



Doctoral Thesis

## Ueber den photochemischen Abbau von Polyamidfasern

**Author(s):**

Schwemmer, Martin

**Publication Date:**

1955

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000287668> →

**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. 2398

# Über den photochemischen Abbau von Polyamidfasern

VON DER EIDGENÖSSISCHEN  
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MARTIN SCHWEMMER

Dipl. Ing.-Chem. ETH, von Winterthur (Zch.)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

stärksten, das chromierte am wenigsten geschädigt wird.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche zeigen, daß sich die Chromierung sowohl bei reiner Photolyse als auch bei ausschließlicher Oxydation faserschützend auswirkt. Daraus darf gefolgert werden, daß die lichtschützende Wirkung einer Chromierung, d. h. die Hemmung der photooxydativen Schädigung von Polyamidfasern, nicht in einer günstigen Veränderung des Absorptionsspektrums begründet liegt. Sonst wäre nämlich nicht einzusehen, weshalb das chromierte Nylon bei reiner Oxydation am wenigsten geschädigt wird. Dieser Befund wird bestätigt durch Ultraviolettpektren von chromiertem und unchromiertem Nylon 66, die mit der auf Seite 15 beschriebenen Technik aufgenommen wurden. Monofilfäden von nur 15 Den. sind hiezu allerdings zu dünn. Deshalb wurde wieder der grobe Titer von 0.2 mm verwendet. Die Chromierung erfolgte wiederum nach der Vorschrift des F. P. 993632. Fig. 19 zeigt, daß das UV-Spektrum von Nylon 66 durch die Chromierung praktisch nicht verändert wird.

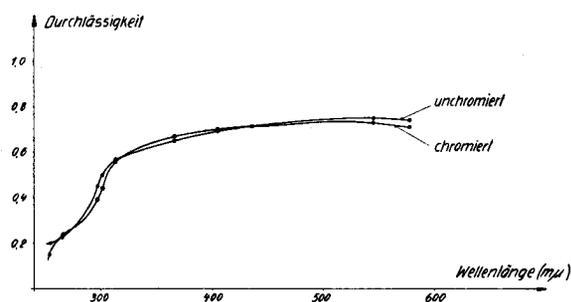


Fig. 19

Einfluß der Chromierung auf die spektrale Durchlässigkeit von Nylon 66

Die Annahme, daß die Chromierung als Antioxydant sekundär zur Lichtabsorption verlaufende Oxydationsvorgänge zu beeinflussen vermag, führt auch zu keiner befriedigenden Erklärung der gefundenen Resultate, da ja auch der photolytische Faserabbau, bei dem die Wirkung des Sauerstoffes wegfällt, gehemmt wird. Als wahrscheinlichste Hypothese bliebe die Vorstellung, daß die Chromierung zu einer Desensibilisierung der photooxydationsempfindlichen Peptidbindung führt, wodurch auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxydation und Photolyse erhöht wird.

Es muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, genauer abzuklären, ob z. B. das dreiwertige Chrom koordinative Bindungen mit der

Amidgruppe einzugehen vermag und ihr dadurch erhöhte Resistenz gegenüber schädigenden Prozessen verschiedenster Natur verleihen kann.

## H. ZUSAMMENFASSUNG

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der photochemische Abbau von verschiedenen Polyamidfasern bei der Einwirkung von kurz- und langwelliger Ultraviolett-Strahlung untersucht. Die dabei stattfindenden Veränderungen der mechanischen, physikalisch-chemischen und chemischen Eigenschaften wurden an Nylon 6 (Poly-aminocapronsäure), Nylon 66 (Poly-hexamethylen-diamin-adipat) und an Nylon 610 (Poly-hexamethylen-diamin-sebacat) beobachtet.

2. Unter Benützung physikalischer, physikalisch-chemischer sowie chemischer Untersuchungsmethoden wurden die drei Versuchstypen eingehend charakterisiert. Zur Identifizierung des Polyamidtyps wurden Papierchromatographie, Bestimmung von Stickstoffgehalt und Wasserabsorption, ferner das Verhalten gegen Ameisen- und Schwefelsäure bestimmter Konzentration verwendet. Der Polymerisationsgrad der drei Nylonfabrikate wurde aus dem Gehalt an endständigen Amino- und Carboxylgruppen sowie aus der Viskositätszahl in *m*-Kresol ermittelt. Dabei wurde eine neue Methode zur konduktometrischen Titration der endständigen Carboxylgruppen entwickelt, die sich auch für die Untersuchung von faserbildenden Polyestern (z. B. Terylene, Dacron) als brauchbar erwiesen hat.

3. Die Belichtungsversuche wurden, abgesehen von Vor- und Vergleichsversuchen, mit künstlichem Licht ausgeführt. Bei der Wahl der Lichtquelle waren die Absorptionsspektren der benützten Polyamide maßgebend. Quecksilberdampf-Mitteldruckbrenner mit Korrekturfiltern zur Eliminierung der kurzwelligen Ultraviolett- und der langwelligen Infrarot-Strahlung wurden zur Erzeugung von tageslichtähnlicher Faserschädigung verwendet. Die Untersuchung von rein photolytischen Vorgängen erfolgte unter Benützung eines Quecksilberdampf-Niederdruckbrenners. Für den Einbau der Quecksilberdampfbrenner wurde eine geeignete Belichtungs- bzw. Bestrahlungsapparatur konstruiert, in der Strahlungs- und Temperaturverhältnisse konstant gehalten werden konnten und in denen Belichtungsversuche in Stickstoff, Sauerstoff und Luft möglich waren. Die auf die Fasern auftreffende Strahlung wurde photometrisch in Bezug auf die relative In-

tensitätsverteilung wie auch hinsichtlich der absoluten Werte charakterisiert.

4. Durch kurzwelliges Ultraviolett werden Polyamidfasern photolytisch abgebaut. Der zeitliche Verlauf der Photolyse wurde durch mechanische Prüfung sowie durch Endgruppenbestimmungen untersucht. Viskositätsmessungen lassen sich nicht mehr ausführen, da die Einwirkung von kurzwelligem Ultraviolett die Löslichkeit der Polyamide in den für sie bekannten Lösungsmitteln aufhebt. Die begrenzte Quellbarkeit bestrahlter Proben läßt sich besonders im polarisierten Licht gut nachweisen.

5. Die Einwirkung von langwelligem Ultraviolett verursacht nur bei Anwesenheit von Sauerstoff Faserschädigung. Die Lichtempfindlichkeit von Polyamidfasern beruht demnach auf Oxydationsvorgängen, die sekundär zur Lichtabsorption verlaufen und temperaturabhängig sind. Die photooxydative Schädigung von Polyamidfasern ist mit einer latenten Vergilbung verbunden, die erst nach längerer Lagerung des belichteten Materials oder nach kurzer Erwärmung sichtbar wird. Beschleunigte Belichtungsversuche lassen sich in reinem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur durchführen, wobei man zu gleichartiger Faserschädigung wie bei der Belichtung in Luft gelangt. Unter solchen Be-

dingungen wurde ein Abbauersuch vorgenommen und der Verlauf der Photooxydation an Kraft-Dehnungs-Diagrammen und mit Endgruppenbestimmungen verfolgt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der benützten Lichtquelle wurden ferner Belichtungs- und Bewitterungsversuche am Tageslicht ausgeführt.

6. Die Anwendbarkeit der entwickelten Versuchstechnik auf Probleme der Praxis zeigte sich bei der Bewertung von zwei patentierten Lichtschutzmitteln für Polyamidfasern. Durch Chromierung kann die Lichtbeständigkeit von Nylon verbessert werden, dagegen ergibt eine Imprägnierung mit Manganlactat keine Schutzwirkung. Die Wirksamkeit von dreiwertigem Chrom beruht vorwiegend auf einer Stabilisierung der Peptidbindung, was sich bei der Einwirkung von rein photolytischen, von photooxydativen und von rein oxydativen Schädigungseinflüssen äußert.

7. Zur Charakterisierung der Lichtempfindlichkeit von Fasern sowie der Wirksamkeit von Lichtschutzausrüstungen reicht die Beurteilung auf Grund einer einzigen Belichtungsstufe nicht aus. Entsprechende Sicherheit kann nur eine Prüfung gewährleisten, die sich auf eine Mehrzahl von Belichtungsstufen, welche zu verschiedenen Schädigungsgraden führen, stützt.