



Doctoral Thesis

Ueber den Einfluss von Säuren auf "Terylene"-Polyesterfasern

Author(s):

Furrer, Erwin

Publication Date:

1956

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000104970> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2567

Über den Einfluß von Säuren auf «Terylene»-Polyesterfasern

VON DER EIDGENÖSSISCHEN
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ERWIN FURRER

Dipl. Ing.-Chem. ETH, von Schongau (Luzern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

Anfärbung lediglich etwas tiefer. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Farbtonänderungen nicht auf einer Faserschädigung basieren, sondern von minimalen Mineralsäureresten in der Faser abhängen. Durch Kochen von ungeschädigtem, gefärbtem Material vor der Diazotierung in stark verdünnten Säuren konnten denn auch solche Nuancenverschiebungen erzielt werden.

Da einmal in die Faser gedrungene Säure sich, wie früher dargelegt, ohne Ammoniakbehandlung nur äußerst schwierig vollständig entfernen läßt, kann die beschriebene Anfärbemethode gleichwohl zum Nachweis einer stattgehabten Säureeinwirkung herangezogen werden. Es ist allerdings zu beachten, daß die Methode bereits anspricht, wenn noch kein Festigkeitsverlust eingetreten ist, sodann durch Lichtschädigung eine ähnliche Nuancenverschiebung wie durch Salzsäure bewirkt wird⁵³.

Für die quantitative Erfassung einer Säureschädigung empfiehlt es sich, die Zunahme der Carboxylgruppen durch Leitfähigkeitstitation nach milder Ammoniakbehandlung zu messen. Bei Lichtschaden ist dieser Wert aber auch erhöht⁵³. Immerhin können Licht- und Säureschäden durch 20stündige Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 105° C auseinandergelassen werden. Während sich die in Glas eingeschmolzene, lichtgeschädigte Probe nach den Angaben von SCHEFER bräunlich färbt, bleibt das säuregeschädigte Abbauprodukt weiß. Bei gefärbtem Material ist es angezeigt, den Farbstoff vorerst durch Umfällen des Terylenes zu entfernen.

Ist eine Schädigung eindeutig auf Säureeinwirkung zurückzuführen, kann in den meisten Fällen die Art der Säure bestimmt werden.

Aus den vorausgehenden zwei Kapiteln folgt, daß Säureschädigungen hauptsächlich durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure verursacht werden können, da die meisten andern Säuren, die technische Anwendung finden, nur geringen Einfluß auf Terylene haben.

Sofern noch minimale Säuremengen auf dem geschädigten Material vorhanden sind, was im allgemeinen zutrifft, lassen sie sich durch Anfärben mit Diazoschwarz B, wie oben beschrieben, identifizieren. Es soll je eine salzsäure-, salpetersäure- und schwefelsäuregeschädigte Probe mitgefärbt werden, so daß der auf dem Prüfling entstehende Farbton damit verglichen werden kann.

Befindet sich keine Mineralsäure mehr im Material oder handelt es sich um eine gefärbte Probe, kann durch Bestimmung des Verhältnisses von

Bruchdehnung zu Reißfestigkeit festgestellt werden, ob die schädigende Substanz Salpetersäure war (vgl. Fig. 11). Durch Alkalibehandlung des geschädigten Materials und Bestimmung der «Abschälgeschwindigkeit» sowie durch Titration der Carboxylgruppen vor und nach dem Abkochen kann gefunden werden, ob es sich um eine Oberflächen- oder Volumenschädigung, um Schwefelsäure- oder Salzsäureeinwirkung handelt (vgl. Fig. 21 und 22).

IX. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war ein doppeltes:

1. sollten die Kenntnisse über die Widerstandsfähigkeit von Terylene gegen Säuren erweitert und
2. eine einfache Methode zum Nachweis eines allenfalls eingetretenen Säureschadens gefunden werden.

Wie anzunehmen war, bewirken die angewandten Säuren im Terylenemolekül eine Verseifung der Esterbindungen, so daß eine Kettenverkürzung entsteht, was eine Verminderung der Gebrauchstüchtigkeit des Fasermaterials zur Folge hat. – Der Grad der Verseifung einer säuregeschädigten Probe wurde durch Bestimmung der Anzahl Spaltstellen, d. h. durch konduktometrische Titration der freien Carboxylgruppen gemessen. Die durchschnittlichen Kettenlängen wurden durch Viskositätsmessungen bestimmt, wobei die durch Titration erhaltenen Resultate bestätigt werden konnten. Als Maß für den Gebrauchswert der Faser diente deren Reißfestigkeit und Bruchdehnung.

A. Die angewandten Untersuchungsmethoden mußten zum Teil vorerst modifiziert oder gesichert werden:

1. Bei der Carboxylgruppentitration nach SCHWEMMER wirkte sich ein Zusatz von etwa 10% Wasser zur Terylenesuspension günstig auf die Auswertbarkeit der Leitfähigkeitskurve aus.

2. Mineralsäure ließ sich durch Spülen und Wässern kaum aus Terylenefasern entfernen, so daß die Titration der Carboxylgruppen empfindlich gestört wurde. Durch 14stündiges Einlegen in 2,5prozentiges Ammoniak trat kein weiterer Abbau ein, und die Titration lieferte richtige Werte, wie aus der Übereinstimmung mit Viskositätsmessungen hervorging.

3. Durch teilweise saure Verseifung von Polyäthylenterephthalat, anschließende Titrations und Viskositätsmessungen in o-Chlorphenol konnte gezeigt

werden, daß die Viskositätsbeziehung von MARSHALL und TODD ($[\eta] = 6,56 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0,73}$) auch bei kleineren Polymerisationsgraden, als die beiden Autoren angeben, noch genügend genau gilt.

4. Es wurde eine Beziehung (Viskosität – Molekulargewicht) für Terylene in m-Kresol entwickelt ($[\eta] = 6,75 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0,71}$), die ihrerseits auf der MARSHALL- und TODDSchen Formel basiert.

B. Nachfolgend sind die bei den durchgeführten Untersuchungen erhaltenen Resultate kurz zusammengefaßt:

1. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure schädigen die Terylenefaser bei Anwendung relativ hoher Konzentrationen und Temperaturen beträchtlich, während Flußsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure bei analogen Einwirkungsbedingungen keinen oder nur unbedeutenden Schaden hervorrufen.

2. Im Gegensatz zur Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Terylene verursacht ein schwacher Salpetersäureangriff bei geringem Festigkeitsverlust ein Ansteigen der Bruchdehnung. Bis zur Abnahme der Festigkeit auf den halben Betrag ist bei Salpetersäureschaden das Verhältnis zwischen Bruchdehnung und Reißfestigkeit durchwegs größer als bei

einer entsprechend starken Salzsäure- oder Schwefelsäureschädigung.

3. Bei gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad weist die schwefelsäuregeschädigte Terylenefaser größere Festigkeit auf als salzsäure- und salpetersäuregeschädigtes Material.

4. Schwefelsäure erzeugt an der Terylenefaser eine Oberflächenschädigung, während Salzsäure und Salpetersäure die Faser bei gleicher Behandlungsdauer und -temperatur gleichmäßig über den Querschnitt abbauen. Als Grund dafür ist verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Säure anzunehmen.

5. Die Wasserdampfaufnahme im Normalklima sowie der Schmelzpunkt von Terylene ändern sich durch Säureeinwirkung so wenig, daß deren Bestimmung für den Nachweis eines Säureschadens praktisch außer Betracht fällt.

6. Röntgen-Feinstrukturaufnahmen zeigen keinen Unterschied zwischen intakten und säuregeschädigten Fasern.

7. Durch Anfärbungen mit Cibacetdiazoschwarz B können auf dem Terylene befindliche Spuren von Mineralsäuren sichtbar gemacht werden, ohne daß sich aber daraus etwas über einen allfälligen Abbau aussagen ließe.