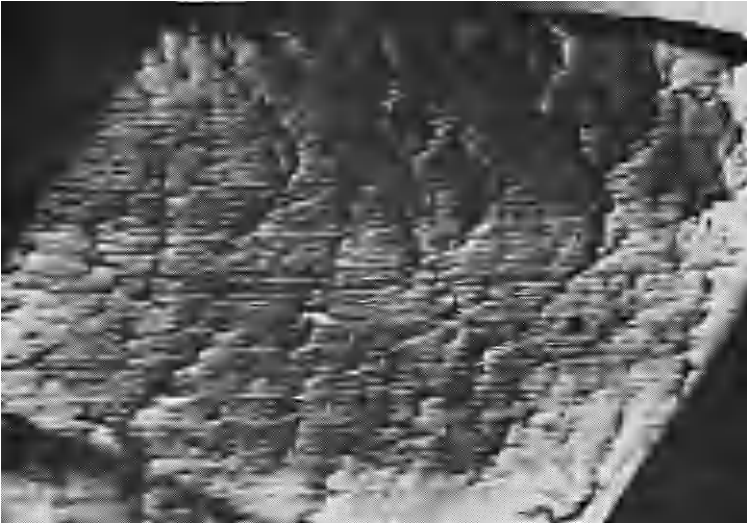
Die folgende Aufnahme—*Abbildung 13* zeigt eine schwache Längsstruktur in Richtung der Faserachse, die durch starke Verwerfungsrisse unterbrochen wird. Es handelt sich um eine Faser der eigenen Entwicklung, die eine abgeschwächte Festigkeit besitzt.



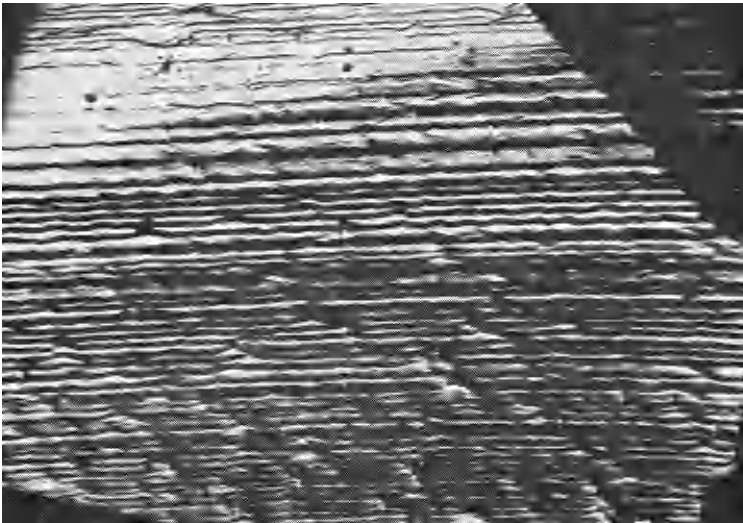
*Abbildung 11.* Beispiele für regelmäßig ausgebildete Oberflächenstruktur der Fasern und Fäden. Es handelt sich bei der linken Aufnahme um eine Hochnaß modultype, während rechts die Oberfläche eines Supercords wiedergegeben ist



*Abbildung 12.* Strukturform der Oberfläche einer Normalzellwolle



*Abbildung 13.* Eine schwache Längsstruktur in Richtung der Faserachse



*Abbildung 14.* Eine Faser aus der eigenen Entwicklung zeigt eine regelmäßige Oberflächenstruktur

*Abbildung 14,* ebenfalls eine Faser aus der eigenen Entwicklung zeigt eine regelmäßige Oberflächenstruktur, wobei auch Verwerfungsrisse sichtbar sind. Diese Faser weist eine höhere Festigkeit auf, womit die vorhin getroffene

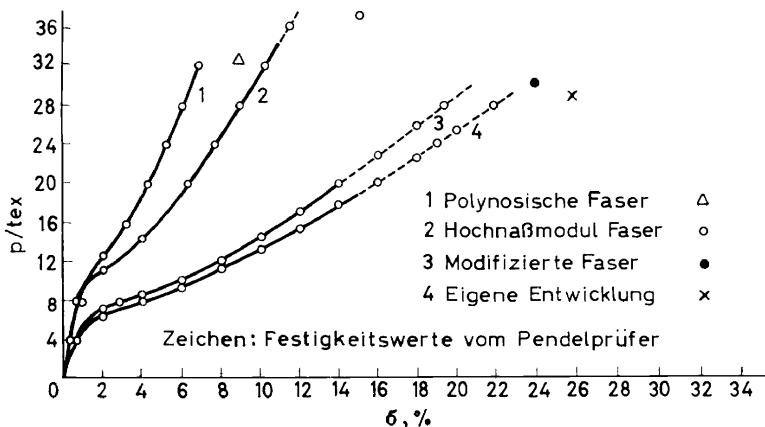
## VERGLEICHENDE HERSTELLUNG HOCHNABFESTER ZELLWOLLE-TYPEN

Feststellung zu den textilphysikalischen Eigenschaften und Oberflächenstruktur ihre Bestätigung findet.

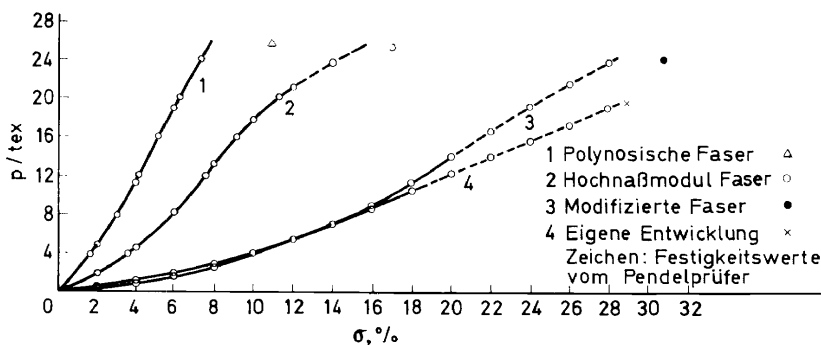
Zur Vervollständigung der Erkenntnisse des strukturellen Aufbaues der HWM-Fasern wurden vergleichende Untersuchungen auf textilphysikalischem Wege durchgeführt. Ein wichtiges Kriterium für das mechanische Verhalten textiler Flächengebilde, das neben den Reißfestigkeiten gleichwertig einherläuft, ist der Verlauf der Kraft-Dehnungskurven der Fäden. In den folgenden *Abbildungen* sind diese Kurven einiger ausgewählter HWM- und Vergleichstypen wiedergegeben.

*Abbildung 15* zeigt den Kraft-Dehnungsverlauf der trockenen Einzelfasern (Mittelwerte aus je 50 Einzelaufnahmen).

Hervorzuheben ist der sehr steile Anstiege der Polynosictypen und die Sattelbildung bei den Hochnaßmodulfasern und der eigenen Entwicklung, die analog den Normaltypen verläuft. Das Kraft-Dehnungsdiagramm der nassen Fasern zeigt *Abbildung 16*. Es ist der immer noch hohe Anfangsmodul der Polynosictypen zu bemerken, das Verschwinden des Sattels und der sehr niedrige Anfangsmodul bei HWM-Typen und der eigenen Entwicklung.



*Abbildung 15.* Kraft-Dehnungskurven trocken von HWM-Typen



*Abbildung 16.* Kraft-Dehnungskurven naß von HWM-Typen

Mit Hilfe der Kraft-Dehnungs-Charakteristika dieser Fasergattung kann eine Voraussage hinsichtlich ihrer Verarbeitungsfähigkeit und ihres Einsatzes getroffen werden.

Die Zukunftsaussichten der Modalfasern, die der Textilindustrie noch weitere verbesserte Eigenschaften und einen noch höheren Gebrauchswert bringen werden, sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Damit in direktem Zusammenhang steht die Entwicklung der Spinntechnologien, die wahrscheinlich folgende Richtungen einschlagen wird:

1. Einsatz von Cellulose mit noch höheren DP-Graden von 700–800, wobei eine engere Molekulargewichtsverteilung notwendig ist.
2. Längere Spinnbaddurchgänge und mehr als 3 Bäder.
3. Wiederverwendung von Schwermetallsalzen in einem der Bäder in Verbindung mit organischen Modifikatoren in der Spinnlösung oder grenzflächenaktiven Mitteln in einem der Spinnbäder.
4. Gründlichere Untersuchung zeitweiliger Vernetzungssysteme, die höhere Verstreckung in einem der ersten Bäder ermöglichen. Möglicherweise kann das Pfropfen bestimmter Monomere auf die Celluloseketten zur Entwicklung neuer und wirksamer Systeme dieses Typs beitragen.
5. Verwendung von Polymischungen von Cellulosexanthogenat mit anderen alkalilöslichen Polymeren, wie Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol oder Acrylcopolymere, die Methylolacrylamid enthalten, um eine zeitweilige Vernetzung der Gelfäden und damit ein plastischeres und streckfähigeres System zu erhalten<sup>3</sup>.

*Ich danke meinen Mitarbeitern, den Herren Döhler und Singer für ihre wertvolle Unterstützung, die sie mit ihren Untersuchungen geleistet haben. Ich danke ferner dem Faserstoff-Forschungsinstitut in Teltow und dem Institut für Textiltechnologie der Chemiefasern in Rudolstadt für die Spezialuntersuchungen, die sie entgegenkommender Weise für uns durchgeführt haben.*

## Literatur

- <sup>1</sup> E. Treiber. *Chemiefasern* **14** (1), 26 (1964).
- <sup>2</sup> F. von Jaschke. *Praktische Chemie* **16** (9), 438 (1965).
- <sup>3</sup> H. Mark. *Chemiefasern* **16** (6), 422 (1965).