

DER NACHWEIS
HÄRTBARER KUNSTHARZE
IN VISCOSEFASERN

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von
ROLF BERNEGGER
dipl. Ing.-Chemiker
von St.Gallen

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

mit einem heißen Luftstrom getrocknet. Das Gewebe war auf der Seite des aufprallenden Heißwindes viel dunkler gefärbt, weil auf dieser Seite die Lösung viel schneller verdampfte und notgedrungen eine Wanderung eintreten mußte.» Ähnliche Unregelmäßigkeiten beobachtete WILCOCK an entsprechend knitterfrei behandelten Geweben nach Anfärbung mit harzaffinen Farbstoffen.

Eigene Versuche lieferten analoge Resultate. Die Trocknung der imprägnierten Ware wurde immer im gleichen Schrank ausgeführt. Bei der Ausrüstung größerer Garnmengen dauerte die Trocknung bis zu einer halben Stunde, während kleine Mengen in wenigen Minuten trocken waren. Bei der letzteren war die Verdampfungsgeschwindigkeit auf der Bündeloberfläche sehr groß. Die Harzlösung konzentrierte sich nur einseitig, und die Folge davon war, daß die äußere konzentrierte Lösung sich zu verdünnen suchte und notgedrungen eine Wanderung von innen nach außen entstand.

Für diese Wanderung des Harzes ist also nicht in erster Linie die herrschende Temperatur verantwortlich, sondern allein die Trocknungsgeschwindigkeit, die abhängig ist von der Luftumwälzung, dem Verhältnis von Warenmenge und Raum und in zweiter Linie von der Temperatur.

g) Allgemeines über den Harznachweis

Der Großteil der Versuche wurde mit Viscosekunstseide durchgeführt. Die Harznachweismethode ist aber auch gültig für Leinen und Baumwolle. Aussagen über das Verhalten dieser Fasern dem Kunstharz gegenüber können jedoch noch keine gemacht werden, da vorläufig zu wenig Tatsachenmaterial vorliegt.

Vor allem Abb. 10 beweist, daß Stellen verschiedener Harzkonzentrationen durch die Menge der Silberausscheidung, also durch die Farbtiefe angezeigt werden. Viscosestränge, die mit Flotten verschiedener Harzkonzentration imprägniert (20, 40, 60, 80 g Melaminvorkondensat/Liter), miteinander getrocknet und gehärtet worden sind, lassen sich im Mikroskop nach der Anfärbung außerordentlich gut unterscheiden (schwach braun, hellbraun, braun, dunkelbraun). Es ist jedoch gewagt, aus der Farbtiefe unbekannter imprägnierter Gewebe auf die Harzbeladung zu schließen, denn stark auskondensierte Ware färbt sich im allgemeinen etwas weniger stark an als schwach kondensierte gleicher Harzkonzentration.

Die Blindprobe in Abb. 3 ist nach der Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung vollständig farblos geblieben. Stark geschädigte Zellulose (oxydierte, lichtgeschädigte) färbt sich aber je nach dem Zerstörungsgrad mehr oder weniger an. Die Silberausscheidung ist vor allem bei Anfärbung im Strang leicht zu erkennen. Die durch den sauren Katalysator und die hohe Härtungstemperatur der Faser zugefügte Schädigung erreicht jedoch die Empfindlichkeitsgrenze der sichtbaren Silberausscheidung nicht.

IV. Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode gesucht zur Bestimmung der Kunstharzlagerung in imprägnierten Zellulosefasern. Sie wurde an technischen Melamin-, bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten entwickelt und ist allgemein für härtbare Harze gültig, die bei der Hydrolyse Formaldehyd abspalten.

2. Die Sichtbarmachung der Kondensate durch Anfärben mit harzaffinen, zellulose-reservierenden Farbstoffen lieferte nur ungenügende Resultate, indem das in der Faserrandzone gelagerte Harz nicht angezeigt wird.

3. Das Harz selbst konnte nicht zu einem Farbkörper umgewandelt werden, der die gestellten Bedingungen erfüllte. Die Nitrosierung der sekundären Aminogruppen ergab nur an Stellen hoher Harzkonzentration ein sehr schwaches Gelb.

4. Hingegen liefert die Kontaktreaktion zwischen Kondensat und Tollenscher Lösung eine kräftige, gut sichtbare Silberausscheidung. Die alkalische Lösung bewirkt primär eine Hydrolyse und setzt Formaldehyd frei, welcher sekundär das Silberdiamin zum freien Metall reduziert.

5. Beim Betrachten der Fasern im Schnitt muß die Silberanfärbung ebenfalls mit dem mikroskopischen Schnittpräparat vorgenommen werden. Nur bei dieser Arbeitsweise entstehen gültige Bilder der Harzlagerung.

6. Die Mikrographien bestätigen, daß das ausfallende Silber am Orte der Formaldehydabspaltung abgelagert wird. Das Harz wird deshalb an seinen eigentlichen Lagerstellen angezeigt. Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Bilder liefert die Nitrosierung der

stickstoffhaltigen Kondensate, bei der diese selbst zum Farbkörper werden.

7. In der Imprägnationslösung geht die Kondensation, also das Größerwerden der Harzteilchen, bei Gegenwart der Katalysatoren unaufhaltsam vor sich. Ein mit einer jungen Flotte imprägniertes Gewebe zeigt normalen Griff. Die Fasern sind harzdurchdrungen. Mit steigendem Flottenalter wird der Griff der Ware immer fester. Die Harzteilchen verlieren allmählich ihre Diffusionsfähigkeit. Sie lagern sich als faserumschließenden Film ab, und das Gewebe wird mit wachsendem Kondensationsgrad härter.

8. Die Haltbarkeit einer Kunstharzlösung ist stark von den Bedingungen abhängig, unter denen die Vorkondensate gelöst wurden (siehe Tabelle und Diagramm).

9. Ameisensäure als Kondensationskatalysator vermag während der Kunstharzbehandlung

keine Formalisierung der Zellulose herbeizuführen, wohl aber Ammoniumchlorid. Ob im letzteren Falle eine Formalisierung im Sinne von GÖTZE, REIFF und STADLER vorliegt (gebundener und nicht gebundener Formaldehyd), wurde nicht näher untersucht.

10. Polymerer, eingelagerter Formaldehyd kann mit einer Soda-Sulfit-Lösung aus der Faser extrahiert werden, wobei genügend gehärtetes Kunstharz zur folgenden Nachweisreaktion erhalten bleibt.

Die Harnstoffharzimprägnierung wird auch im extremsten Fall kaum soweit getrieben, daß kein Harz mehr die Faser durchdringt. Es ist deshalb nur von Interesse, ob bereits eine Filmbildung eingetreten sei oder nicht; diese kann aber beobachtet werden, ohne daß die Extraktionsbehandlung vorgenommen wird. Sie diene im Laufe der Arbeit lediglich zur Beweisführung.