

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

*Meinen lieben Eltern*

Meinen verehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. A. ENGELER

(Direktor der Hauptabteilung C der Eidg. Materialprüfungs-  
und Versuchsanstalt, St.Gallen)

und

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF

(Eidg. Technische Hochschule, Zürich)

möchte ich für ihre Hilfe und ihr förderndes Interesse, das  
sie meiner Arbeit entgegenbrachten, herzlich danken.

—

Diese Arbeit wurde in den Laboratorien der Eidg. Material-  
prüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C, in Sankt  
Gallen ausgeführt. Für die Unterstützung aus einer Dotation  
des Chemie-Syndikates möchte ich an dieser Stelle ebenfalls  
meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

**Leer - Vide - Empty**

## INHALTSVERZEICHNIS

A. Einleitung . . . . .	7
1. Zweck der Arbeit . . . . .	7
2. Allgemeines über den photochemischen Abbau von Textilfasern mit besonderer Berücksichtigung der Polyamide . . . . .	7
B. Die Wahl des Versuchsmaterials. . . . .	9
C. Die Untersuchungsmethodik . . . . .	9
1. Papierchromatographie . . . . .	10
2. Quantitative Stickstoffbestimmungen . . . . .	10
3. Schmelzpunktbestimmungen . . . . .	10
4. Bestimmung des Wassergehaltes bei 65 % r. F. und 20° C . . . . .	11
5. Verhalten gegenüber Ameisen- und Schwefelsäure . . . . .	11
6. Ermittlung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes. . . . .	11
7. Viskositätsmessungen . . . . .	11
8. Endgruppenbestimmungen . . . . .	13
D. Apparatives . . . . .	14
1. Zur Wahl der Lichtquelle . . . . .	14
2. Apparatur zur Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett . . . . .	16
3. Apparatur zur Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett . . . . .	17
4. Strahlungsmessungen . . . . .	19
E. Die Einwirkung von kurzwelliger Ultraviolett-Strahlung auf Polyamidfasern . . . . .	20
1. Versuchstechnik . . . . .	20
2. Die Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme . . . . .	21
3. Der Wassergehalt von bestrahlten Fasern . . . . .	24
4. Vergilbungserscheinungen . . . . .	24
5. Über das veränderte Verhalten bestrahlter Polyamidfasern gegenüber Lösungsmitteln . . . . .	24
6. Schmelzpunktbestimmungen . . . . .	25
7. Endgruppenbestimmungen . . . . .	26
8. Papierchromatographische Untersuchungen . . . . .	27
F. Die Einwirkung von langwelliger Ultraviolett-Strahlung auf Polyamidfasern . . . . .	27
1. Versuchstechnik . . . . .	27
2. Der Einfluß des Sauerstoffes . . . . .	28
3. Belichtungs- und Bewitterungsversuche am Tageslicht . . . . .	29
4. Die Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme . . . . .	30

5. Vergilbungserscheinungen . . . . .	31
6. Über das Verhalten belichteter Fasern gegenüber Lösungsmitteln für Polyamide	31
7. Endgruppenbestimmungen . . . . .	32
8. Oxydationsversuche . . . . .	32
<b>G. Lichtschutzmittel . . . . .</b>	<b>33</b>
1. Lichtschutzmittel für Polyamidfasern . . . . .	33
2. Eigene Versuche . . . . .	34
<b>H. Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>37</b>
<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>39</b>

## A. EINLEITUNG

### 1. Zweck der Arbeit

Unter den zahlreichen Beanspruchungen, denen ein Textilmaterial während seiner Verwendung ausgesetzt ist, nimmt die Einwirkung des Sonnenlichtes eine ganz besondere Stellung ein. In den meisten Verarbeitungsformen sind die Textilfasern dem Einfluß des natürlichen Lichtes ausgesetzt, und vielfach stellt das Licht die einzige Ursache dar für eine mehr oder weniger rasch verlaufende Verminderung der Gebrauchstüchtigkeit. Diese Wertverminderung beschränkt sich gewöhnlich nicht nur auf rein äußerlich erkennbare Veränderungen, wie z. B. auf das Abschießen von Färbungen oder das Vergilben von ungefärbtem Material. Oft sind es tiefgreifende Veränderungen der Faser, latente Schädigungen, die sich nur indirekt, z. B. im unbefriedigenden Verhalten gegenüber mechanischen Beanspruchungen oder chemischen Einflüssen äußern. Diese Herabsetzung des Gebrauchswertes von Textilien ist nicht ein Phänomen, das nur die natürlichen Fasern betrifft. Unter den synthetischen Fasern zeigen besonders die Polyamide eine ausgesprochene Lichtempfindlichkeit. Deshalb kann der Einsatz dieser Fasern für textile Zwecke nicht immer ganz in dem Maße erfolgen, wie dies auf Grund der sonstigen spezifischen Fasereigenschaften möglich und wünschbar wäre.

Nun ist aber die Lichtbeständigkeit einer Faser eine Eigenschaft, die sich innerhalb bestimmter Grenzen beeinflussen läßt; sie kann sowohl verschlechtert als auch verbessert werden. Zu den Voraussetzungen für eine systematische Verbesserung gehören umfassende Kenntnisse über den photochemischen Faserabbau. Man muß

Bescheid wissen über die Faktoren, die für das Verhalten der Faser gegenüber der Lichteinwirkung maßgebend sind, sowie über das Wesen und den Verlauf der Faseränderungen.

Die Kenntnisse, die man bis jetzt über den photochemischen Abbau von Polyamidfasern besitzt, sind noch recht lückenhaft. Es ist Aufgabe der vorliegenden Arbeit, sie um einen weiteren Beitrag zu bereichern.

### 2. Allgemeines über den photochemischen Abbau von Textilfasern mit besonderer Berücksichtigung der Polyamide

Über die Lichtbeständigkeit von Polyamidfasern gibt die Literatur in einer ganzen Reihe von Untersuchungsberichten Aufschluß<sup>1-10</sup>. Aus ihnen geht hervor, daß Polyamidfasern durch längere Lichteinwirkung ihre hohe Festigkeit verlieren und spröde werden. Als weiteren Hinweis auf die Lichtempfindlichkeit von Polyamidfasern mögen die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate eines orientierenden Vorversuches dienen. Ungefärbter, mattierter Nylongardinestoff wurde zusammen mit analogen Geweben aus Baumwolle und mattierter Fibranne im Fade-Ometer und an der Sonne belichtet. Die Sonnenbelichtung erfolgte in einem gegen Süden gerichteten Belichtungskasten mit Glasabdeckung. Die Belichtungsfläche wies eine Neigung von 45° auf. Vor der Prüfung auf Zerreißeigenschaft und Bruchdehnung im Normalklima (65 % r. F., 20° C) wurden die Gewebeabschnitte einer Seifen-Soda-Wäsche (5 g Seife, 2 g Soda calc./l; 60° C; 30 min) unterzogen.

Der Versuch zeigt neben der hohen Lichtempfindlichkeit von Nylon, daß bei der Belichtung bis zur gleichen Farbechtheitsstufe im Fade-Ometer

Tabelle 1

Lichtquelle	Belichtungsdauer	Rel. Zerreißfestigkeit (% des Ausgangswertes)			Rel. Bruchdehnung		
		N	F	B	N	F	B
Fade-Ometer	unbelichtet	100	100	100	100	100	100
	a) 40 Std.	18	63	91	40	62	94
Tageslicht	b) 1 Monat	56	95	100	68	79	100
	c) 2 Monate	39	85	100	56	62	100

N = Nylon; F = Fibranne; B = Baumwolle

a) Erreichte Stufe 4.0, b) 4.5 und c) 6.0 des internationalen Blaumastabes zur Bewertung der Lichteinheit von Färbungen und Drucken

eine viel größere Faserschädigung auftritt als am Tageslicht. Möglicherweise liegt die Ursache dieses Unterschiedes im hohen Gehalt an Ultraviolett- und Infrarotstrahlen des Kohlenbogenspektrums begründet<sup>11</sup>.

Nachdem die Tatsache einer erheblichen Lichtempfindlichkeit von Polyamidfasern feststeht, stellt sich die Frage nach dem Wesen der Faservernderung, die bei der photochemischen Schädigung vor sich geht. Bei den heutigen Vorstellungen über den Aufbau der Textilfasern sind grundsätzlich zwei Vorgänge in Betracht zu ziehen:

1. Änderungen im zwischenmolekularen Bindungszustand der Faser und
2. chemische Veränderungen der Makromoleküle.

Der zwischenmolekulare Bindungszustand von Polyamiden ist maßgebend bestimmt durch die Existenz von starken zwischenmolekularen Kräften polarer Natur, welche die Peptidgruppen benachbarter Polyamidmolekle zusammenhalten und die Bildung von Rostebenen ermöglichen<sup>12,13</sup>. Typische Merkmale dieser ausgeprägten Dipolwechselwirkung sind die hohe Festigkeit bei relativ niedrigem Molekulargewicht, die Kaltverstreckbarkeit und der hohe Schmelzpunkt. Neben diesen polaren Kräften (Wasserstoffbrücken) wirken zwischen den von Peptidbindungen durchsetzten Kohlenwasserstoffketten ungerichtete Dispersionskräfte, welche nebeneinander liegende Rostebenen miteinander in Beziehung bringen. Die Ausschaltung von Wasserstoffbrücken führt zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Polyamidfasern<sup>14</sup>. Dies kann z. B. chemisch geschehen durch Einwirkung polarer Stoffe, bei denen die Solvationsenergie in Bezug auf die Amidgruppe größer ist als die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke (etwa 5 kcal<sup>15</sup>). Auch durch Hitzeeinwirkung ist

die Aufspaltung der Wasserstoffbrücken möglich, wie dies für Polyamide an Hand von Rntgendiagrammen nachgewiesen werden konnte<sup>12,16</sup>. Dagegen lassen sich nach der Einwirkung von Ultraviolettstrahlen auf Polyamide keinerlei Änderungen in der Kristallinität nachweisen<sup>17</sup>.

Faserschdigungen verursacht durch Veränderungen der Makromoleküle sind mit der Aufspaltung von Hauptvalenzen verbunden. Neben der Konstitution der Kettenmoleküle ist deren Länge für die Faserfestigkeit maßgebend<sup>18</sup>, und ein starker Abbau führt zum Verlust der faserbildenden Eigenschaften. Bei Polyamiden setzt eine Erniedrigung des Molekulargewichtes die Spaltung von C-C- oder C-N-Bindungen voraus. Die Spaltbarkeit dieser Bindungen ist gegeben durch die Größe der zugehörigen Bindungsenergien. Die in Tabelle 2 angefuhrten Werte lassen beim Abbau vor allem eine Spaltung

Tabelle 2

Bindung	Molare Bindungsenergie	Entsprechende Wellenlänge
C-C	ca. 80 kcal <sup>21</sup>	357 m
C-N	ca. 50 kcal <sup>22</sup>	571 m

der Peptidbindungen erwarten. Tatsächlich konnte bei der Pyrolyse von Polyamiden Kettenspaltung an der Peptidbindung nachgewiesen werden<sup>17</sup>. Besonders gut untersucht ist die Spaltung der Peptidbindung beim hydrolytischen Abbau von Polyamiden<sup>14,19,20</sup>.

Lichteinwirkung kann dann zu einer Kettenverkrzung führen, wenn die von der Faser absorbierten Lichtquanten über die Energie verfügen, die für das Aufbrechen der schwächsten Bindungen in der Molekülkette erforderlich ist. In Tabelle 2 sind auf Grund der EINSTEINSCHEN Theorie der Lichtquanten diejenigen Wellenlängen berechnet, deren molare Quantenenergie den Energien der C-C- und der C-N-Bindung entsprechen.

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß Wellenlängen über 570 m für die Aufspaltung von Peptidbindungen zum vorneherein ausscheiden. Dagegen läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen, von welcher Wellenlänge unter 570 m an eine Aufspaltung möglich wird. Es hängt dies davon ab, in welchem Maße die absorbierte Energie für die Kettenspaltung zur Verfügung steht. Auf die Bedeutung der Absorptionsverhältnisse sei hier ebenfalls hingewiesen. Es wird im Folgenden ausführlicher darauf eingegangen (vgl. S. 15).

Beim photochemischen Abbau von Cellulose kennt man neben der Kettenspaltung durch bloße Lichteinwirkung Faserschdigungen oxydativer Natur, die dadurch zustande kommen, daß durch die Lichtabsorption

rein chemische, exotherm verlaufende Vorgänge in Gang gesetzt oder beschleunigt werden. EGERTON<sup>6</sup> führte dafür den Begriff der *Photooxydation* ein und unterschied davon denjenigen der *Photolyse*, wo die Einwirkung des Lichtes allein für die Faserveränderung verantwortlich ist. Nach der Theorie der Photooxydation kommt es bei der Faserbelichtung zu einer Anregung der Sauerstoffmoleküle, wodurch sie in erhöhtem Maße zur Einleitung oxydativer Abbaureaktionen befähigt werden. Die Wirksamkeit der als Faserschädiger bekannten Küpenfarbstoffe beruht ebenfalls auf ihrer Fähigkeit, unter der Einwirkung von Licht Sauerstoff zu aktivieren, und zwar oft bei Wellenlängen, die an sich für ungefärbte Fasern unschädlich sind. Man spricht in diesem Falle von sensibilisierter Photooxydation. In Gegenwart von Feuchtigkeit bildet der aktivierte Sauerstoff nachweisbare Mengen von Wasserstoffperoxyd, das ebenfalls faserschädigend wirken kann.

Polyamidfasern lassen sich photolytisch durch Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett (253.7 m $\mu$ ) abbauen. Die dabei resultierende Faserschädigung wird erhöht, wenn bei der Bestrahlung Sauerstoff anwesend ist<sup>6</sup>. Die photochemische Schädigung von Nylon, das gewisse Farbstoffe, namentlich Küpenfarbstoffe, enthält, ist als sensibilisierte Photooxydation aufzufassen. Auch Titandioxyd beschleunigt als Sensibilisator den Abbau von Polyamidfasern<sup>1, 6, 8</sup>. Indessen ist der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf das Ausmaß der Faserschädigung ganz unbedeutend<sup>6</sup>. Sowohl bei ungefärbtem glänzendem wie auch bei mattiertem und gefärbtem Material führen Belichtungen in völlig trockener und feuchtigkeitsgesättigter Atmosphäre zur gleichen Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

In der vorliegenden Arbeit gilt das Interesse vor allem dem zeitlichen Verlauf der Photolyse und Photooxydation. Gleichzeitig soll versucht werden, mit Hilfe von neueren Bewertungsmethoden Näheres über die Art der Kettenspaltung zu erfahren.

## B. DIE WAHL DES VERSUCHSMATERIALS

Für die Herstellung von Textilfasern finden zurzeit hauptsächlich zwei Polyamidtypen Verwendung: Polyhexamethyldiamin-adipat und Poly- $\epsilon$ -aminocapronsäure. Daneben kommt in kleinerem Umfange Polyhexamethyldiaminsebacat zum Einsatz, meistens allerdings für gröbere Titer, wie sie für Drähte und Borsten benötigt werden.

Um im Folgenden eine etwas einfachere Nomenklatur bei der Hand zu haben, wird der Ausdruck «Nylon» im Sinne der britischen Definition benützt, die ihn als Sammelbegriff für alle faserbildenden Polyamide festlegt<sup>23</sup>. Die Unterscheidung der Polyamidtypen erfolgt durch Ziffern, die dem Wort «Nylon» angefügt werden und die angeben, wie viele Kohlenstoffatome die zum Aufbau des Polyamidmoleküls verwendeten Di-

amine und Dicarbonsäuren, bzw.  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, enthalten. Das Diamin wird dabei durch die erste Ziffer charakterisiert. So ergeben sich die folgenden Bezeichnungen:

Nylon 66 für Poly-hexamethyldiamin-adipat  
(Fabrikate: Du-Pont-Nylon (Tynex),  
Perlon T)

Nylon 6 für Poly- $\epsilon$ -aminocapronsäure  
(Fabrikate: Perlon L, Grilon u. a.)

Nylon 610 für Poly-hexamethyldiamin-sebacat.

In allen Versuchen wurden gleichzeitig Nylon 66 und Nylon 6 eingesetzt. Das Studium der Photooxydation, das neben theoretischen Aspekten auch einige Hinweise für die Praxis ergeben sollte, umfaßte auch Nylon 610. Die drei genannten Polyamidtypen wurden in Form von Monofilfäden verwendet, da bei der mechanischen Prüfung von Geweben und Garnen sich nicht unmittelbar die Veränderungen der mechanischen Fasereigenschaften äußern. Bei der Wahl des Titers war Rücksicht zu nehmen auf das Verhältnis zwischen der für die Bewertung erforderlichen Substanzmenge und der Metrage, die in dem benützten Apparat in einem Versuch belichtet werden konnte. Von den für alle drei Polyamidtypen erhältlichen Faserdurchmessern erschien derjenige von 0.2 mm als der günstigste. Das verwendete Material war frei von Mattierungspigmenten. Zur Entfernung allfälliger Schlichtemittel, wasserlöslicher Monomere und Verunreinigungen wurde das Rohmaterial 8 Stunden im Soxhletapparat mit Wasser extrahiert. Die Temperatur im Extraktionsraum betrug 95 bis 98° C. Somit ergab die Extraktion gleichzeitig eine gewisse Fixierung, wie sie bisweilen auch in der Praxis durch Naßhitze herbeigeführt wird.

## C. DIE UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Es war zu erwarten, daß nicht nur der Polyamidtyp für den Verlauf des photochemischen Abbaus maßgebend ist, sondern daß auch fabrikationsbedingte Merkmale mehr oder weniger eine Rolle spielen. Die Notwendigkeit einer umfassenden Charakterisierung des Versuchsmaterials war damit gegeben. Im Folgenden sind zunächst Methoden beschrieben, die vor allem den Polyamidtyp charakterisieren und die für die Identifizierung benützt werden können (Abschnitte 1 bis 5). Daran anschließend sind Bewertungsmethoden angegeben, die für die Beobachtung und Beschreibung des Faserabbaus als geeignet erscheinen (Abschnitte 6 bis 8).

### 1. Papierchromatographie

Mit Hilfe der papierchromatographischen Analyse lassen sich die für den Aufbau eines Polyamids verwendeten Monomeren sicher identifizieren. Diese Methode führt zur zuverlässigsten Bestimmung des Polyamidtyps und gibt auch Auskunft über die Einheitlichkeit des Polymeren. Die Arbeitsweise, die befolgt wurde, stützt sich auf die Angaben von ZAHN und WOLLEMAN<sup>24</sup>. Durch salzsaure Hydrolyse wird das Polyamid in seine monomeren Komponenten zerlegt und nach der Entfernung der überschüssigen Salzsäure mit einem Gemisch von Propanol und Ammoniak an Whatmann-Papier Nr. 1 aufsteigend chromatographiert. Die  $R_F$ -Werte von Sebacinsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin erhält man nach der Entwicklung des Chromatogrammes mit Bromthymolblau. Mit Ninhydrin lassen sich die Flecken von  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure wie auch von Hexamethyldiamin sichtbar machen. Man hat also stets zwei Chromatogramme herzustellen, wovon das eine mit Ninhydrin, gelöst in angesäuertem Butanol, und das andere mit wässriger schwach alkalischer Bromthymolblaulösung entwickelt wird. Die Identifizierung der Flecken setzt die Kenntnisse der  $R_F$ -Werte der zu erwartenden Polyamidkomponenten voraus. Die hier benützte Methode ist von SCHEFER<sup>14</sup> im einzelnen beschrieben worden.

Die in Tabelle 3 zusammengestellten  $R_F$ -Werte sind Mittelwerte aus mindestens zwei Chromatogrammen. Für Hexamethyldiamin sind die  $R_F$ -Werte der Ninhydrinflecken angegeben. Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die  $R_F$ -Werte der Testsubstanzen.

Auf Grund der papierchromatographischen Analyse dürfen die untersuchten Polyamide als polymereinheitliche Substanzen aufgefaßt werden.

### 2. Quantitative Stickstoffbestimmungen

Der Stickstoffgehalt der drei Polyamidmuster wurde nach der Methode von KJELDAHL ermittelt. Proben von 0.5 bis 1.0 g wurden 2 Stunden bei 105° getrocknet, gewogen und mit 25 ccm rauchender Schwefelsäure (Gehalt an freiem Schwefeltrioxyd: 7%) durch 4stündiges Sieden katalytisch aufgeschlossen. Der Katalysator, der in der gleichen Menge wie die aufzuschließende Polyamidprobe verwendet wurde, enthielt 70 g Kaliumsulfat, 5 g kristallisiertes Kupfersulfat und 2 g Selen. Nach der Destillation im PARNAS-WAGNER-Apparat<sup>25</sup> ließ sich der Ammoniak in der vorgelegten 4%igen Borsäure direkt mit 0.5normaler Schwefelsäure titrieren<sup>26</sup>, unter Verwendung eines Mischindikatoren, der neben Methylrot Methylenblau enthielt.

Die gefundenen und die berechneten Stickstoffgehalte (bezogen auf das Trockengewicht) sind in Tabelle 3 angegeben. Die Differenzen zwischen den gefundenen und den theoretischen Werten rühren möglicherweise von stickstofffreien Stabilisatoren her (vgl. S. 13). Auf Grund

von Stickstoffbestimmungen läßt sich Nylon 610 mit Sicherheit von Nylon 6 und Nylon 66 unterscheiden.

### 3. Schmelzpunktbestimmungen

Der scharfe Schmelzpunkt, ein typisches Merkmal linearer Polyamide, ist eine Konsequenz des zwischenmolekularen Bindungszustandes und der Kurzkettigkeit dieser Makromoleküle. Die in Tabelle 3 aufgeführten Schmelzpunkte wurden in evakuierten Kapillaren bestimmt. Wie die gemessenen Werte zeigen, kann Nylon 66 an Hand des Schmelzpunktes sicher identifiziert werden.

Zur Erklärung der Schmelzpunktsunterschiede zwischen Nylon 6 und Nylon 66, die beide das gleiche Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoff- und Amidgruppen aufweisen, muß man annehmen, daß bei der Abkühlung von Polyamidschmelzen und der dabei vor sich gehenden Bildung von Rostebenen die gleichläufige Anordnung der Fadenmoleküle gegenüber der gegenläufigen bevorzugt werde<sup>27</sup>. Bei Nylon 66 kommen bei streng gleichläufiger Anordnung auf je sieben Kettenglieder zwei Wasserstoffbrücken. Nylon 6 hingegen erhält erst auf je 14 Kettenglieder die gleiche Anzahl Wasserstoffbrücken. Bei Nylon 610 tritt eine maximale Wechsel-

Tabelle 3  
Charakterisierung der benützten Polyamidtypen

Charakterisierung durch	Nylon 6	Nylon 66	Nylon 610
<i>Papierchromatographie</i>			
$R_F$ -Werte:			
Adipinsäure . . . . .		0.44 (0.44)	
Sebacinsäure . . . . .			0.66 (0.67)
$\epsilon$ -Aminocaprinsäure	0.62 (0.62)		
Hexamethyldiamin		0.84 (0.84)	0.86 (0.86)
<i>Stickstoffgehalt (%)</i>			
gefunden . . . . .	11.8	12.0	9.5
berechnet . . . . .	12.4	12.4	9.9
<i>Schmelzpunkt (°C)</i>			
gefunden (korr.) . . . . .	220–221	259–260	218–219
Literatur <sup>27, 29, 30</sup>	210–215	250–255	209–215
<i>Wassergehalt (%)</i>			
gefunden . . . . .	4.5	4.3	2.0
Literatur <sup>29, 31</sup> . . . . .	4.2	4.1–4.3	
<i>Verhalten gegenüber Säuren</i>			
Ameisensäure 50%ig, 80°C . . . . .	teilweise bis vollständig löslich	unlöslich	unlöslich
Schwefelsäure 40%ig, 50°C . . . . .	teilweise bis vollständig löslich	teilweise bis vollständig löslich	unlöslich

wirkung der Dipole wie bei Nylon 66 bei gleichläufiger Kettenanordnung ein mit zwei Wasserstoffbrücken auf je neun Kettenglieder.

#### 4. Bestimmung des Wassergehaltes bei 65 % r. F. und 20° C

Zur Ermittlung des Trockengewichtes wurden die Faserproben 3 Wochen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Darauf erfolgte die Klimatisierung während 14 Tagen über gesättigter Ammonnitratlösung bei 20°. In den in Tabelle 3 angeführten Werten ist der Wassergehalt auf das Trockengewicht bezogen. Die Bestimmungen zeigen, daß Nylon 6 und Nylon 66 ungefähr doppelt soviel Feuchtigkeit aufnehmen wie Nylon 610.

#### 5. Verhalten gegenüber 50%iger Ameisensäure und 40%iger Schwefelsäure

Die Einwirkung von 50%iger Ameisensäure bei 80° C<sup>28</sup> unterscheidet Nylon 6 von Nylon 66 und Nylon 610 (vgl. Tabelle 3). In 40%iger Schwefelsäure dagegen verhält sich Nylon 610 verschieden von Nylon 66 und Nylon 6.

#### 6. Ermittlung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes

Neben andern Voraussetzungen für die Verwendbarkeit eines Reißapparates zur Prüfung von dicken Monofilfäden ist die Beschaffenheit der Klemmen sehr wichtig. Die meisten für die Garnprüfung üblichen Klemmen verursachen entweder häufige Klemmenbrüche oder halten die Fäden nicht genügend fest. Als sehr geeignet hat sich der Papierprüfapparat von SCHOPPER erwiesen, der 25 mm lange Klemmflächen besitzt, die sich ganz parallel aufeinanderpressen lassen. Der Apparat ist mit einer graphischen Kraft-Dehnungs-Aufnahmevorrichtung versehen und arbeitet unter konstanter Abzugsgeschwindigkeit. Zur Gewinnung eines mittleren Kraft-Dehnungs-Diagrammes wurde folgendermaßen gearbeitet: Probenzahl 20, Einspannlänge 30 cm, Vorbelastung 4 g, Reißzeit (bei ungeschädigtem Material) etwa 60 s. Die Prüfung wurde im Normalklima (20° C, 65 % r. F.) unter Einhaltung einer Akklimatisierungsdauer von mindestens 48 Stunden durchgeführt. Aus den Einzeldiagrammen wurden für verschiedene Dehnungswerte die zugehörigen mittleren Belastungen ermittelt. Die so gewonnenen Wertepaare boten zusammen mit denjenigen für Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung die Unterlagen für die Errichtung des mittleren Kraft-Dehnungs-Diagrammes. Durch Planimetrieren der unter der mittleren Kraft-Dehnungs-Kurve liegenden Fläche ließ sich die mittlere Zerreißarbeit bestimmen. Die Mittelwerte für Zerreißarbeit, Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung des Ausgangsmaterials sind weiter unten zusammen mit denjenigen von photochemisch geschädigtem Material aufgeführt.

### 7. Viskositätsmessungen

a) *Allgemeines.* Zur Feststellung von Veränderungen in der Kettenlänge technisch hergestellter Polyamide sind Viskositätsmessungen besonders wertvoll, da andere klassische Molekulargewichtsbestimmungs-Methoden sich nicht ohne weiteres anwenden lassen. Mit Endgruppenbestimmungen kann man zwar die hydrolytische Aufspaltung der Peptidbindungen quantitativ verfolgen, doch liefert diese Methode nicht immer Werte, die mit der Kettenlänge der Makromoleküle in direktem Zusammenhange stehen (vgl. S. 13). Auch die viskosimetrische Methode stellt keine Absolutmethode der Molekulargewichtsbestimmung dar<sup>32,33</sup>; indessen lassen sich auf empirische Weise Zusammenhänge finden, wenn es gelingt, an besonders geeigneten Polyamiden Molekulargewichtsbestimmungen nach einer Absolutmethode vorzunehmen und die dabei gefundenen Werte den entsprechenden Viskositätszahlen\* gegenüberzustellen.

Die erste Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht für Polyamide hat STAUDINGER<sup>34,35</sup> auf Grund von osmotischen Messungen an wohldefinierten chloroformlöslichen Polyamidpräparaten aufgestellt. Die Proportionalitätsgleichung

$$M = Z\eta \cdot 1345 \cdot 10^2$$

gilt bei der Verwendung von *m*-Kresol als Lösungsmittel bei 20° C. Die Gültigkeit des Proportionalitätsfaktors ist später von STAUDINGER und SCHNELL<sup>36</sup> für höhere Polymerisationsgrade an Hand von Endgruppenbestimmungen bestätigt worden. Dagegen wurden bei Präparaten mit Molekulargewichten unter 4000 beträchtliche Abweichungen beobachtet, die nach STAUDINGER durch anomales Viskositätsverhalten der Endgruppen, welche bei niedrigem Molekulargewicht vermehrt ins Gewicht fallen, verursacht werden sollen.

Zu einer andern Formulierung gelangte MATTHES<sup>37</sup>, der Viskositätsmessungen an Nylon 6 in konzentrierter und 40%iger Schwefelsäure bei 20° vornahm und sie mit Aminoendgruppenbestimmungen (ausgeführt nach der Methode von VAN SLYKE) verglich. Eine Gegenüberstellung der Angaben von MATTHES und STAUDINGER ist zulässig, da nach einer Feststellung von STAUDINGER und SCHNELL<sup>36</sup> die Viskositätszahlen von Polyamiden in *m*-Kresol und konzentrierter Schwefelsäure annähernd gleich groß sind. Die Formulierung von MATTHES lautet:

$$M = Z\eta^{1.5} \cdot 7539 \cdot 10^2$$

\* Die Viskositätszahl  $Z\eta$  ist folgendermaßen definiert:

$Z\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ , wobei  $c$  = Konzentration (g/l),  $\eta_{sp}$  = spezifische Viskosität (relative Viskosität minus 1). Zwischen der in der angelsächsischen Literatur üblichen «intrinsic viscosity»  $[\eta]$  und  $Z\eta$  gilt:  $[\eta] = 10 Z\eta$ , da für die Berechnung von  $[\eta]$  als Konzentration die Anzahl Gramm gelösten Stoffes pro 100 ccm Lösung eingesetzt wird.

In einer späteren Publikation<sup>38</sup> hat MATTHES diese Gleichung vom KUHNschen Typus verlassen und sie durch die Linearität

$$M = Z\eta \cdot 1401 \cdot 10^2 - 565$$

ersetzt. Als Kriterium für die Gültigkeit dieser neuen Formulierung diente MATTHES die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der viskosimetrisch verfolgten Hydrolyse von Perlon in Schwefelsäure.

TAYLOR<sup>39</sup> kam auf Grund der an 25 Nylon-66-Präparaten durchgeführten Endgruppenbestimmungen und Viskositätsmessungen (in 90%iger Ameisensäure bei 25° C) zu folgender Potenzfunktion:

$$M = Z\eta^{1.39} \cdot 2911 \cdot 10^2$$

deren Brauchbarkeit von ACHHAMMER<sup>17</sup> sowie von SCHAEFFGEN und FLORY<sup>40</sup> bestätigt worden ist.

HOSHINO und WATANABE<sup>41</sup> benützten beim Studium der Hydrolyse von Nylon 6 die allgemeine Viskositätsgleichung von SAKURADA-HOUWINK mit folgenden Konstanten:

$$M = Z\eta^{1.61} \cdot 415 \cdot 10^3$$

Fig. 1 gibt eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Viskositätszahl-Molekulargewichtsbeziehungen. Die Gleichung von TAYLOR ist für *m*-Kresol umgerechnet worden\*.

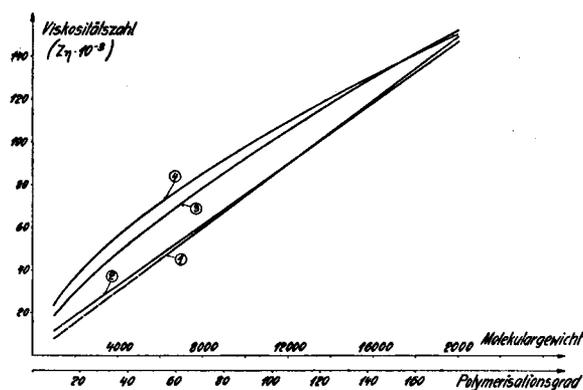


Fig. 1

Beziehung zwischen Viskositätszahl (gemessen in *m*-Kresol) und Molekulargewicht

- 1 nach STAUDINGER 2 nach MATTHES 3 nach TAYLOR  
4 nach HOSHINO

Die Bestimmung der Viskositätszahl aus der spezifischen Viskosität kann rechnerisch erfolgen bei Benützung einer für Polyamide vorgeschlagenen Formel. Zwischen den verschiedenen bis jetzt bekannten Gleichungen für die Konzentrationsabhängigkeit der Größe  $\eta_{sp}/c$  bestehen aber beträchtliche Unterschiede. Aus diesem Grunde wurde die etwas umständlichere, aber

\* Nach NICHOLS (Colloid Chem. 6, 1077 [1946]) sind die in 90%iger Ameisensäure ermittelten Viskositätszahlen rund das 0.9fache der in *m*-Kresol gefundenen Werte.

mehr Sicherheit bietende Methode der graphischen Extrapolation gewählt, wie sie im nächsten Abschnitt beschrieben ist.

b) Die Ermittlung des viskosimetrischen Molekulargewichtes am Versuchsmaterial. Es wurden Kapillarkviskosimeter nach OSTWALD mit den folgenden Charakteristiken verwendet:

- Kapillardurchmesser: 0.7 mm  
Kapillarlänge: 7.0 cm  
Mittlere Höhe: 8.5 cm  
Kugelinhalt: ca. 1 ccm  
Ausflußzeit für *m*-Kresol bei 20.0°: etwa 120 s.

Die Viskosimeter sind so dimensioniert worden, daß bei der Verwendung von *m*-Kresol als Lösungsmittel die Korrektur für die kinetische Energie (HAGENBACH-Korrektur) vernachlässigt werden darf. Eine Orientierung der Moleküle in der Viskosimeterkapillare ist nicht zu befürchten, da das maximale Geschwindigkeitsgefälle in keinem Falle den von STAUDINGER angegebenen Grenzwert<sup>42</sup> übersteigt. Viskosimetriert wurde in einem Thermostaten bei  $20.00 \pm 0.02^\circ$  C. Die Bestimmung der Ausflußzeiten erfolgte jeweils 20 Minuten nach dem Einbringen des gefüllten Viskosimeters in den Thermostaten. Zur Messung kamen Polyamidlösungen mit Konzentrationen von 2 bis 8 g/l. Der Lösevorgang der 0.2 mm starken Polyamidfäden läßt sich durch Schütteln erheblich beschleunigen. Bei Verwendung einer langsam laufenden Schüttelmaschine beträgt die dafür erforderliche Zeit bei den hier verwendeten Konzentrationen ungefähr 30 min. Für die Berechnung der spezifischen Viskosität wurde als relative Viskosität direkt der Quotient der mittleren Ausflußzeiten von *m*-Kresol und Polyamidlösung eingesetzt. Der dabei entstehende Fehler liegt innerhalb der durch die Meßtechnik gegebenen Fehlergrenze infolge des sehr geringen Unterschiedes in der Dichte von Lösung und Lösungsmittel (Dichte von *m*-Kresol bei 20°: 1.0334, Dichte einer Polyamidlösung von 10 g/l bei 20°: 1.0345).

In Tabelle 4 sind für die drei Polyamidmuster die spezifischen Viskositäten bei den gemessenen Konzentrationen angegeben. Die Ermittlung der Viskositätszahlen durch graphische Extrapolation geschah wie in dem in Fig. 2 veranschaulichten Beispiel.

Tabelle 4

Polyamid	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Mittel aus 6 Messungen) für verschiedene Konzentrationen (g/l)						
	2	3	4	5	6	7	8
Nylon 6	0.132		0.143	0.144	0.145		0.156
Nylon 66	0.114		0.122	0.124	0.129		0.138
Nylon 610		0.131	0.132	0.135	0.139	0.143	

Das Nylon-6-Präparat weist das höchste, das Nylon-66-Präparat das niedrigste Molekulargewicht auf. In Tabelle 5 wie auch in Fig. 1 zeigen sich beträchtliche Unterschiede zwischen den vier benützten Formeln zur Berechnung des Molekulargewichtes. Diese Unterschiede

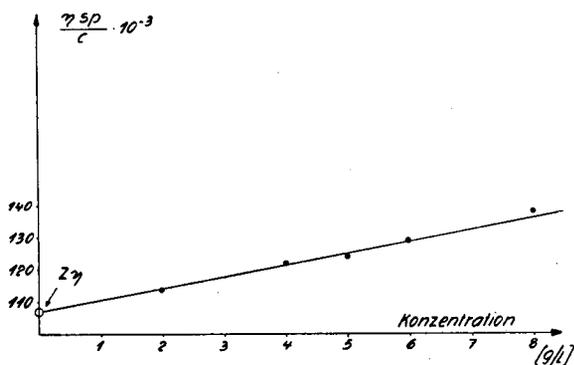


Fig. 2

Ermittlung der Viskositätszahl  $Z\eta$  für das Nylon-66-Präparat durch graphische Extrapolation

sind wohl ein Ausdruck für die Unsicherheit, die bei der Benützung von Absolutmethoden zur Aufstellung von Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehungen für Polyamide in Kauf genommen werden muß.

#### 8. Endgruppenbestimmungen

a) *Allgemeines.* Viskositätsmessungen sind wohl geeignet, Veränderungen im mittleren Molekulargewicht anzuzeigen, dagegen vermitteln sie wenig Anhaltspunkte über den Spaltungsmechanismus der Kettenmoleküle. Endgruppenbestimmungen gestatten eine quantitative Beschreibung des Kettenabbaus, wenn die Spaltung an den Peptidbindungen stattfindet und die dabei entstehenden endständigen Carboxyl- und Aminogruppen nicht durch Folgereaktionen zerstört oder durch neue Hauptvalenzbindungen blockiert werden.

Die Ermittlung der durchschnittlichen Kettenlänge aus der Zahl der Endgruppen ist nur dann zulässig, wenn jedes Kettenende tatsächlich entweder eine freie Amino- oder Carboxylgruppe besitzt. Dies ist aber bei technisch hergestellten Polyamiden meistens nicht der Fall. Ein

Teil der Endgruppen ist durch monofunktionelle Verbindungen, z. B. Monocarbonsäuren, blockiert, die als sogenannte Stabilisatoren in kleinen Mengen den Monomeren zur Steuerung des Kettenaufbaus zugesetzt werden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß im Verlauf der Polymerisation oder des Spinnvorgangs Peptidbindungen aufgespalten werden, ohne daß bei dieser Verkrackung neue Amino- oder Carboxylgruppen entstehen<sup>36</sup>. Ferner kann eine zu kleine Zahl endständiger Carboxylgruppen auch auf erfolgter thermischer Decarboxylierung beruhen<sup>40</sup>.

b) *Die Ermittlung endständiger Aminogruppen.* Die meisten der bisher vorgeschlagenen Methoden basieren auf dem Säurebindungsvermögen der endständigen Aminogruppen. Das Polyamid wird in einem geeigneten Lösungsmittel mit Säure titriert und der Äquivalenzpunkt konduktometrisch, potentiometrisch oder mit Hilfe von Indikatoren festgestellt. Auch die Aufnahme von sauren Farbstoffen bei bestimmten  $p_H$ -Werten ist als Maß für die Zahl der endständigen Aminogruppen benützt worden. Die Bestimmung des endständigen Aminostickstoffes nach VAN SLYKE gibt nur bei kleinen Polymerisationsgraden noch zuverlässige Werte. Eine sehr genaue Methode stellt die kolorimetrische Untersuchung des Reaktionsproduktes von Polyamiden mit 2,4-Dinitrofluorbenzol dar. Eine ausführliche Zusammenstellung aller Methoden unter Angabe der Originalliteratur findet sich in der Arbeit von SCHEFER<sup>14</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurden die endständigen Aminogruppen des in *m*-Kresol gelösten Polyamids durch konduktometrische Titration mit äthylalkoholischer Salzsäure ermittelt. Diese Methode liefert noch bei sehr kleinen Einwaagen recht genaue Resultate, ein Vorzug, der besonders für die Untersuchung von photochemisch geschädigtem Material entscheidend ist, da hier für die verschiedenen Untersuchungen gewöhnlich nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen. Die genaue Beschreibung der Methode ist in der Arbeit von SCHEFER<sup>14</sup> enthalten.

c) *Die Ermittlung endständiger Carboxylgruppen.* Prinzipiell sollten sich die freien Carboxylgruppen nach ähnlichen Methoden wie die Aminogruppen ermitteln

Tabelle 5

Molekulargewicht und Polymerisationsgrad des Versuchsmaterials, berechnet aus der Viskositätszahl

Polyamid	$Z\eta$	STAUDINGER		MATTHES		TAYLOR		HOSHINO	
		M	P	M	P	M	P	M	P
Nylon 6 . . . . .	0.124	16700	148	16800	149	15200	135	14100	125
Nylon 66 . . . . .	0.107	14400	127	14500	128	12400	110	11200	99
Nylon 610 . . . . .	0.117	15700	140	15800	140	14000	99	12900	92

M = Molekulargewicht P = Polymerisationsgrad

Die Berechnung des Molekulargewichtes nach MATTHES erfolgte auf Grund der Linearformel (vgl. S. 12)

lassen, wobei anstatt Säure Lauge zur Titration zu verwenden ist. Es ergeben sich aber verschiedene Schwierigkeiten, vor allem infolge Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels. Die für Polyamide üblichen Lösungsmittel sauren Charakters sind als Titrationsmedien nicht brauchbar, da sie das Auftreten freier Hydroxyl-Ionen nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes verhindern<sup>43</sup>. Neutrale oder basische Lösungsmittel, welche die für textile Zwecke verwendeten Polyamide bei Zimmertemperatur in Lösung bringen, sind bisher nicht bekannt. Man hat deshalb zu nicht sauren Lösungsmitteln gegriffen, mit denen sich Polyamidlösungen in der Hitze herstellen lassen. So titrierten WALTZ und TAYLOR<sup>43</sup> in siedendem Benzylalkohol auf Phenolphthalein. SCHNELL<sup>44</sup> gelang es, die freien Carboxylgruppen an übersättigten Lösungen von Polyaminocaprinsäuren in einem Gemisch von  $\beta$ -Phenyläthylalkohol-Propylalkohol-Wasser photometrisch zu bestimmen. Eine ähnliche Methode mit konduktometrischer Endpunktbestimmung ist für Nylon 6 von SCHEFER<sup>14</sup> angegeben worden. Zur Herstellung der übersättigten Lösung verwendete er ein Gemisch von Benzylalkohol und Äthylalkohol. Für die Untersuchungen dieser Arbeit waren beide Methoden nicht völlig zufriedenstellend. Die Vorschriften von SCHEFER wie von SCHNELL sind nur auf Nylon 6 anwendbar, diejenige von WALTZ und TAYLOR benötigt Probenmengen von 2 bis 4 g, die hier nicht zur Verfügung standen. Ferner ergibt sich eine gewisse Unsicherheit sowohl bei der Titration von kalten übersättigten wie auch von siedenden Lösungen, da beim Erhitzen der aromatischen Alkohole geringe Mengen Säuren entstehen, die in Anbetracht der kleinen Anzahl endständiger Carboxylgruppen berücksichtigt werden müssen. Dies kann durch Bestimmung eines Blindwertes erfolgen; die Genauigkeit, die sich auf diese Weise erzielen läßt, ist aber nicht sehr groß und wird um so mehr beeinträchtigt, je geringer die zur Verfügung stehenden Substanzmengen sind.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde nun eine Methode entwickelt, die auf alle drei Polyamidtypen anwendbar ist und noch bei kleinen Einwaagen recht genau arbeitet. Es handelt sich um eine konduktometrische Titration an fein verteiltem, stark gequollenem Polyamid. Die im Folgenden beschriebene Arbeitsweise läßt sich auch auf hochmolekulare, alkoholunlösliche Polyester übertragen und stellt damit die erste Möglichkeit dar, die Zahl der endständigen Carboxylgruppen von faserbildenden Polyestern (Terylene, Dacron) bequem zu ermitteln.

Ausführung: 0.2 bis 0.4 g Polyamid werden in 10 ccm Anilin durch kurzes Erhitzen in Lösung gebracht. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Gel, das in weiteren 10 ccm Anilin durch intensives Rühren fein verteilt wird. Dann werden 20 ccm Aceton zugegeben,

worauf die konduktometrische Titration bei konstanter Temperatur vorgenommen werden kann. Die Zugabe der etwa 0.02-normalen äthylalkoholischen Natronlauge erfolgt in Portionen von 0.2 ccm aus einer Mikrobürette, die oben mit einem Natronkalkröhrchen abgeschlossen ist. Gerührt wird mit einem Gasstrom von chemisch reinem Stickstoff, der während der Bestimmung des Leitwertes\* unterbrochen wird. Anilin und Aceton müssen durch Destillation sorgfältig gereinigt werden. Verunreinigungen, wie sie in gestandenem Anilin vorhanden sind, können die Titration völlig verunmöglichen. Die Anwesenheit von Aceton im Titrationsmedium ergibt nicht nur eine leichtere Durchmischbarkeit, sondern erhöht wahrscheinlich auch die Beweglichkeit der freien Hydroxyl-Ionen nach der Überschreitung des Äquivalenzpunktes.

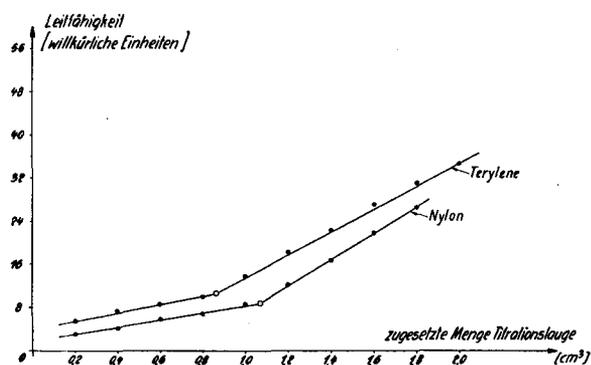


Fig. 3

Titrationskurven für die konduktometrische Bestimmung der endständigen Carboxylgruppen an Nylon und Terylene

Ohne Acetonzusatz erhält man einen Leitfähigkeitsverlauf, der den Äquivalenzpunkt nur unscharf zu erkennen gibt. Ein Blindverbrauch an Lauge läßt sich für diese Methode nicht feststellen. Aus der dem Äquivalenzpunkt entsprechenden Laugenmenge kann deshalb direkt die Anzahl endständiger Carboxylgruppen berechnet werden.

Fig. 3 zeigt als Beispiel die Veränderung des Leitwertes bei der Titration von Nylon 66. Zur Illustration der Brauchbarkeit dieser Methode für die Untersuchung von hochmolekularen Polyestern ist auch die Titrationskurve für Terylene (Polyester aus Äthylenglykol und Terephthalsäure) wiedergegeben.

#### D. APPARATIVES

##### 1. Zur Wahl der Lichtquelle

Die an irgendeinem Ort der Erdoberfläche auftreffende Globalstrahlung, die Summe von Sonnen- und Himmelsstrahlung, ist in ihrer spektralen Energiever-

\* Das direktanzeigende Konduktoskop (Typ E 165) wurde uns in entgegenkommender Weise von der Metrohm AG, Herisau zur Verfügung gestellt.

teilung und vor allem in ihrer Intensität großen Schwankungen unterworfen. Zu den maßgebenden Faktoren gehört der Einfallswinkel der Sonnenstrahlung, der durch die Sonnenhöhe und damit durch die geographische Breite des Belichtungsortes sowie durch die Jahres- und Tageszeit gegeben ist. Ferner kommt es auf die Höhe über Meer und dann besonders auf das Ausmaß der Bewölkung und den Grad der Verunreinigungen der untersten Atmosphärenschichten an. Bei photochemischen Arbeiten mit Sonnenlicht läßt sich deshalb die Belichtungsdauer nicht als Versuchsvariable benützen, die Belichtungsdosis muß vielmehr durch registrierende Messung der photochemisch wirksamen Anteile der Globalstrahlung ermittelt werden. Aber auch wenn sich diese Forderung einwandfrei erfüllen läßt, ist eine exakte Reproduzierbarkeit der Experimente dann und nur dann möglich, wenn die zu untersuchenden Vorgänge ausschließlich durch die Dosis der absorbierten Lichtmenge gesteuert werden, d. h. wenn die durch eine bestimmte Lichtdosis hervorgerufene Wirkung von der Versuchsdauer unabhängig ist. Dies trifft für den photochemischen Abbau von Textilfasern in der Regel nicht zu. Durch die Lichtabsorption werden nicht nur rein photolytische Vorgänge ausgelöst, es können sich auch Reaktionen abspielen, die an die Anwesenheit von Sauerstoff, Feuchtigkeit und mikrobiellen Schädlingen gebunden sind. Bei ungleich langen Belichtungszeiten kommen dann diese von der Einwirkungsdauer abhängigen nicht photolytischen Reaktionen verschieden stark zur Geltung. Diese Überlegungen führten dazu, in dieser Arbeit Belichtungen am Tageslicht auf einige Vorversuche zu beschränken und ein geeignetes Belichtungsaggregat mit künstlicher Lichtquelle zu entwickeln.

Künstliche Lichtquellen sind dann für exakte photochemische Studien geeignet, wenn ihre Lichtemission während längerer Zeit sowohl in quantitativer wie in qualitativer Hinsicht konstant bleibt. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so muß der endgültige Entscheid über die Zweckmäßigkeit des vorgesehenen Lichtes an Hand des Emissionsspektrums der Lichtquelle und des Absorptionsspektrums der zu belichtenden Substanz gefällt werden, da nach dem fundamentalen Gesetz von GROTHUS und DRAPER nur derjenige Bruchteil einfallender Strahlung an einem Stoff Veränderungen in physikalischer und chemischer Hinsicht hervorzurufen vermag, der vom betreffenden Stoff absorbiert wird. Nach den vorliegenden Literaturangaben setzt bei Polyamiden eine nennenswerte Absorption unter 400 m $\mu$  ein; sie nimmt mit abnehmender Wellenlänge stark zu<sup>8,17</sup>. Verantwortlich für die UV-Absorption ist dabei wie bei den Proteinen und einfachen Peptiden die Peptidbindung<sup>45</sup>.

Zur Feststellung der UV-Absorptionsverhältnisse an dem in dieser Arbeit benützten Versuchsmaterial

wurden Spektren aufgenommen. Am einfachsten und genauesten gestalten sich die Messungen an gleichmäßigen Filmen oder an Lösungen. Jedoch besteht beim Umarbeiten der Fäden auf Filme unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels wie auch bei der Benützung von Lösungen nicht mehr die Gewähr, daß noch die gleichen Absorptionscharakteristiken vorhanden sind wie am ursprünglichen Fadenmaterial. Bei der direkten Messung an Fäden ergeben sich infolge Streuung, die durch die Linsenwirkung der Fäden verursacht wird, unübersichtliche Verhältnisse. Dieses Hindernis kann man weitgehend beseitigen, wenn man die Fäden zu möglichst planparallelen Bändchen preßt und an diesen die Messungen vornimmt. Zu diesem Zwecke wurden die 0.2 mm starken Monofilfäden zwischen zwei glatten, gehärteten Stahlblechen dem Druck einer hydraulischen Presse (250 kg/cm<sup>2</sup>) ausgesetzt. Dabei entstanden Bändchen von 80  $\mu$  Dicke und 450  $\mu$  Breite. Die Messungen wurden mit Hilfe eines LEISS-Quarz-Doppelmonochromators durchgeführt\*. In Fig. 4 sind die dabei gefundenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Da sich die Streuung nicht völlig ausschalten ließ, sind die gefundenen Werte für die Durchlässigkeit eher etwas zu niedrig; dieser Fehler wirkt sich hauptsächlich bei längeren Wellenlängen aus. Die graphische Darstellung in Fig. 4 zeigt deutlich die gleichmäßig verlaufende Abnahme der Durchlässigkeit mit kürzer werdender

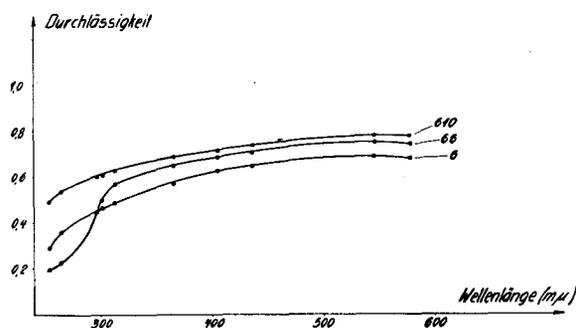


Fig. 4

Spektrale Durchlässigkeit der verwendeten Polyamidtypen

Wellenlänge und beweist damit die in der Literatur verschiedentlich ausgesprochene Vermutung, wonach die photochemische Schädigung von ungefärbten Polyamidfasern in erster Linie durch die kurzwellige Strahlung des Sonnenlichtes verursacht wird, und zwar nicht nur infolge der höheren Energie der Lichtquanten bei kürzeren Wellen-

\* Die Messungen verdanken wir Herrn Dr. F. MÄDER (Eidg. Amt für Maß und Gewicht, Bern).

längen, sondern auch wegen der erhöhten Absorption der Polyamide im Ultraviolett. Für die vorliegende Arbeit kam also eine Lichtquelle in Frage, deren Emissionsspektrum über Wellenlängen unterhalb von  $400 \text{ m}\mu$  verfügt. Dagegen ist zur Erreichung von tageslichtähnlicher Schädigung eine Übereinstimmung mit dem Spektrum des natürlichen Lichtes nicht unbedingt erforderlich. Selbst Licht mit ausgesprochenem Linienspektrum kann geeignet sein, da die UV-Spektren von Polyamidfasern keine ausgesprochenen Maxima und Minima aufweisen.

An sich günstige Verhältnisse in bezug auf die UV-Strahlung liegen beim eingeschlossenen Kohlenbogen vor, der Lichtquelle der meisten Apparate für die Prüfung von Farbechtheiten. Da solche Geräte jedoch keinerlei Vorrichtung zur Eliminierung der intensiven Infrarotstrahlung besitzen, kommt es zu einer starken Erwärmung der Muster<sup>46</sup>, wodurch rein chemische Prozesse, die sekundär zur Lichtabsorption verlaufen, beschleunigt werden. Bequem zu handhabende UV-Strahler sind Quecksilberdampflampen. Sie emittieren ein Linienspektrum, das in seiner Form vom Quecksilberdampfdruck abhängig ist. Bei den sogenannten Niederdruckbrennern (Quecksilberdampfdruck in der Größenordnung von  $0,01 \text{ mm Hg-Säule}$ ) wird hauptsächlich Energie auf der Quecksilberresonanzlinie ( $253,7 \text{ m}\mu$ ) abgestrahlt. Bei höherem Dampfdruck wird die Emission auf den Linien höherer Wellenlängen intensiver, ferner erfährt der Anteil der Kontinuumsstrahlung eine Verstärkung. Es wurde nun für die vorliegende Arbeit für Versuche mit kurzwelligem Ultraviolett ein Niederdruckbrenner als Lichtquelle gewählt, während für die Untersuchungen im langwelligen Ultraviolett Quecksilbermitteldruckbrenner Verwendung fanden. Diese Licht- bzw. Strahlungsquellen wurden in zweckmäßige Apparaturen eingebaut, in denen Versuchstemperatur und Versuchsatmosphäre kontrolliert und variiert werden konnten.

## 2. Apparatur zur Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett

Als Strahlungsquelle diente eine Niederdruck-Quecksilberdampflampe (Philips-Entkeimungslampe TUV 30 W mit Starter K 220 TBO) mit hohem Anteil an kurzwelliger Strahlung. Das Brennerrohr besitzt einen äußeren Durchmesser von  $26 \text{ mm}$  und eine Länge von  $895 \text{ mm}$ . Die photometrische Charakterisierung (vgl. Abschnitt 4, S. 19) ergab eine spektrale Intensitätsverteilung mit 90-prozentiger Abstrahlung der Gesamtenergie des ultravioletten und sichtbaren Bereiches auf der Resonanzlinie ( $253,7 \text{ m}\mu$ ).

Aus Fig. 5 ist der Aufbau der Bestrahlungsapparatur ersichtlich. Da die Intensität der Strahlung sehr gering ist, wurden die zu belichtenden Monofilfäden direkt auf das Brennerrohr (1) gewickelt. Eine ähnliche Anordnung benützten LAUNER und WILSON<sup>47</sup> zur Bestrahlung von Cellulosefolien mit kurzwelligem Ultraviolett. Die Temperatur auf der Brennerrohroberfläche, also am Bestrahlungsort, wurde mit Eisen-Konstantan-Thermoelementen gemessen (10); sie ließ sich durch Veränderung der Kühlwassergeschwindigkeit variieren.

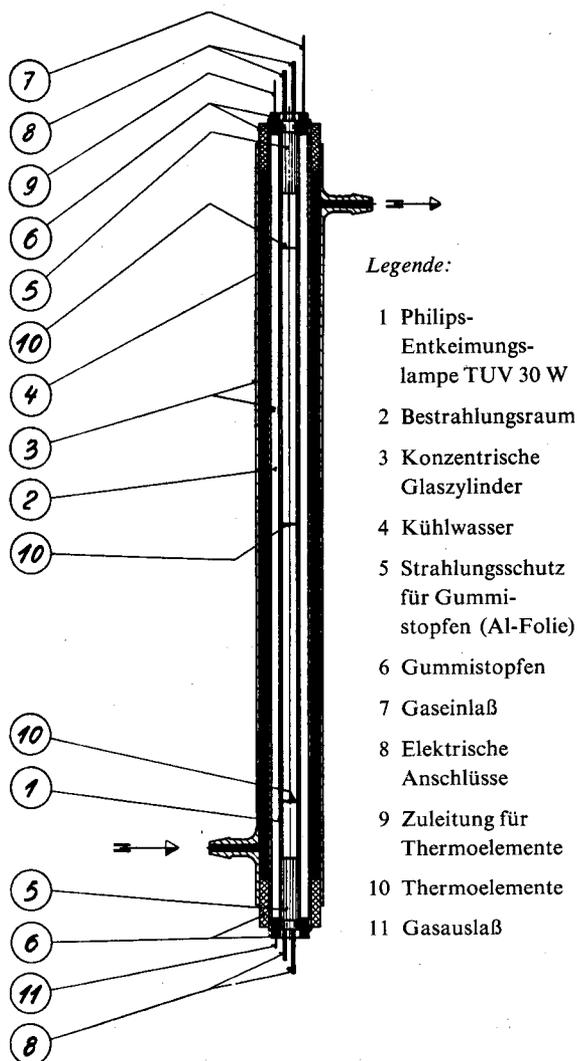


Fig. 5

Apparat zur Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett

Die Bestrahlungsatmosphäre wurde mit einer Membran-Zirkulationspumpe umgewälzt. Dabei wurde im Innern der Apparatur ein Gasüberdruck von  $20 \text{ mm Hg-Säule}$  aufrechterhalten. Allfällige Undichtheiten der Apparatur konnten so an einem Manometer sofort festgestellt werden. Eine Ver-

änderung der Strahlungsintensität ließ sich nicht mit dem für die Kontrolle der Mitteldruckbrenner benutzten Photoelement verfolgen, da dessen Empfindlichkeit erst im langwelligem Ultraviolett einsetzt. Folgende Erwägungen zeigen jedoch, daß die im Verlauf der Versuche vor sich gehende Intensitätsabnahme sehr gering ist und außer acht gelassen werden darf. Nach den Angaben des Herstellers beträgt der Rückgang in der Intensität nach 2500 Brennstunden 15%. Nun findet aber die Veränderung in der Strahlungsintensität hauptsächlich im Verlaufe der ersten 100 Brennstunden statt. Die Brenndauer des benutzten Brenners betrug nach Beendigung der Vorversuche 110 Stunden und nach Beendigung der Versuche 330 Stunden. Die Intensitätsabnahme während dieser Zeit darf infolgedessen als sehr klein angenommen werden.

Voraussetzung für konstante Strahlung ist stabile Brennerspannung. Registrierende Messungen zeigten jedoch außerordentlich hohe Schwankungen in der Netzspannung. Es wurde deshalb sowohl für den Niederdruck- wie auch für den Mitteldruckbrenner ein röhrengesteuerter trägheitsloser Stabilisator mit folgenden Daten benutzt: Leistung 5000 VA, Eingangsspannung  $380\text{ V} \pm 10\%$ , Ausgangsspannung  $220\text{ V} \pm 1\%$ , durch röhrenseitige Beeinflussung im Bereich von 210 bis 230 V stufenlos regulierbar\*.

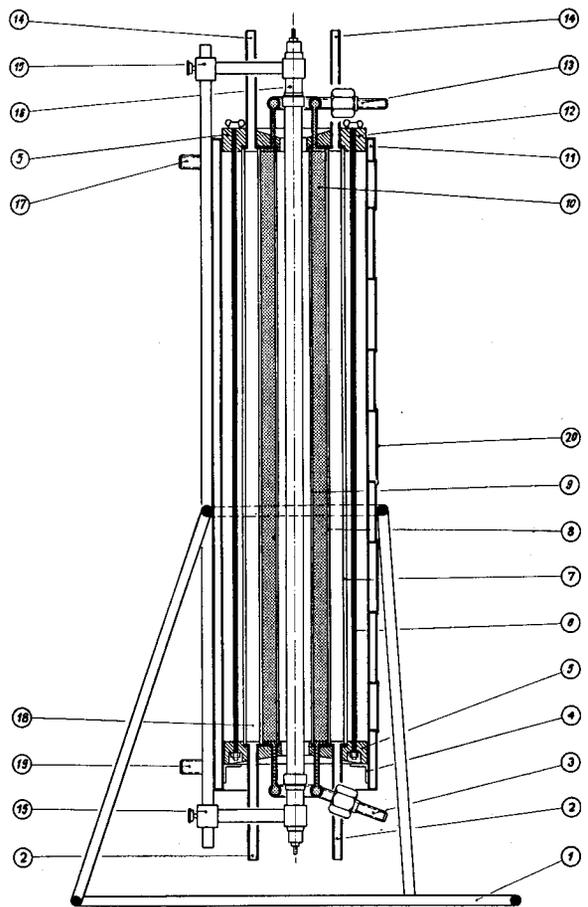
### 3. Apparatur zur Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett

Die nachstehend beschriebene Konstruktion wurde im Verlaufe dieser Arbeit entwickelt\*\*. Fig. 6 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur, die sich nach längeren Versuchen aus verschiedenen Varianten als die zweckmäßigste Lösung für die vorgesehene Studie erwiesen hat. Die benutzten Belmag-Mitteldruckbrenner (16) mit einer Leistungsaufnahme von 1200 bis 1500 Watt besitzen folgende Abmessungen: äußerer Rohrdurchmesser 16.5 mm, Elektrodenabstand 610 mm. Ein Streufeldtransformator (Typ T 2000 S, Schlatter, Dübendorf) liefert die benötigte Zündspannung von etwa 760 Volt und ergibt im Betrieb die in Tabelle 10 (S. 20) angeführten elektrischen Brennerdaten. Der bereits genannte Stabilisator wurde zwischen Netz-

\* Lieferant: F. KNOBEL & Co., Ennenda, Kanton Glarus.

\*\* Die Apparatur wurde von der Firma Belmag AG, Zürich, unter Leitung von M. HERZIG gebaut. Bei der Entwicklung stellte uns Herr Prof. R. SPIESER (Technikum Winterthur) seine Erfahrung und seinen Rat zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

anschluß (380 V) und Streufeldtransformator geschaltet.



- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| 1 Stativ                              | 11 Doppelwandiger Blechmantel               |
| 2 Gasauslaß                           | 12 Ringnut mit Gummidichtung                |
| 3 Einlaßstutzen für Kühlwasser        | 13 Auslaßstutzen für Kühlwasser             |
| 4 Stützring                           | 14 Gaseinlaß                                |
| 5 Kopfstücke aus vernickeltem Messing | 15 Brennerhalter                            |
| 6 Bolzen mit Preßschrauben            | 16 Quarzbrenner                             |
| 7 Äußerer Pyrexzylinder               | 17 Auslaßstutzen für Blechmantelkühlung     |
| 8 Innerer Pyrexzylinder               | 18 Belichtungsraum                          |
| 9 Quarzzyylinder                      | 19 Einlaßstutzen für Blechmantelkühlung     |
| 10 Wasserfilter bzw. Kühlwasser       |   |
|                                       | 20 Meß- bzw. Beobachtungsfenster mit Deckel |

Fig. 6

Apparatur zur Bestrahlung mit langwelligem UV

Mitteldruckbrenner strahlen einen erheblichen Anteil der aufgenommenen Energie als Infrarotstrahlung ab. Ferner treten im ultravioletten Teil des Spektrums neben den gewünschten Linien zwischen  $300\text{ m}\mu$  und  $400\text{ m}\mu$  auch noch solche kürzerer Wellenlängen auf. Für die vorgesehene

Untersuchung waren jedoch Infrarot und kurzwelliges Ultraviolett (Strahlung unter  $300\text{ m}\mu$ ) unerwünscht, ersteres führt zu einer sehr starken Erwärmung der Belichtungsproben, letzteres kann Faserveränderungen herbeiführen, die bei natürlicher Belichtung nicht möglich sind. In Fig. 6 ist die Filterkombination, welche die erforderliche Korrektur vornimmt, ersichtlich. Sie besteht aus zwei konzentrisch ineinandergestellten Glaszylindern (8) und (9), zwischen denen Wasser (10) durchfließt. Durch die Wasserschicht wird der Anteil an nahem Infrarot reduziert und die Wärmestrahlung mit Wellenlängen über  $1400\text{ m}\mu$  vollständig vom Belichtungsraum abgehalten. Dagegen ist dieses Flüssigkeitsfilter gut durchlässig für die Wellenlängen des sichtbaren und des ultravioletten Bereiches des Spektrums<sup>11</sup>. Der innerste Zylinder (9) besteht aus Quarzglas und hat keine Filteraufgaben. Die Verwendung von Quarz erfolgte aus Sicherheitsgründen in Anbetracht der hohen Temperaturdifferenz zwischen der nächsten Umgebung des glühenden Brennerrohres (hauptsächlichste Infrarotquelle) und dem Wasserfilter. Der innere Zylinder (8) aus Pyrexglas von  $2,5\text{ mm}$  Wandstärke funktioniert als Filter für kurzwelliges Ultraviolett. Er ist undurchlässig für Wellenlängen unter  $300\text{ m}\mu$  und verringert den Strahlungsanteil im Bereich unmittelbar über  $300\text{ m}\mu$ . Die zu belichtenden Fäden werden direkt auf diesen Zylinder gewickelt.

In Abschnitt 4 (S. 19) sind die Ergebnisse von Strahlungsmessungen angeführt; sie charakterisieren die Verhältnisse am Belichtungsort, also an der Oberfläche des inneren Pyrexzylinders (8). Die Belichtungstemperatur läßt sich durch Veränderung der Kühlwassergeschwindigkeit variieren. Bei langsamem Durchfluß des Kühlwassers (10) entsteht längs des Pyrexzylinders ein Temperaturgefälle, das die Voraussetzungen für gleichzeitige Belichtungsversuche bei verschiedenen Temperaturen schafft. Zur Kontrolle der Temperaturverhältnisse wurden Messungen am Kühlwassereintritt (3) und -ausgang (13) vorgenommen, letzteres als Dauerkontrolle mit einem Thermographen. Der äußerste Pyrexzylinder (7) schließt den Belichtungsraum nach außen ab. Alle drei Glaszylinder stehen in Ringnuten (12), die in den Kopfstücken (5) eingelassen sind und Gummidichtungen enthalten. Als Strahlungsschutz dient der innen schwarzmatte Blechmantel (11), der doppelwandig ausgebildet ist und je nach Bedarf geheizt oder gekühlt werden kann. Die Demontage der Apparatur zur Entnahme von Proben erfolgt

durch Entfernen der Preßschrauben und Abheben des oberen Kopfstückes.

Mit der beschriebenen Apparatur lassen sich außer an Polyamiden auch an andern Fasermaterialien photochemische Untersuchungen durchführen, wobei auch Garne und Gewebe als Versuchsmaterial verwendbar sind. Für die Veränderung des Belichtungsspektrums bestehen drei Möglichkeiten, die einzeln oder kombiniert ausgenützt werden können: 1. Verwendung eines Brenners mit andern spektralen Eigenschaften, 2. Ersatz des Kühlwassers durch gefärbte Filterflüssigkeiten und 3. Ersatz des innern Pyrexzylinders (8) durch ein anderes Filterglas.

Zur Kontrolle der Strahlungsverhältnisse während der eigentlichen Versuche erfolgten regelmäßige Messungen mit einem ultraviolettempfindlichen Photoelement in Verbindung mit einem empfindlichen Mikroampèremeter. Das Photoelement war für die ganze Dauer der Untersuchung in einer Fassung in  $1\text{ m}$  Entfernung von der Lampenachse auf der Höhe des mittleren Fensters (20) fest montiert. Gemessen wurde die aus dem mittleren Fenster austretende Strahlung. Da vom langwelligen Ultraviolett der größte Teil auf die Doppellinie  $365,0/366,3\text{ m}\mu$  entfällt (vgl. Tabelle 6, S. 19), wurde die Kontrolle auf diese Linien beschränkt, indem vor das Photoelement die Filterkombination UG 2 ( $2\text{ mm}$ )/BG 12 ( $4\text{ mm}$ ) von SCHOTT und Gen., Jena, geschaltet wurde. Fig. 7 zeigt die spektrale Durchlässigkeit dieser Kombination. Durch Regulierung

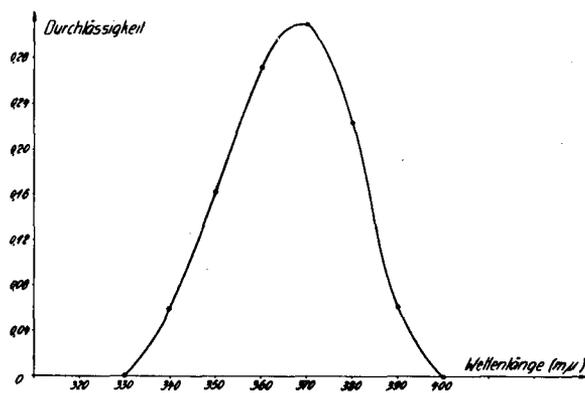


Fig. 7

Spektrale Durchlässigkeit der Filterkombination UG 2 ( $2\text{ mm}$ )/BG 12 ( $4\text{ mm}$ ) von Schott und Gen., Jena.

der Stabilisatorspannung wurde dann stets der gleiche Ausschlag am Mikroampèremeter erzeugt. Auf diese Weise konnte die Intensitätsabnahme der Brennerstrahlung mit zunehmender Brenndauer

kompensiert werden. Ebenso war die Verwendung von verschiedenen Brennern aus der gleichen Fabrikationsserie möglich.

#### 4. Strahlungsmessungen\*

a) *Ermittlung der relativen spektralen Energieverteilung.* Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Quarzdoppelmonochromators (Dr. LEISS) spektral zerlegt und die wichtigeren Linien mit einem Photometer, bestehend aus Cäsium-Vakuuszelle, Hochohmwiderstand und LINDEMANN-Elektrometer in Kompensationsschaltung gemessen. Die spektrale Empfindlichkeit des benützten Photometers wurde unter Benützung des UV-Normals nach KREFFT, RÖSSLER und RÜTTENAUER (Osram)<sup>48</sup> ermittelt. Die Eichkonstante für die Linie 253.7 m $\mu$  wurde durch graphische Interpolation aus den Werten für die benachbarten Linien gefunden.

Bei den Mitteldruckbrennern (Belmag) wurde diejenige Strahlung gemessen, die an der äußeren Oberfläche des innern Pyrexglaszylinders (Fig. 6[8]<sup>o</sup>) austritt. Die angegebenen Werte enthalten also bereits die Korrektur für das Wasserfilter (Kühlmantel) und die Reflexionsverluste an den Glaszylindern. Die Meßwerte für den Niederdruckbrenner (Philips) charakterisieren dagegen die direkte Strahlung. In Tabelle 6 sind die relativen spektralen Intensitätsverteilungen für die benützten Mitteldruckbrenner und den Niederdruckbrenner zusammengestellt. Hierbei wurde beim Niederdruckbrenner der Strahlungsanteil der Linie 253.7 m $\mu$  als Bezugsbasis = 100 gesetzt; beim Mitteldruckbrenner geschah dies für die Doppellinie 365.0/366.3 m $\mu$ .

Der Verzicht auf die Messung der kleineren Linien und des Kontinuums bedeutet nicht, daß bei der Berechnung der absoluten Gesamtstrahlung diese Energieanteile vernachlässigt wurden. Zum Vergleich ist in der letzten Kolonne die relative Verteilung des UV-Normals nach KREFFT, RÖSSLER und RÜTTENAUER zitiert<sup>48</sup>.

b) *Absolute Messungen.* Die aus einem Abschnitt der gesamten Rohrlänge (Mitteldruckbrenner 6.0 cm, Niederdruckbrenner 4.8 cm) austretende Strahlungsenergie wurde in bestimmtem Abstand (Mitteldruckbrenner 160.9 cm, Niederdruckbrenner 149.7 cm) mit einer geeichten Normalthermosäule nach MOLL und BURGER (Hersteller: Kipp und Zonen, Delft) gemessen. Zur Aufteilung der gesamten Strahlungs-

\* Die photometrischen Messungen wurden unter der Leitung von Dr. MÄDER am Eidg. Amt für Maß und Gewicht ausgeführt.

energie wurden Messungen mit folgenden Anordnungen ausgeführt:

Mitteldruckbrenner:

- (I) Thermosäule ohne Filter
- (II) Thermosäule mit Filter WG 6, 2 mm
- (III) Thermosäule mit Filter GG 13, 3 mm
- (IV) Thermosäule mit Filterkombination BG 12 (4 mm)/UG 2 (2 mm); vgl. Fig. 7, S. 18.

Tabelle 6  
Relative spektrale Intensitätsverteilungen

Wellenlänge (m $\mu$ )	Mitteldruckbrenner				UV-Normal	Niederdruckbrenner
	1	2	3	4		
253.7						100
296.7	1.4	1.6	1.5	1.4	15.3	
302.2/2.6	5.4	5.9	5.7	5.1	28.5	
312.6	26.6	28.7	24.4	25.0	67.0	
334.1	5.4	5.7	5.5	5.5	7.3	
365.0/6.3	100	100	100	100	100.0	2.4
404.7	34.5	36.9	35.2	35.5	41.4	
407.8	5.0	5.6	5.4	5.3	6.2	
435.8	62	64	65	64	72.2	8.2
546.1	68	69	74	72	90.0	
577.0/9.0	81	67	76	75	73.6	

Die benützten Filter sind Gläser von SCHOTT und Gen. (Jena). Ihre Durchlässigkeit wurde in Intervallen von 10 zu 10 m $\mu$  genau ermittelt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Filterdurchlässigkeiten und der relativen spektralen Energieverteilung (Tabelle 6) ließen sich folgende Daten berechnen:

- die Gesamtstrahlung aus (I)
- der Energieanteil zwischen 400 und 300 m $\mu$  aus der Differenz (II) - (I)
- sowie die Energie, die auf die Linien 365.0/366.3 m $\mu$  entfällt, aus (IV).

Bei der Berechnung der Energieanteile wurde eine für Mitteldruckbrenner normale Verteilung zwischen Linien und Kontinuum vorausgesetzt, wie sie beim UV-Normal vorliegt<sup>48</sup>, wobei noch zu berücksichtigen war, daß der Anteil des Kontinuums unterhalb 350 m $\mu$  durch den Pyrexglaszylinder etwas geschwächt wird.

Niederdruckbrenner:

- (V) Thermosäule mit Wasserfilter (Wasser in Quarzküvette, Schichtdicke des Wassers = 1.0 cm)
- (VI) Thermosäule mit Wasserfilter und Filter GG 13 (3 mm).

Die Differenz der bei (V) und (VI) gemessenen Werte umfaßt die Strahlung unter 400 m $\mu$ . Auf Grund der gemessenen relativen Verteilung und unter Berücksichtigung der Durchlässigkeit des Wasserfilters kommt man zur Energie der Resonanzlinie (253.7 m $\mu$ ).

Für die Berechnung der Gesamtstrahlung aus der Strahlung der ganzen Rohrlänge in einer Richtung wurde folgende Näherungsformel benützt:

$$F = 9.25 \cdot i_0^{49}$$

wobei F die Gesamtstrahlung und  $i_0$  die Strahlung der ganzen Rohrlänge in einer Richtung je Quadratmeter in einem Meter Entfernung bedeuten. Als orientierende Angabe für die Strahlungsintensität am Belichtungsort wurde der Quotient aus Gesamtstrahlung und Belichtungsfläche benützt. Die Resultate der absoluten Messungen sind in den Tabellen 7 und 9 zusammengestellt. Zum Vergleich sind ferner Daten für die Sonnenstrahlung und für das Fade-Ometer zitiert<sup>11</sup>.

Tabelle 7  
Absolute Strahlungswerte  
des Niederdruckbrenners (Philips)

Intensität der Strahlung bei 253.7 m $\mu$ je Zentimeter Brennerlänge in 1 m Entfernung . . . . .	1.05 $\mu$ W/cm <sup>2</sup>
Gesamtstrahlung bei 253.7 m $\mu$ (bei einer aktiven Brennerlänge von 80.0 cm) . . .	7.8 W
Intensitäten der Linie 253.7 m $\mu$ am Belichtungsort (bei einer Belichtungsfläche von 650 cm <sup>2</sup> ) . . . . .	12 mW/cm <sup>2</sup>

Tabelle 8  
Absolute Strahlungswerte  
der Mitteldruckbrenner (Belmag)

	Brenner Nr.			
	1	2	3	4
Intensität der Gesamtstrahlung pro cm Brennerlänge in 1 m Entfernung ( $\mu$ W/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	31	29	29	28
Energieanteil der Strahlung zwischen 300 und 400 mm an der Gesamtstrahlung in % . . . . .	30	29	29	28
Energieanteil der Linien 365.0/6.3 m $\mu$ an der Gesamtstrahlung in % .	20	22	21	21
Gesamtstrahlung (bei einer aktiven Brennerlänge von 50.5 cm) (W) . . .	144	137	135	132
Intensität der Gesamtstrahlung am Belichtungsort (bei einer Belichtungsfläche von 1000 cm <sup>2</sup> ) (mW/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	140	140	140	130

Tabelle 9  
Werte für die Sonnenstrahlung und das Fade-Ometer

	Sonnenstrahlung (Mittags-sonne, 20. 6., 51° n. Br.)	Fade-Ometer
Intensität der Gesamtstrahlung auf einer senkrecht zur Strahlung stehenden Fläche ( $\mu$ W/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	95	10-20
Näherungswerte für die spektralen Energieanteile in %	300- 430 m $\mu$	13
	430- 750 m $\mu$	36
	750-1400 m $\mu$	21
	über 1400 m $\mu$	30
		14
		4
		7
		75

c) Elektrische Brennerdaten. Während der relativen und absoluten Strahlungsmessungen wurden Leistung, Spannung und Stromstärke der Brenner kontrolliert. Die Höhe der stabilisierten Netzspannung (rund 220 V) wurde so eingeregelt, daß sich für alle Brenner die gleiche Leistungsaufnahme ergab (Mitteldruckbrenner 1490 W, Niederdruckbrenner 26 W). In Tabelle 10 sind die elektrischen Brennerdaten, wie sie während der Photometrieung gemessen wurden, zusammengestellt.

Tabelle 10  
Elektrische Brennerdaten

	Mitteldruckbrenner Nr.				Niederdruckbrenner
	1	2	3	4	
Spannung (V) . .	450	450	470	432	106
Stromstärke (A)	4.08	4.08	3.91	4.33	0.28

### E. DIE EINWIRKUNG VON KURZWELLIGER UV-STRAHLUNG AUF POLYAMIDFASERN

Durch Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett lassen sich Polyamide, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, rein photolytisch abbauen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche sollen einerseits den zeitlichen Verlauf der Faserschädigung zeigen, andererseits näheren Aufschluß bringen über die Veränderung der Makromoleküle beim photolytischen Abbau.

#### 1. Versuchstechnik

Durch Verwendung von chemisch reinem, trockenem Stickstoff (99.999 %ig nach Angabe des Lieferanten), der während des ganzen Versuches über Phosphorpentoxyd zirkulierte, ließen sich alle möglichen Neben- und Sekundärreaktionen oxydativer und hydrolytischer Natur ausschließen. Die unter diesen Bedingungen durch die Bestrahlung hervor-

gerufenen Faserveränderungen dürfen deshalb als solche rein photolytischer Natur aufgefaßt werden.

Als Versuchsmaterial kamen die in Kapitel C charakterisierten Monofilfäden aus Nylon 6 und Nylon 66 zur Verwendung. Die Versuchsmenge betrug je Polyamidtyp 3 bis 4 g. Die beiden Nylon-typen wurden bifilar auf das Brennerrohr gewickelt, d. h. es folgte abwechselungsweise eine Windung Nylon 66 auf eine solche von Nylon 6. Die Verwendung einer Drehbank mit mechanischem Vorschub (Steigung 0.5 mm) gestattete eine gleichmäßige Wicklung unter Anwendung konstanter Fadenspannung. Anfang und Ende der Wicklung befanden sich 15 cm von den Elektroden entfernt. Vor der Verwendung wurde das Versuchsmaterial jeweils einige Tage in einem Exsikkator über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt. Nach dem Zusammen-

bau der Apparatur wurde während 2 Stunden mit Stickstoff gespült und dann während 12 Stunden mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 3 l/Std. zirkuliert, worauf der Brenner eingeschaltet wurde. Die elektrischen Daten während der Versuche waren die gleichen, wie sie für die Eichung der Brenner eingehalten wurden (vgl. Tabelle 10). Die Geschwindigkeit des Kühlwassers wurde so eingestellt, daß die Temperatur an der äußeren Brennerwandung, d. h. am Bestrahlungsort,  $40 \pm 4^\circ \text{C}$  betrug.

## 2. Die Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme

Fig. 8 und 9 zeigen die Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Beim Vergleich mit den Diagrammen des Ausgangsmaterials (gestrichelte Kurven) stellt man fest, daß bei der Bestrahlung mit kurzweiligem

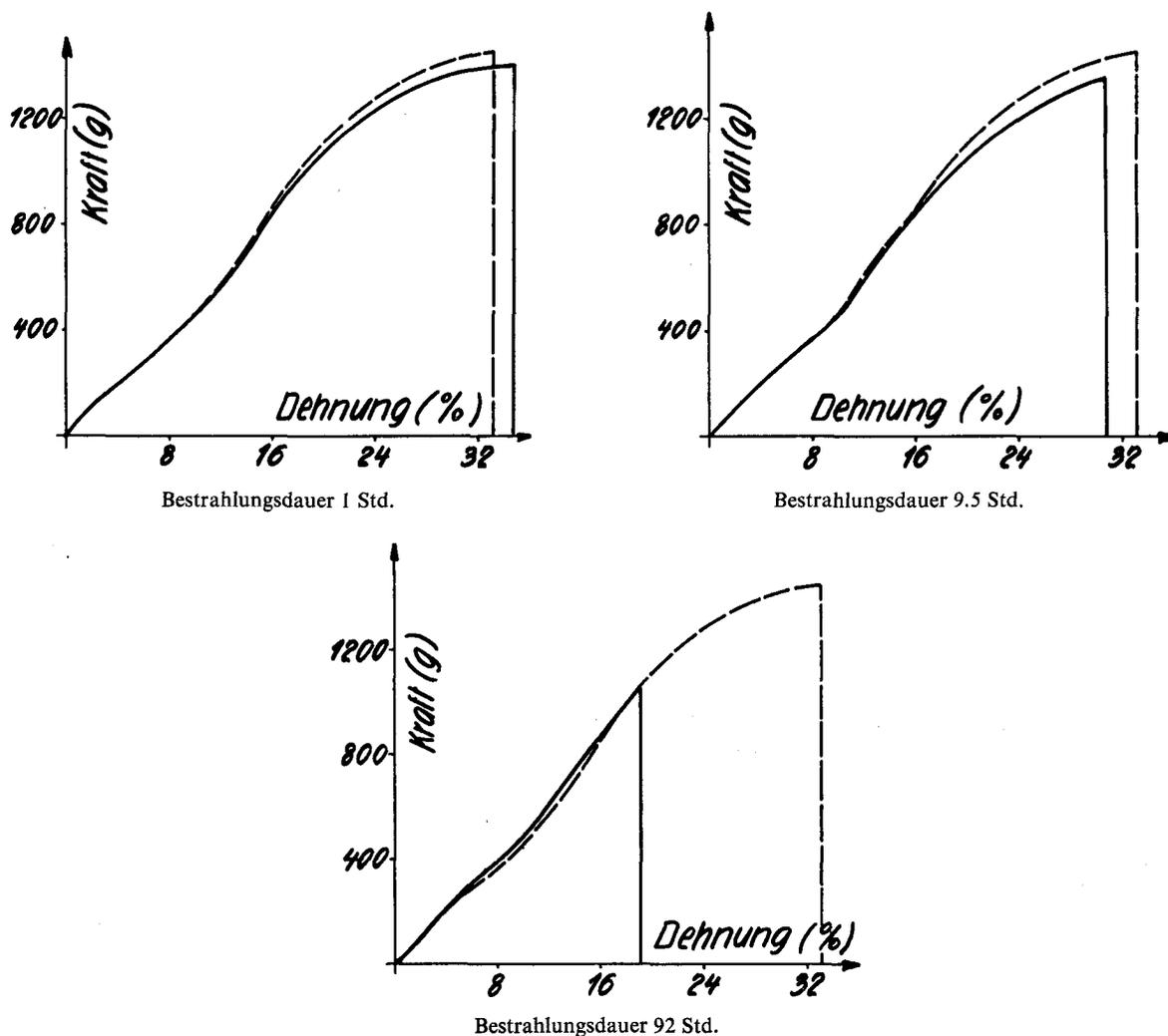
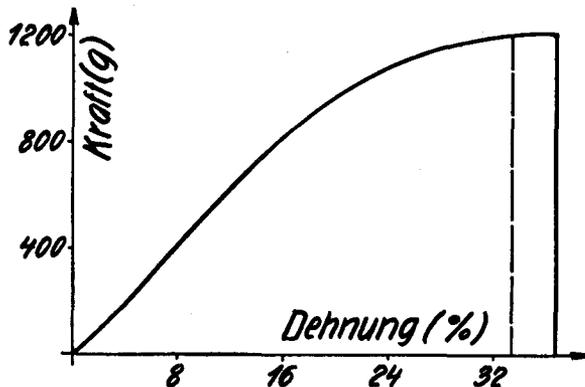


Fig. 8  
Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme von Nylon 6 durch Photolyse

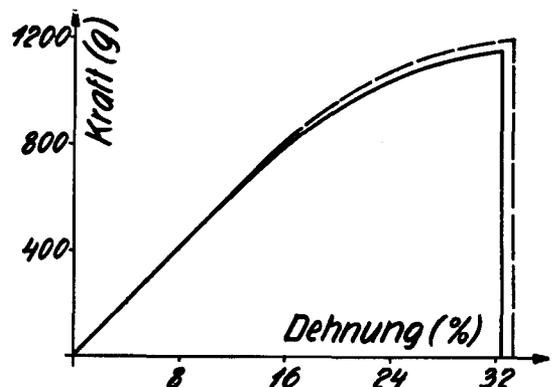
Ultraviolett die Form der Kraft-Dehnungs-Kurve nicht verändert wird. Für eine bestimmte Verdehnung unterhalb der Bruchdehnung ist also bei bestrahltem und unbestrahltem Material die gleiche Belastung erforderlich. So schwankt beispielsweise die Kraft für 10% Dehnung (Tabelle 11) in sehr engen Grenzen; nach einer Bestrahlung von 92 Stunden liegt sie sogar etwas höher als beim Ausgangsmaterial. Die sehr geringe Zunahme ist statistisch gesichert. Die durchschnittliche Schwankung der Mittelwerte (berechnet nach der Formel  $\frac{U}{\sqrt{n}}$ , in der U die Ungleichmäßigkeit nach SOMMER<sup>50</sup> und n die Probenzahl bedeuten) liegt für alle Werte innerhalb 0.7%.

Tabelle 11  
Belastung zur Erzeugung von 10% Verdehnung bei bestrahltem Nylon

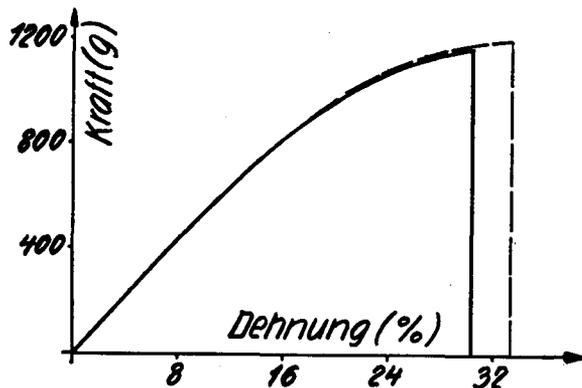
Polyamid	Bestrahlungsdauer (Std.)					
	0	1	3	9.5	23.5	92
Nylon 6 . . . .	466	455	458	456	477	486 g
Nylon 66 . . .	495	497	492	501	517	520 g



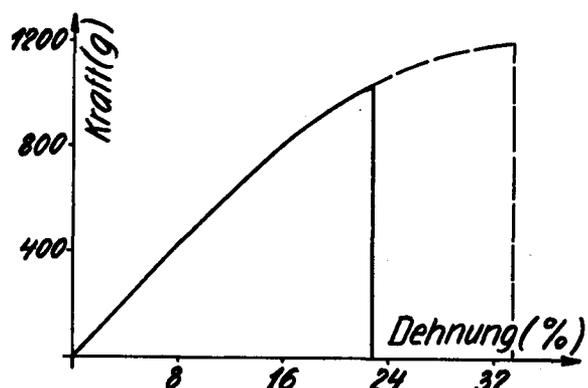
Bestrahlungsdauer 1 Std.



Bestrahlungsdauer 9.5 Std.



Bestrahlungsdauer 23.5 Std.



Bestrahlungsdauer 92 Std.

Fig. 9  
Veränderung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes von Nylon 66 durch Photolyse

Dieser Befund ist völlig verschieden von den Feststellungen, zu denen SCHEFFER<sup>14</sup> bei der salzsauren Hydrolyse von Nylon 6 und Nylon 66 gelangte. Ein Vergleich der Kraft-Dehnungs-Diagramme von hydrolytisch und photolytisch abgebauten Fasern ist hier ohne weiteres zulässig, da beide Schädigungseinflüsse an Nylon-Monofil-Fäden von 0.2 mm Durchmesser von gleicher Herkunft und mit dem gleichen Prüfverfahren untersucht wurden. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Polyamidfasern erfolgt vorgängig der eigentlichen Hydrolyse der Peptidbindungen eine irreversible Aufspaltung zahlreicher Wasserstoffbrücken. Diese erste Schädigungsphase drückt sich im Kraft-Dehnungs-Diagramm durch ein starkes Absinken derjenigen Kraft aus, die nötig ist zur Erzeugung einer bestimmten Verdehnung; gleichzeitig wird die Bruchdehnung erhöht, während die Zerreißfestigkeit etwas zurückgeht. Im Falle der Photolyse lassen sich, abgesehen von einer sehr geringen Zunahme der Bruchdehnung nach kurzer Bestrahlungsdauer, keine derartigen Symptome beobachten. Dieser Unterschied legt die Vermutung nahe, daß die Bestrahlung mit kurzweiligem Ultraviolett Veränderungen der mechanischen Eigenschaften hervorruft, die nicht auf einer bedeutsamen Spaltung von Wasserstoffbrücken beruhen.

Bei den für Polyamidfasern typischen Kraft-Dehnungs-Diagrammen bedingt eine Schädigung, die sich lediglich in einem Abbrechen der Kraft-Dehnungs-Kurve ausdrückt, zunächst bei fast unveränderter Zerreißeigenschaft ein deutliches Absinken der Bruchdehnung (Fig. 10). Erst bei stärker auftretender Schädigung

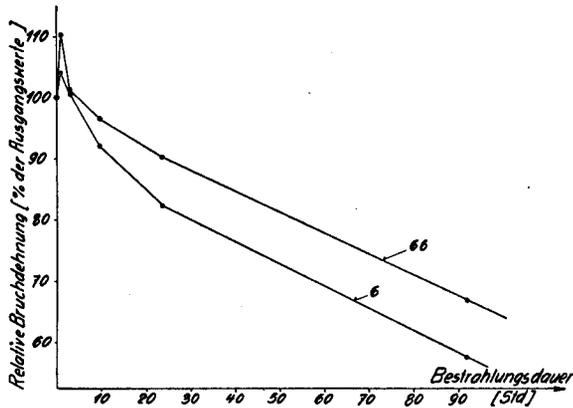


Fig. 10

Abnahme der Bruchdehnung von Nylon 6 und Nylon 66 bei Photolyse

gung macht sich auch in der Zerreißeigenschaft ein deutlicher Rückgang bemerkbar (Fig. 11). Die ausgeprägteste Änderung zeigt sich in der Zerreißeigenschaft (Fig. 12). Diese Größe eignet sich deshalb am besten zur Feststellung geringer Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften von Polyamidfasern.

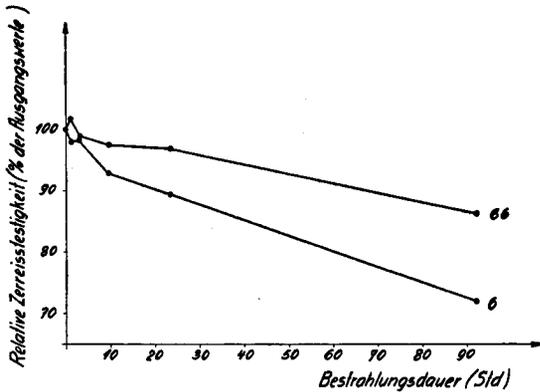


Fig. 11

Abnahme der Zerreißeigenschaft von Nylon 6 und Nylon 66 bei Photolyse

Bei einem Vergleich der Empfindlichkeit von Nylon 6 und Nylon 66 gegen den Einfluß kurzwelliger Ultraviolett-Strahlung muß neben den relativen Daten (Fig. 10, 11 und 12) auch eine Gegenüberstellung der absoluten Werte für Zerreißeigenschaft, Bruchdehnung und Zerreißeigenschaft (Tabelle 12) in Betracht gezogen werden, da sich darin die beiden Versuchstypen trotz des gleichen

Titers schon in ungeschädigtem Zustand wesentlich voneinander unterscheiden.

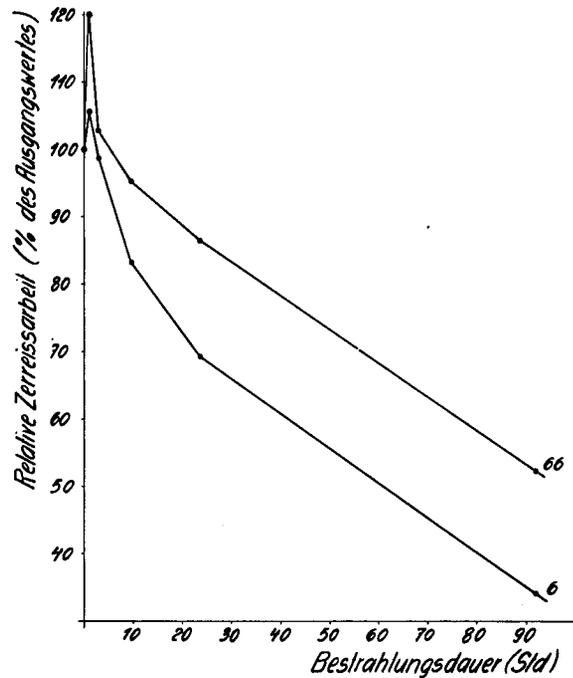


Fig. 12

Abnahme der Zerreißeigenschaft von Nylon 6 und Nylon 66 bei Photolyse

Tabelle 12 zeigt, daß die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften bei den geprüften Nyloontypen mit zunehmender Bestrahlungsdauer immer geringer werden. Nach 92 Stunden stellt man an beiden Mustern annähernd gleiche Werte für Zerreißeigenschaft, -arbeit und Bruchdehnung fest.

Tabelle 12

Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Nylon-6- und Nylon-66-Monofil durch kurzwellige UV-Bestrahlung

B (Std.)	Zf (kg)		Br (%)		Za (cmkg/m)	
	6	66	6	66	6	66
0	1.45	1.19	33	34	28	24
1	1.42	1.21	35	37	29	29
3	1.43	1.18	34	34	27	25
9.5	1.35	1.16	31	32	23	23
23.5	1.30	1.15	28	30	19	21
92	1.05	1.03	19	22	10	13

B = Bestrahlungsdauer      Zf = Zerreißeigenschaft  
Br = Bruchdehnung          Za = Zerreißeigenschaft

Die durchschnittliche Schwankung der Mittelwerte (vgl. S. 22) liegt bei allen Angaben für die Zerreißeigenschaft innerhalb 1%, für die Bruchdehnung innerhalb 2%. Eine systematische Ver-

änderung der Ungleichmäßigkeit mit zunehmender Schädigung konnte nicht festgestellt werden.

### 3. Der Wassergehalt von bestrahlten Fasern

In Tabelle 13 sind die Wassergehalte von photolytisch geschädigten Proben bei 65 % r. F. und 20° C angegeben. Die Ermittlung der Werte erfolgte in gleicher Weise wie dies bei der Charakterisierung des Ausgangsmaterials geschah (vgl. S. 11). Eine

Tabelle 13

Bestrahlungsdauer (Std.)	Wassergehalt (%) bei 65% r. F. und 20° C	
	Nylon 6	Nylon 66
0	4.5	4.3
1	4.4	4.3
3	4.5	4.2
9.5	4.3	4.3
23.5	4.4	4.3
92	4.5	4.3

systematische Veränderung des Wassergehaltes läßt sich in dieser Zusammenstellung nicht erkennen. Es scheint demnach keine bedeutsame Verschiebung in der Zahl der hydrophilen Gruppen bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett stattzufinden. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen konnte SCHEFER<sup>14</sup> an säuregeschädigten Polyamidfasern deutlich erhöhten Wassergehalt feststellen. Wenn eine solche Zunahme die Folge der Aufspaltung von Wasserstoffbrücken ist, so dürfen die hier diskutierten Ergebnisse als weiteren Beweis für die im vorangegangenen Abschnitt ausgesprochene Vermutung gewertet werden, daß nämlich durch die Photolyse die Dipolbeziehungen benachbarter Ketten keine nennenswerte Beeinflussung erfahren.

### 4. Die Vergilbung, hervorgerufen durch Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett

Die Einwirkung von kurzwelligem Ultraviolett in der Abwesenheit von Sauerstoff führt zu einer starken Vergilbung von Polyamidfasern, die mit fortschreitender Faserschädigung von Hellgelb nach Braun stetig zunimmt. Bei photolytisch geschädigten Polyamidfasern gibt der Vergilbungsgrad also einen groben Hinweis auf das Ausmaß der Faserschädigung. Bei der Vergilbung muß es sich in diesem Zusammenhang um einen rein photolytischen Vorgang handeln, da hiezu weder die Anwesenheit von Sauerstoff noch von Wasser erforderlich ist. Bei der Untersuchung im Mikroskop erkennt man,

daß es vorwiegend der Fasermantel ist, der eine Verfärbung aufweist, und zwar nur auf derjenigen Seite, die bei der Bestrahlung der Ultraviolettquelle zugekehrt war.

### 5. Über das veränderte Verhalten bestrahlter Fasern gegenüber Lösungsmitteln für Polyamide

Der Versuch, durch Viskositätsmessungen genaue Angaben über den Abbau der Kettenmoleküle zu gewinnen, scheiterte an einer außerordentlich großen Streuung innerhalb der einzelnen Meßwerte von Lösungen gleicher Konzentration. An sehr stark geschädigten Proben ließ sich die Ursache dieser Inkonzanz in der Viskosität auffinden: durch längere UV-Bestrahlung werden Polyamidfasern derart verändert, daß sie von *m*-Kresol wie auch von andern Lösungsmitteln für lineare Polyamide nicht mehr vollständig gelöst werden. Dieses Phänomen läßt sich an kurzzeitig bestrahlten Proben von bloßem Auge kaum erkennen, da die ungelösten Faserteile stark quellen und sich dann im Brechungsindex nicht mehr genügend von *m*-Kresol unterscheiden. Bei stark geschädigten Fasern schafft die Vergilbung günstigere Beobachtungsverhältnisse. Ganz besonders schön läßt sich jedoch das veränderte Verhalten von bestrahltem Nylon im Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols erkennen. Die schwache Doppelbrechung der gequollenen ungelösten Reste ermöglicht selbst bei sehr wenig geschädigten Proben die sichere Unterscheidung von unbestrahltem Material.

Die Mikroaufnahmen\* in Abbildung 1 und 2 halten zwei Stadien bei der Einwirkung von *m*-Kresol auf bestrahlte und unbestrahlte Fasern (Nylon 6) fest. In beiden Aufnahmen liegt die Längsachse der bestrahlten Faser (links) und der unbestrahlten (rechts) in Diagonalstellung zu den gekreuzten Nicols. Abbildung 1 wurde 10, Abbildung 2 30 min nach der Zugabe von *m*-Kresol aufgenommen. Bei der ungeschädigten Faser wird beim Eindringen des Lösungsmittels das kristalline Fasergefüge gelockert (Quellung) und bei längerer Einwirkung völlig zerstört (Lösung). Die Eindringgeschwindigkeit des *m*-Kresols ist, wie die beiden Mikroaufnahmen zeigen, nur wenig größer als die Lösungsgeschwindigkeit. Der gequollene und in Auflösung begriffene Teil der Fasersubstanz ist im polarisierten Licht als heller Saum längs der beiden

\* Herrn E. GUT, Photograph an der EMPA St.Gallen, sei für die Mithilfe bei diesen Mikroaufnahmen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Faserränder erkennbar. Analoge Erscheinungen wie an unbestrahltem Nylon treten bei der Einwirkung von *m*-Kresol an der unbestrahlten Seite der photolytisch geschädigten Faser (92 Stunden bestrahlt) auf. Gänzlich verschiedenes Verhalten zeigt dagegen die bestrahlte Seite. Sie wird wohl völlig vom Lösungsmittel durchdrungen; der kristalline Aufbau der Faser zeigt sich jedoch noch nach Tagen durch sehr schwache Doppelbrechung. Nylon 66 verhält sich wie Nylon 6 und zeigt nach Bestrahlung ebenfalls begrenzte Quellbarkeit in *m*-Kresol.

Diese polarisationsmikroskopischen Feststellungen machen die Verunmöglichung von Viskositätsmessungen verständlich. Selbst nach kurzer Bestrahlungsdauer ist eine homogene, molekular-disperse Verteilung des Polyamids im Lösungsmittel nicht mehr zu erwarten.

Auch bei andern linearmakromolekularen Stoffen kennt man Vorgänge, die den Verlust der Löslichkeit und das Auftreten einer begrenzten Quellbarkeit herbeiführen<sup>51</sup>. So geht z. B. benzollöslicher Kautschuk durch Autooxydation in unlöslichen über. Bei der Polymerisation von Styrol ergibt der Zusatz von schon sehr geringen, analytisch kaum nachweisbaren Mengen Divinylbenzol an Stelle des löslichen Polystyrols ein unlös-

liches Mischpolymerisat. Den Verlust der Löslichkeit führt man dabei auf die Bildung von Querbrücken zurück, welche die Molekülketten durch Hauptvalenzbindungen miteinander vernetzen. Man hat dann nicht mehr einen linearmakromolekularen Stoff vor sich, sondern ein Polymerisat, das sich aus dreidimensionalen Makromolekülen aufbaut.

#### 6. Schmelzpunktbestimmungen

Nach den im vorigen Abschnitt erwähnten Beobachtungen erstaunt es nicht mehr, daß die Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett auch das Verschwinden des sonst gut definierten Schmelzpunktes verursacht. In der Nähe des Schmelzpunktes des Ausgangsmaterials (vgl. S. 10) beginnen sich die bestrahlten Fadenstücke einzuringeln und behalten diese Form bei weiterem Erhitzen bei bis zur beginnenden Zersetzung. Im Mikroskop erkennt man, daß das Einringeln der Fadenstücke durch eine Kontraktion der bestrahlten Faserseite verursacht wird, während die unbestrahlte Seite etwas anschmilzt. Ein solches Verhalten beim Erhitzen scheint ebenfalls auf eine Strukturveränderung hinzudeuten, welche die freie Beweglichkeit der Kettenmoleküle in der Gegend der Schmelztemperatur beeinträchtigt oder gar verunmöglicht.

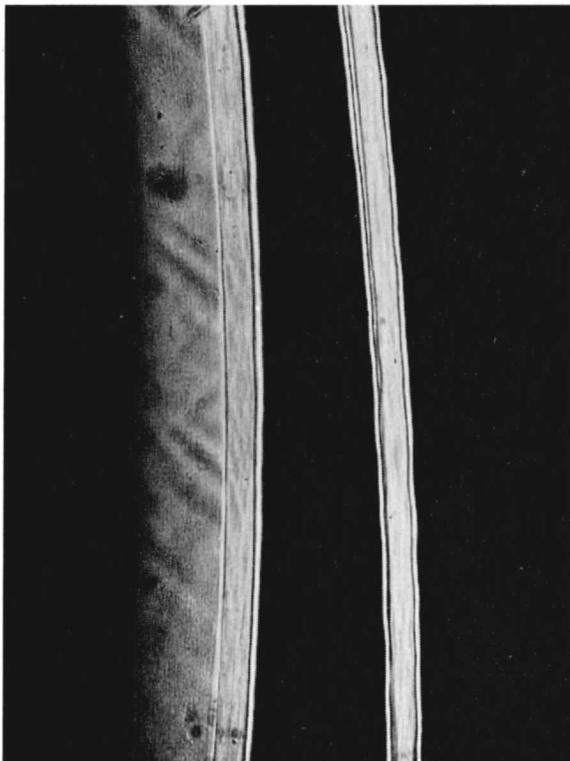


Abb. 1

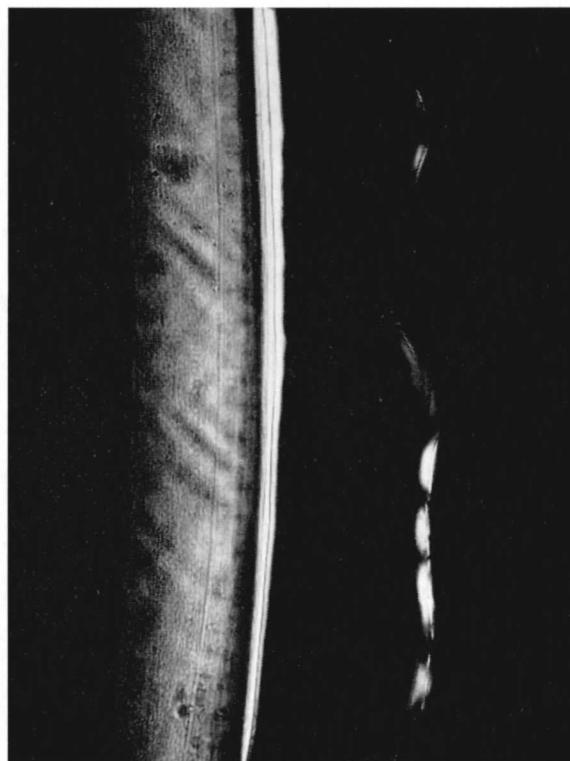


Abb. 2

Ähnliche Feststellungen sind an verzweigten Polyamiden beobachtet worden<sup>52</sup>, welche ebenfalls keinen Schmelzpunkt mehr besitzen. Solche «multilinked» Polyamide werden auch von Lösungsmitteln für lineare Polyamide nicht mehr gelöst, sondern nur gequollen. Diese Analogie erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Querbrückenbildung bei der Bestrahlung von Polyamidfasern.

### 7. Die Veränderung der Zahl freier Endgruppen

Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, daß Veränderungen der mechanischen Fasereigenschaften meistens Symptome sind entweder für eine erfolgte Beeinflussung des zwischenmolekularen Bindungszustandes und/oder für eine erfolgte Verkürzung der Makromoleküle. Die in den vorangehenden Abschnitten geschilderten Beobachtungen ergaben keine Hinweise auf eine durch Lockerung oder Ausschaltung zwischenmolekularer Bindungen verursachte Faserschädigung. Dadurch wird bereits die Vermutung nahegelegt, daß die photolytische Bestrahlung von Polyamidfasern zu einer Spaltung von Hauptvalenzen und damit zu einem Abbau der Molekülketten führt. Der sicherste Nachweis einer derartigen Schädigung wäre die Feststellung eines Rückganges in der Lösungsviskosität mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Viskositätsmessungen lassen sich aber, wie bereits dargelegt, nicht mehr durchführen. Indessen sind Endgruppenbestimmungen nach wie vor möglich. Bei der nur

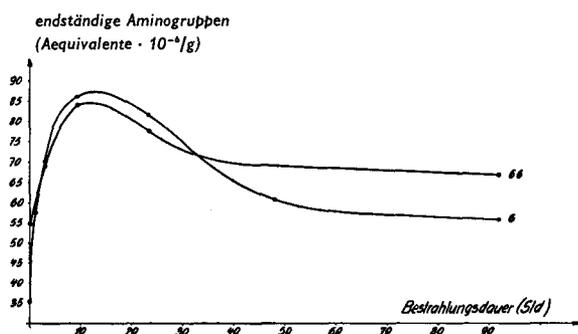


Fig. 13

Veränderung im Gehalt an endständigen Aminogruppen mit zunehmender Bestrahlungsdauer

noch teilweisen Löslichkeit erschien es zwar nicht mehr zum vornherein sicher, ob bei der Titration alle endständigen Amino- bzw. Carboxylgruppen erfaßt werden könnten. Doch die bei Doppelbestimmungen feststellbare Reproduzierbarkeit sowie der völlig normale Verlauf der Leitfähigkeitsänderung (Titrationskurve) bewiesen, daß jeweils

alle betreffenden Endgruppen am Äquivalenzpunkt abgesättigt worden sind.

Besonders überraschend war die Veränderung im Gehalt an endständigen Aminogruppen mit zunehmender Bestrahlungsdauer (vgl. Fig. 13). Die graphische Darstellung zeigt für beide Nyloontypen ein ähnliches Bild: Im ersten Verlauf der Bestrahlung tritt eine starke Zunahme an Aminogruppen auf. Nach Überschreitung eines flachen Maximums findet wieder ein Rückgang statt, der zuerst rasch, dann allmählich langsamer vor sich geht. Dieser Verlauf ist besonders ausgeprägt bei Nylon 6. Weniger bewegt ist die Veränderung im Gehalt an endständigen Carboxylgruppen. Man stellt von Anfang an eine langsam verlaufende Abnahme fest (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14  
Veränderung der Carboxylendgruppenzahl von Nylon 6 durch Bestrahlung

Bestrahlungsdauer (Std.)	0	1	3	9.5	23.5	92
(-COOH) Äquivalente · 10 <sup>-5</sup> /g	5.8	5.7	5.2	4.9	5.0	3.7

Die stark erhöhte Zahl endständiger Aminogruppen in den ersten Bestrahlungsstufen läßt sich nur durch die Aufspaltung von Peptidbindungen erklären. Falls die gespaltenen Peptidbindungen über eine Wasserstoffbrücke mit der benachbarten Kette verbunden waren, hatte die Spaltung auch die Ausschaltung dieser Wasserstoffbindungen zur Folge. Nach der Auffassung von SIPPPEL<sup>53</sup> sind allerdings gerade solche Bindungen, von denen gerichtete zwischenmolekulare Kräfte ausgehen, weniger für die Aufspaltung disponiert als isolierte Bindungen, da Nebenvalenzbeziehungen, z. B. Wasserstoffbrücken, die absorbierte Energie der Lichtquanten weiterzuleiten und zu zerteilen in der Lage sein sollen.

Wäre die Aufspaltung von Peptidbindungen das einzige Ergebnis der Photolyse, so müßte der Zunahme von Aminogruppen eine ebensolche von Carboxylgruppen gegenüberstehen. Dies ist nun aber nicht der Fall. Die Abnahme der Carboxylgruppen wie auch die Existenz eines Maximums bei der Veränderung im Gehalt an Aminogruppen deuten auf einen komplizierteren Reaktionsmechanismus hin, in welchem die Kettenspaltung lediglich einen Primärvorgang darstellt, auf den Sekundär-

vorgänge folgen. Über die Natur der Sekundärvorgänge läßt sich auf Grund der Endgruppenbestimmungen nicht mehr aussagen, als daß sie sowohl die frei werdenden Aminogruppen als auch die Carboxylgruppen umfassen. Die Beobachtungen über das veränderte Verhalten von bestrahltem Polyamid gegenüber Lösungsmitteln berechtigen zudem zur Annahme, daß die auf die Kettenspaltung folgenden Vorgänge wenn nicht ausschließlich, so doch teilweise zur Vernetzung benachbarter Ketten durch Hauptvalenzbindungen führen. Ein Vernetzungsmechanismus mit ähnlichem Verlauf wie bei der «Härtung» von linearen makromolekularen Kohlenwasserstoffen, z. B. von Polyäthylen, durch Gamma- oder Röntgenstrahlung<sup>54</sup>, ist hier nicht wahrscheinlich, da für die dort stattfindende Aufspaltung von C-H-Bindungen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung vernetzender C-C-Querbindungen die dazu erforderliche Energie mit 20 eV angegeben wird<sup>54</sup>. Dieser Betrag entspricht 406 kcal, wogegen die Quecksilberresonanzlinie (253.7 m $\mu$ ) nur über eine molare Quantenenergie von 112 kcal verfügt.

Die Berechnung eines Molekulargewichtes aus der Zahl der freien Endgruppen ist bei dem vorläufig noch nicht abgeklärten Reaktionsverlauf nicht zulässig. Aus der anfänglichen Zunahme von Aminogruppen läßt sich immerhin qualitativ feststellen, daß die Bestrahlung eine Kettenverkürzung herbeiführt.

#### 8. Papierchromatographische Untersuchungen

Zur Ermittlung allfälliger Veränderungen im chemischen Aufbau der Monomeren durch Ultraviolettbestrahlung wurden Nylon-66- und Nylon-6-Proben, die 92 Stunden bestrahlt worden waren, mit Salzsäure hydrolysiert und chromatographiert (vgl. S. 10). Die mit Ninhydrin und Bromthymolblau entwickelten Flecken zeigten die gleichen  $R_F$ -Werte wie das entsprechende Ausgangsmaterial (Tabelle 3, S. 10) und waren von normaler Intensität.

Zur Anreicherung von verändertem, unlöslichem Polyamid wurde ferner eine Probe von Nylon 6, ebenfalls 92 Stunden bestrahlt, während dreier Tage sechsmal mit konzentrierter Ameisensäure versetzt und jeweils vor der Zugabe der nächsten Ameisensäureportion auf einer Glasfilternutsche abfiltriert. Der Rückstand wurde dann je dreimal mit Äthanol und destilliertem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Von den eingewogenen 0.556 g blieb als Trockenrückstand 0.079 g

zurück. 86% der bestrahlten Probe waren also in Lösung gegangen. Der Rückstand wurde in gewohnter Weise hydrolysiert und nach Befreiung von überschüssiger Salzsäure chromatographiert. Nach Entwicklung mit Ninhydrin zeigte sich wieder der Flecken für  $\epsilon$ -Aminocapronsäure ( $R_F$ -Wert 0.619). Neue Flecken waren weder nach Entwicklung mit Bromthymolblau noch mit Ninhydrin zu finden. Auch bei der Betrachtung unter der UV-Analysenlampe konnten keine neuen Flecken festgestellt werden.

Die papierchromatographische Untersuchung führt zu der Erkenntnis, daß das bestrahlte Nylon zur Hauptsache die gleichen Makromoleküle enthält wie vor der Bestrahlung. Für die vermutete Vernetzung ergeben sich aus dem Papierchromatogramm der Hydrolysate keinerlei Hinweise. Dies ist nicht erstaunlich, da nach STAUDINGER<sup>51</sup> die Beeinflussung des Verhaltens linearmakromolekularer Stoffe gegenüber Lösungsmitteln schon durch sehr geringe, analytisch oft nicht faßbare Mengen trifunktioneller Monomere möglich ist.

#### F. DIE EINWIRKUNG VON LANGWELLIGER UV-STRAHLUNG AUF POLYAMIDFASERN

Kurzwelliges Ultraviolett vermag Polyamidfasern schwer zu schädigen. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist dabei nicht erforderlich. Es stellt sich nun die Frage, in welchem Maße und in welcher Weise langwelliges Ultraviolett, das für die schädigende Wirkung des Sonnenlichtes auf Polyamidfasern verantwortlich gemacht wird, photochemisch schädigen kann. Zur Unterscheidung gegenüber den Versuchen mit kurzwelligem Ultraviolett soll in diesem Kapitel nicht mehr von Bestrahlung, sondern von Belichtung die Rede sein. Diese Bezeichnung läßt sich rechtfertigen durch den beträchtlichen Gehalt an sichtbarer Strahlung in der Emission der benützten Quecksilbermitteldruckbrenner (vgl. Tabelle 6, S. 19).

##### 1. Versuchstechnik

Die apparativen Belange sind bereits in Kapitel D eingehend erläutert worden. Das Aufbringen der Monofilfäden auf den Pyrexzylinder (Fig. 6 [8]) erfolgte wiederum unter Verwendung einer Drehbank. Die Temperaturangaben basieren auf Messungen am Kühlwasser. Bei den meisten Versuchen wurde die Durchlaufgeschwindigkeit des Kühlwassers so einreguliert, daß die Temperatur am unteren Ende des Pyrexzylinders 20° tiefer lag als im obersten Teil. Die drei Polyamidtypen Nylon 6,

66 und 610 wurden in 2 cm breiten Streifen mit einer Steigung von 0.25 mm eng nebeneinander gewickelt. Bei einem Temperaturgefälle von 20° über eine Länge von 40 cm beträgt der Temperaturunterschied innerhalb des die drei Versuchsmuster enthaltenden Wicklungsstreifens weniger als 3° C.

Bei den Versuchen mit reinem Sauerstoff wurden die Gummidichtungen stark in Mitleidenschaft gezogen, und ein gasdichter Verschluss des Belichtungsraumes war namentlich bei langer Belichtungsdauer nicht mehr mit Sicherheit gewährleistet. Deshalb wurde das Gas im Belichtungsraum nicht wie bei den Versuchen mit kurzweiligem Ultraviolett durch Zirkulation in Bewegung gehalten, sondern aus einer Druckflasche mit einer Geschwindigkeit von rund 3 l/min ständig erneuert, wobei mit einer engen Kapillare am Gasausgang ein geringer Gasüberdruck erzeugt wurde. Zur Trocknung wurde das Gas durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Spiralwaschflaschen geleitet. Eine dritte Gaswaschflasche enthielt Glaswolle, um allfällige Spuren mitgerissener Säure zurückzuhalten.

Vor der Verwendung wurde das Versuchsmaterial einige Tage über Phosphorpentoxid aufbewahrt (Versuche in Gegenwart von Feuchtigkeit wurden nicht ausgeführt, da nach den Befunden von EGERTON<sup>6</sup> die Feuchtigkeit die photochemische Schädigung von Polyamidfasern nicht beeinflusst). Nach dem Zusammenbau der Belichtungsapparatur wurde mindestens 12 Stunden lang mit dem als Belichtungsatmosphäre vorgesehenen Gas gespült, bevor der Brenner eingeschaltet und durch Regulierung der Stabilisatorspannung unter Kontrolle der Stromstärke am Photoelement auf die richtige Intensität eingestellt wurde. Die elektrischen Brennerdaten lagen bei den Versuchen in der gleichen Größenordnung wie bei der Eicharbeit. Eine Konstanz wurde indessen nicht angestrebt, da für die Reproduzierbarkeit der Versuche, wie bereits ausgeführt, gleichbleibende Strahlungsintensität im Bereich von 360 m $\mu$  entscheidend war. Bei der thermographischen Kontrolle zeigten sich geringe Schwankungen in der Kühlwassertemperatur, herührend von den täglichen Druckveränderungen im Wasserversorgungsnetz. Die Schwankungsspitzen lagen bei 40° innerhalb  $\pm 5^\circ$ , bei 20° innerhalb  $\pm 2^\circ$  C.

## 2. Der Einfluß des Sauerstoffes

Zur Abklärung der Rolle, die der Sauerstoff bei der Belichtung von Polyamidfasern spielt, wurden

Versuche in chemisch reinem Stickstoff (99.999 %ig), technischem Sauerstoff (99.3 %ig) und in trockener Luft durchgeführt. Die Belichtungsdauer betrug 96 Stunden, und die Temperatur lag bei 40°.

Bei der Prüfung am SCHOPPER-Apparat ergaben sich für die belichteten Proben die in Fig. 14 dargestellten mittleren Kraft-Dehnungs-Diagramme. Tabelle 15 enthält die relativen Werte für mittlere Zerreißfestigkeit, Bruchdehnung und Zerreißarbeit.

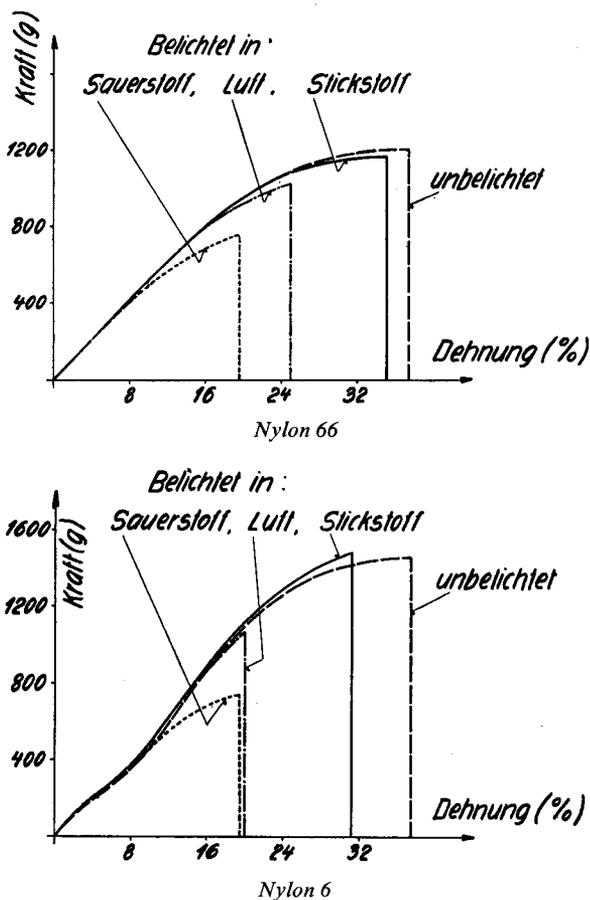


Fig. 14

Der Einfluß des Sauerstoffes auf die Veränderung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes durch Belichtung (96 Std., 40° C)

Für Nylon 610 wurde kein Kraft-Dehnungs-Diagramm wiedergegeben, da für diese Versuche Umstände halber zwei verschiedene Fabrikationspartien benützt werden mußten, die sich in den physikalischen Eigenschaften etwas voneinander unterscheiden, und so nur ein Vergleich der relativen Werte sinnvoll ist.

Die in Fig. 14 und Tabelle 15 festgehaltenen Resultate zeigen folgendes:

a) In der Abwesenheit von Sauerstoff findet nur eine geringe Faserschädigung statt. Die Kraft-Dehnungs-Diagramme der in Stickstoff belichteten

Fasern weisen keine ausgeprägten Veränderungen gegenüber denjenigen der unbelichteten Fasern auf.

b) Die Belichtung in trockener Luft führt zu einem deutlichen Rückgang aller Bestimmungsgrößen des Kraft-Dehnungs-Diagrammes. Das Ausmaß der Faserschädigung ist für alle drei Polyamidtypen ähnlich; jedenfalls sind die Unterschiede nicht genügend groß, um deutlich verschiedene Lichtempfindlichkeiten erkennen zu lassen.

Tabelle 15

Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Nylon durch Belichtung in Stickstoff, Luft und Sauerstoff (96 Std., 40° C)

Belichtungsatmosphäre	ZerreiBfestigkeit (% der Ausgangswerte)			Bruchdehnung (% der Ausgangswerte)			ZerreiBarbeit (% der Ausgangswerte)		
	6	66	610	6	66	610	6	66	610
Stickstoff .	100	100	97	84	95	95	77	91	90
Luft . . . . .	73	79	79	54	68	61	32	49	43
Sauerstoff .	51	63	52	54	54	43	25	28	22

c) Bei der Belichtung in reinem Sauerstoff tritt gegenüber Luft eine noch höhere Schädigung auf. Wiederum liegt die Veränderung der mechanischen Fasereigenschaften bei allen drei Polyamidtypen im gleichen Rahmen.

Die Kraft-Dehnungs-Diagramme der in Sauerstoff belichteten Fasern weisen ähnlich wie nach der Belichtung in Luft, jedoch noch viel ausgeprägter charakteristische Veränderungen auf: Bei zunehmender Dehnung biegt die Kraft-Dehnungs-Kurve etwas nach unten ab, d. h. es sind zur Erzeugung einer bestimmten Verdehnung geringere Belastungen notwendig als beim unbelichteten Material.

Die geringe Faserschädigung bei Sauerstoffabwesenheit und der starke Rückgang der mechanischen Eigenschaften bei Belichtung in Luft und besonders in Sauerstoff charakterisieren den photochemischen Abbau von Polyamiden durch Belichtung eindeutig als photooxydativen Vorgang. Als Hypothese für den Mechanismus der Oxydation kommt die Theorie von EGERTON<sup>6</sup> in Betracht, wonach bei der Belichtung die von den Fasern absorbierte Energie zur Aktivierung von Sauerstoff im Sinne einer Fluoreszenztilgung verfügbar ist. Die unter der UV-Analysenlampe feststellbare bläuliche Fluoreszenz von Polyamiden widerspricht jedenfalls dieser Vorstellung nicht.

Bei der Belichtung in Stickstoff findet eine geringe Faserschädigung statt, die wahrscheinlich vom

Strahlungsanteil im Bereich von 300 m $\mu$  herrührt (vgl. Tabelle 6, S. 19). Dieser Einfluß kommt jedoch nur schwach zur Geltung, d. h. rein photolytische Vorgänge werden in der benützten Belichtungsapparatur weitgehend unterdrückt, was die Zweckmäßigkeit des Pyrexglasfilters (Fig. 6 [8], S. 17) bestätigt.

Zwischen der Belichtung in Luft und Sauerstoff bestehen nur quantitative Unterschiede. Bei der Verwendung von Sauerstoff kommt man rascher zu starker Faserschädigung und erhält dadurch kürzere Belichtungszeiten. Von dieser Möglichkeit wurde bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen ausschließlich Gebrauch gemacht.

### 3. Belichtungs- und Bewitterungsversuche am Tageslicht

Es mag interessieren, in welchem Maße das Versuchsmaterial durch die Einwirkung von natürlichem Licht und von Witterungseinflüssen geschädigt wird. Eine Gegenüberstellung der Resultate von Versuchen mit natürlichem und künstlichem Licht vermittelt eine Vorstellung über die Wirksamkeit der hier verwendeten Quecksilberdampflampen und illustriert die Vorteile der künstlichen Belichtungsart für rasche und reproduzierbare Prüfungen der Lichtempfindlichkeit von Fasern.

Bei der Belichtung und Bewitterung der Monofilfäden wurde die von SCHÄPPI beschriebene Arbeitstechnik<sup>55</sup> angewendet. Die Fäden wurden auf Holzrahmen aufgespannt und unter einer Neigung von 45° genau gegen Süden aufgestellt. Der Abstand zwischen den einzelnen Fäden betrug 2 mm. Es wurden Belichtungskästen nach SOMMER<sup>56</sup> benützt mit Abdeckung aus gewöhnlichem Fensterglas. Die Bewitterungsversuche erfolgten direkt neben den Belichtungskästen. Die während der Expositionsdauer (21. 8. bis 20. 10. 1953) auffallende Lichtmenge erreichte am Blaumaßstab die Stufe 6-7.

Das Ausmaß der durch die Belichtung bzw. Bewitterung hervorgerufenen Faserschädigung geht aus Tabelle 16 hervor, wo auch die Vergleichswerte von künstlichen Belichtungen aufgeführt sind. Die Ergebnisse zeigen, daß eine viertägige künstliche Belichtung bei 20° ungefähr die gleiche Veränderung der mechanischen Eigenschaften verursacht wie eine Bewitterung von zwei Monaten. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Bewitterung nicht im Hochsommer durchgeführt wurde. Der Vergleich zwischen Belichtungs- und Bewitterungs-

versuch läßt eine gewisse Schutzwirkung der Glasabdeckung erkennen. Da nach EGERTON<sup>6</sup> die Luftfeuchtigkeit beim photochemischen Abbau von Polyamidfasern keine Rolle spielt, dürfte der Unterschied zwischen Belichtung und Bewetterung im wesentlichen auf der durch die Absorptionseigenschaften des Glases hervorgerufenen Intensitätserniedrigung des Lichtes, namentlich von kurzer Wellenlänge, beruhen. Die im Belichtungsapparat festgestellte Temperaturabhängigkeit des photochemischen Abbaus von Polyamidfasern überrascht nicht, da bereits die in Abschnitt 2 beobachtete Sauerstoffabhängigkeit eine Verkoppelung von photolytischen und chemischen Vorgängen erkennen ließ.

#### 4. Die Veränderung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes mit zunehmender Belichtungsdauer

Tabelle 17 zeigt die Abnahme von Zerreißfestigkeit, Bruchdehnung und Zerreißarbeit von Nylon 6, 66 und 610 mit zunehmender Belichtungsdauer bei Belichtung in Sauerstoff bei 20° und 40° C. Die Veränderung der wichtigsten Größe, die das Kraft-Dehnungs-Diagramm liefert, der Zerreißarbeit, ist außerdem in Fig. 15 graphisch dargestellt. Dagegen wurde auf die Wiedergabe aller mittleren Kraft-Dehnungs-Diagramme verzichtet, da eine solche Darstellung gegenüber Fig. 14 keine neuen Aspekte

Tabelle 16  
Vergleich zwischen künstlicher und natürlicher Belichtung bzw. Bewetterung von Nylon 6, 66 und 610

Belichtungsart	Zerreißfestigkeit (% der Ausgangswerte)			Bruchdehnung (% der Ausgangswerte)		
	6	66	610	6	66	610
Natürliche Belichtung (2 Monate) . . . . .	—	98	—	—	84	—
Natürliche Bewetterung (2 Monate) . . . . .	92	94	96	77	82	87
Künstliche Belichtung in Luft bei 40° (96 Std.)	73	79	79	54	68	61
Künstliche Belichtung in Luft bei 20° (96 Std.)	93	91	91	80	80	80

zeigen würde. Die Kraft-Dehnungs-Diagramme weisen wieder die in Abschnitt 2 dieses Kapitels erwähnte Besonderheit auf: Das Abweichen der Kraft-Dehnungs-Kurve kurz vor deren oberem Endpunkt. Dieses Merkmal unterscheidet als einziges die Dia-

gramme photooxydativ geschädigter Polyamidfasern von denjenigen photolytisch abgebauter Fasern. Auf Grund der in Tabelle 17 zusammengestellten Ergebnisse kommt man erneut zum Schluß, daß sich die drei untersuchten Polyamidtypen in ihrer Lichtempfindlichkeit nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

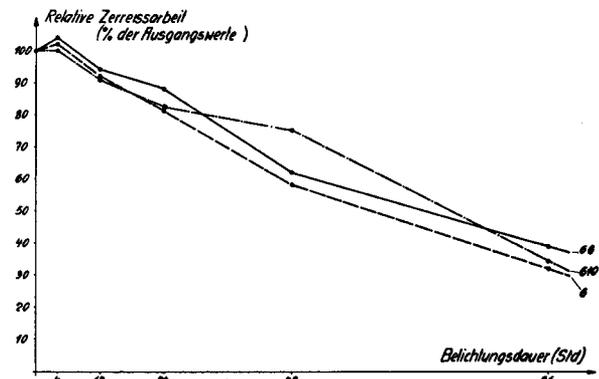


Fig. 15 a  
Die Veränderung der Zerreißarbeit beim Belichten in Sauerstoff bei 20° C

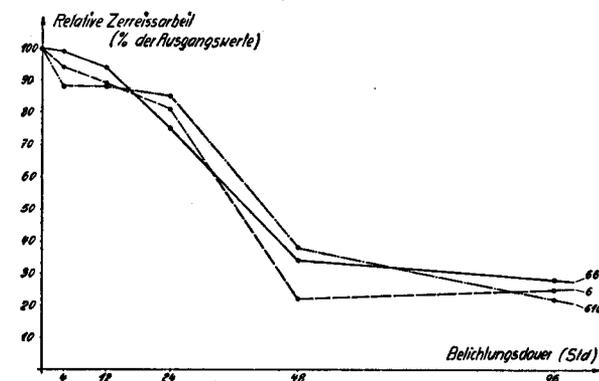


Fig. 15 b  
Die Veränderung der Zerreißarbeit beim Belichten in Sauerstoff bei 40° C

Die ausgesprochene Temperaturabhängigkeit der Photooxydation erfährt durch diese Versuchsreihe eine weitere Bestätigung. Damit steht also fest, daß nicht die Lichtabsorption für den Verlauf der photooxydativen Veränderungen geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern daß diese Vorgänge von rein chemischen und damit temperaturabhängigen Reaktionsmechanismen gesteuert werden. In den bisher bekannt gewordenen Arbeiten ist die Temperaturabhängigkeit der photooxydativen Schädigung von Polyamidfasern noch nicht untersucht worden. Die in diesen Versuchen gemachten Feststellungen zeigen nun deutlich, daß Versuchsarrangierungen nur

dann als reproduzierbar gelten können, wenn konstante Temperaturverhältnisse eingehalten werden.

Tabelle 17

Bel. dauer (Std.)	t (°C)	Relative Zerreißfestigkeit (%)			Relative Bruchdehnung (%)			Relative Zerreißarbeit (%)		
		6	66	610	6	66	610	6	66	610
4	20	103	100	101	103	103	97	104	104	100
	40	97	98	97	100	100	92	94	99	88
12	20	102	98	97	92	97	95	52	94	91
	40	95	97	96	97	97	92	89	94	88
24	20	96	96	95	92	95	89	81	88	82
	40	94	95	94	89	86	87	81	75	85
48	20	88	90	89	76	76	87	58	62	75
	40	55	70	70	46	57	55	22	34	38
96	20	70	78	72	57	59	63	32	39	41
	40	51	63	52	54	54	43	25	28	22

### 5. Die Vergilbung von photooxydativ geschädigten Fasern

Nach Belichtung in Luft oder Sauerstoff zeigte keines der Muster auch nur die geringste Vergilbung. Im Gegenteil, die belichteten Fasern besaßen gegenüber den unbelichteten ein etwas reineres Weiß, was auf eine durch die Belichtung hervorgerufene Bleichung hindeutet. Nach mehrwöchiger Lagerung im Dunkeln bei 20° C und 65 % r. F. konnte an einer Probe, die 200 Stunden belichtet worden war, ein deutlicher Gelbton festgestellt werden. Diese Beobachtung veranlaßte eine Prüfung der belichteten Fasern auf ihr Verhalten bei höherer Temperatur. Dabei zeigte es sich, daß schon kurzes Erwärmen die Erzeugung einer je nach der Belichtungsdauer mehr oder weniger starken Vergilbung bewirkt. Als Nachweis der Vergilbungstendenz genügt eine trockene Wärmebehandlung von zwei Stunden bei 100°. Unbelichtete Fasern werden dabei nicht verfärbt. Bei den belichteten Proben treten Veränderungen von Hellgelb bis Braun auf. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Vergilbung nicht wie bei den photolytisch geschädigten Fasern ausgesprochen einseitig vorliegt. Möglicherweise hängt dieser Unterschied mit der größeren Tiefenwirkung der langwelligen Ultraviolettstrahlung zusammen.

Die in Tabelle 18 zusammengestellten Prfresultate geben eine Antwort auf die Frage, ob mit der Entwicklung der Vergilbung durch nachträgliche Wärmebehandlung auch eine nochmalige Ver-

Änderung der mechanischen Eigenschaften verbunden sei.

Die nach der Belichtung vorgenommene Wärmebehandlung verursacht keine weitere Erniedrigung der Bruchdehnung, hingegen findet eine Abnahme der Zerreißfestigkeit statt, die besonders bei Nylon 66 ausgeprägt ist.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Durch die photooxydative Schädigung werden die Fasern latent vergilbt, d. h. die Verfärbung ist nicht unmittelbar nach beendeter Belichtung feststellbar, sondern tritt erst nach längerer Lagerung oder nach

Tabelle 18

	Zerreißfestigkeit (g)		Bruchdehnung (%)	
	6	66	6	66
200 Std. in O <sub>2</sub> bei 40° belichtet und 3 Tage klimatisiert	759 ± 7	814 ± 5	19.9 ± 0.1	20.1 ± 0.2
Gleiche Probe 2 Std. bei 100° gehalten	731 ± 4	745 ± 3	20.0 ± 0.2	20.0 ± 0.3

kurzem Erhitzen auf. Durch eine Wärmebehandlung, welche die Vergilbung sichtbar macht, erleidet die Zerreißfestigkeit eine nachträgliche geringe Erniedrigung.

### 6. Das Verhalten von belichteten Fasern gegenüber Lösungsmitteln für Polyamide

Bei der Untersuchung belichteter Fasern im Polarisationsmikroskop auf ihr Verhalten gegenüber *m*-Kresol findet man erst bei stark geschädigten Proben Anzeichen von reduzierter Löslichkeit, jedoch lange nicht so gut erkennbar wie bei photolytisch abgebauten Polyamiden. Die begrenzte Quellbarkeit von einzelnen Partikel läßt sich auch beobachten, wenn man Lösungen von belichteten Polyamidfasern, die ein durchaus homogenes Aussehen besitzen, in dünner Schicht über eine Glaskante abfließen läßt. Ferner deuten Versuche von Viskositätsmessungen mit den bei der Charakterisierung des Versuchsmaterials als günstig befundenen Konzentrationen darauf hin, daß die belichteten Fasern nicht molekular-dispers gelöst werden: Selbst bei nicht sehr lange belichteten Proben streuen die Ausflußzeiten der gleichen Lösung in abnormalem Ausmaße und verunmg-

lichen die exakte Bestimmung der relativen Viskosität.

Da sich die begrenzte Quellbarkeit von photooxydativ geschädigten Polyamidfasern viel schwerer als bei photolytisch abgebauten Proben nachweisen läßt, gelangt man zur Auffassung, daß bei der Photooxydation Reaktionen, welche die unbegrenzte Quellbarkeit von Polyamiden aufheben, von den geringen Anteilen kurzweiliger Ultraviolett-Strahlung im Bereich von 300 m $\mu$  ausgelöst werden.

### 7. Endgruppenbestimmungen

Die Resultate von Endgruppenbestimmungen an Nylon 6 und Nylon 66 gehen aus Fig. 16 und Tabelle 19 hervor.

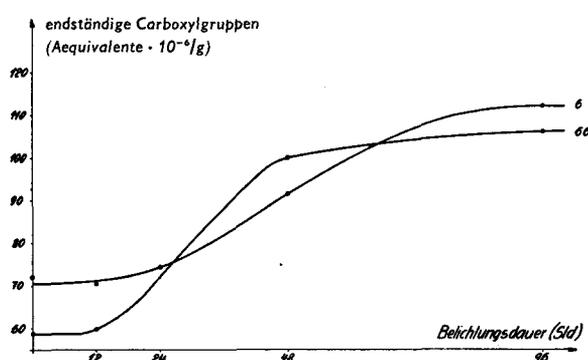


Fig. 16

Die Veränderung im Gehalt an endständigen Carboxylgruppen mit zunehmender Belichtungsdauer

Im Gegensatz zur Photolyse nehmen bei der Photooxydation die endständigen Carboxylgruppen sowohl bei Nylon 6 als auch bei Nylon 66 zu. Diese Zunahme wird mit zunehmender Belichtungsdauer rascher, durchläuft einen Wendepunkt und verlangsamt sich dann wieder. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieser Verlauf bei Nylon 66. Der Gehalt an endständigen Aminogruppen (Tabelle 19) sinkt bei Nylon 66 nach kurzer Belichtungszeit rasch ab und bleibt dann auf konstanter Höhe. Bei Nylon 6 dagegen erfolgt die Abnahme erst nach Überschreitung eines Maximums in ähnlicher Weise, wie sie bei der Photolyse festgestellt werden konnte (vgl. Fig. 13, S. 26).

Wie bei der Photolyse erscheint auch bei der Photooxydation die Veränderung in der Zahl der freien Amino- und Carboxylgruppen nicht einfach als Ausdruck eines Kettenabbaus unter Aufspaltung der Peptidbindungen; die Zahl der endständigen Amino- und Carboxylgruppen müßte sonst eine gleich verlaufende Zunahme zeigen. Der Erhöhung

der Carboxylgruppenzahl, die an sich auf eine Kettenspaltung hinweist, steht die Abnahme der Aminogruppen gegenüber. Daraus könnte man schließen, daß bei der Spaltung von Peptidbindungen wohl neue Carboxylgruppen entstehen, die

Tabelle 19  
Gehalt an endständigen Aminogruppen  
(Äquiv. · 10<sup>-5</sup>/g Polyamid)

	0	4	12	24	48	96 Std. belichtet
Nylon 6 . . . .	4.49	5.75	7.80	7.60	7.10	6.20
Nylon 66 . . .	6.20	4.89	4.75	4.86	4.78	4.87

Aminogruppen jedoch durch Oxydationsvorgänge zerstört werden. Eine solche Annahme erhält durch die im nächsten Abschnitt beschriebenen Oxydationsversuche eine gewisse Bestätigung. Die Berechnung von Molekulargewichten auf Grund der Zunahme der Carboxylgruppen scheint zu gewagt, da ja damit gerechnet werden muß, daß die bei der Photolyse stattfindenden Reaktionen, die zu einer Verminderung der Carboxylgruppen führen, mindestens in geringem Maße auch hier mitspielen.

### 8. Oxydationsversuche

Ergänzende Untersuchungen ergaben, daß die bei der Wärmealterung von Polyamidfasern eintretende Schädigung an die Anwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit gebunden ist. So verliert beispielsweise Nylon 66 vollständig die für Faserbildung grundlegenden Eigenschaften, wenn es in sauerstoffgesättigtem Wasser acht Tage bei 70° C gehalten wird. Dagegen läßt sich keine deutliche Schädigung feststellen, wenn der gleiche Versuch in sauerstofffreiem Wasser, in trockenem Sauerstoff oder in Stickstoff durchgeführt wird.

Die Versuche wurden in mit eingeschlifenen Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben vorgenommen. Zur Alterung in trockenem Sauerstoff oder Stickstoff wurde der Boden des Kolbens mit Phosphorpentoxid bedeckt und die Faserproben auf darüber geschichtete Raschigringe gelegt. Bevor der verschlossene Erlenmeyerkolben in den Wärmeschrank gestellt wurde, spülte man den Kolben während einiger Zeit mit dem betreffenden Gas. Zur Einwirkung von Wasser wurden die Proben direkt in destilliertes Wasser gelegt, das im einen Falle ausgekocht war und eine Stickstoffatmosphäre über sich hatte und im andern Falle durch län-

geres Durchleiten von Sauerstoff sauerstoffgesättigt war.

Eine in sauerstoffgesättigtem Wasser bei 70° während acht Tagen gealterte Probe von Nylon 66 war spröde und brüchig und eignete sich nicht mehr zur Prüfung auf dem SCHOPPER-Apparat. Endgruppenbestimmungen ergaben die folgenden Werte:

<i>ungealtert</i>	Aminogruppen:	$5.88 \cdot 10^{-5}$ Äqu./g
	Carboxylgruppen:	$6.20 \cdot 10^{-5}$ Äqu./g
<i>gealtert</i>	Aminogruppen:	$4.61 \cdot 10^{-5}$ Äqu./g
	Carboxylgruppen:	$18.45 \cdot 10^{-5}$ Äqu./g

Diese Resultate zeigen einen starken Abbau der Moleküle an, welcher sich jedoch nur in der Vermehrung der freien Carboxylgruppen äußert. Die Zahl der Aminogruppen nimmt nicht zu, sondern sogar etwas ab. Es ist anzunehmen, daß die bei der Spaltung von Peptidbindungen freigewordenen Aminogruppen durch Oxydationsvorgänge zerstört worden sind.

#### G. LICHTSCHUTZMITTEL

Bei der hohen Lichtempfindlichkeit der bisher für Textilien verwendeten Polyamidfasern kommt der systematischen Entwicklung von Lichtschutzmitteln große Bedeutung zu. Es handelt sich dabei darum, nach Behandlungsmethoden zu suchen, die geeignet sind, die nachteiligen Veränderungen der Faser unter der Einwirkung des Lichtes zu hemmen, um die spezifischen Vorzüge der Polyamide für eine möglichst lange Verwendungsdauer sicherzustellen.

Der Ablauf der photochemischen Faserschädigung ist bereits weiter oben in zwei Phasen zerlegt worden, einerseits in die Absorption von Lichtquanten entweder durch die Fasersubstanz oder durch in ihr enthaltene Sensibilisatoren und andererseits in die sich daran anschließenden photochemischen bzw. chemischen Sekundärvorgänge, welche durch die Lichtabsorption in Gang gesetzt werden und die eigentliche Schädigung herbeiführen.

Grundsätzlich kann die Wirksamkeit eines Lichtschutzes entweder auf einer günstigen Veränderung der Absorptionsverhältnisse in der Faser oder aber auf einer Einwirkung auf die Sekundärvorgänge beruhen.

Für die Veränderung der Absorptionsverhältnisse bzw. für die Ausschaltung der photochemisch wirksamen Strahlen sind verschiedene Möglichkeiten bekannt. So lassen sich durch Schaffung eines Fasermantels mit Filterwirkung die inneren Faserpartien vor schädlicher Strahlenwirkung schützen. Bei groben Titern übernimmt die periphere Fasersubstanz selbst die Funktion eines Mantelfilters, da die Eindringtiefe des Lichtes entsprechend den Absorptionsverhältnissen begrenzt ist. So wird z. B. in diesem Zusammenhang eine Erklärung

gegeben für die Gebrauchstüchtigkeit von Polyamidbergeisen<sup>57</sup>.

Ebenso wird die lichtschützende Wirkung von Kunstharzausrüstungen mindestens zum Teil auf eine periphere Filterwirkung zurückzuführen sein. Die Ausschaltung von schädigenden kurzwelligen Strahlen ist auch denkbar durch Einsatz von Fluoreszenzstoffen, welche als Wellenlängen-Transformatoren wirken. SCHÄPPI<sup>55</sup> hat Versuche mit mattierter Viskosekunstseide und optischen Bleichmitteln durchgeführt. Er konnte jedoch keinerlei Schutzwirkung feststellen. Es ist in diesem Zusammenhang auch zu bedenken, daß gerade bei vielen Fluoreszenzfarbstoffen das Phänomen der Fluoreszenztüglung durch Sauerstoff bekannt ist. Der Sauerstoff wird dabei in erhöhtem Maße zu Oxydationen befähigt (photosensibilisierte Oxydation)<sup>58</sup>.

Für eine günstige Beeinflussung der Sekundärvorgänge sind ebenfalls Beispiele bekannt. SCHÄPPI<sup>55</sup> erklärt die Schutzwirkung von zweiwertigem Mangan auf Cellulosefasern durch eine Oxydation des Mangans unter Mitwirkung von Licht, Luftsauerstoff und Wasser, wodurch die Oxydation der Cellulose zurückgedrängt wird. Das Mangan wirkt hier als Sauerstoffakzeptor. ROBL<sup>59</sup> führt die Schutzwirkung der Chromsalze auf ihre peroxydzerstörende Wirkung zurück. Andererseits vermögen viele Substanzen die photochemischen Sekundärvorgänge, besonders solche photooxydativer Natur, zu beschleunigen. Als Oxydationskatalysatoren kennt man Schwermetallspuren, Titandioxyd, Wasser (bei Cellulose) sowie zahlreiche Farbstoffe.

Die photochemischen Sekundärvorgänge lassen sich hemmen oder aufhalten durch eine Desensibilisierung der lichtempfindlichen Stellen im Makromolekül. So gelangte CALLOW<sup>60</sup> zur Auffassung, daß durch die Einlagerung von Harnstoff-Formaldehydharzen in Jute die reaktionsfähigen Gruppen des Lignins blockiert und damit gegen Lichteinwirkung unempfindlicher werden. Als Parallele dazu erwähnt der gleiche Autor eine von ähnlicher Wirkung begleitete Blockierung des Lignins durch Methylierung mittels Diazomethan. Eine Desensibilisierung liegt nach SIPPEL<sup>53</sup> wie bereits erwähnt (S. 26) bei demjenigen Anteil der lichtempfindlichen Bindungen vor, der sich im kristallinen Faserbereich befindet; die absorbierte Energie soll dann über die zahlreichen Wasserstoffbrücken abgeleitet und zerteilt werden können. Nach dieser Vorstellung wird sich die photochemische Schädigung also vor allem im amorphen Teil der Faser abspielen.

#### 1. Lichtschutzmittel für Polyamidfasern

Bisher haben in erster Linie empirische Versuche zur Schaffung von Lichtschutzmitteln geführt, vor allem wohl deshalb, weil man über die eigentlichen Vorgänge der photochemischen Faserschädigung keine genauen Vorstellungen besitzt. Vorschläge für Lichtschutzmittel finden sich hauptsächlich in der Patentliteratur.

Eine Verbesserung der Lichtbeständigkeit von linearen Polyamiden erreicht man nach einem Patent der Société Rhodiacéta<sup>61</sup> durch Behandlung mit Mangansalzen. Allfällige Verfärbungen durch überschüssiges Mangan lassen sich dabei durch geringe Zugabe eines Reduktionsmittels vermeiden. Einen wirksamen Lichtschutz stellen dreiwertige Chromsalze dar<sup>62</sup>. Die schützende Wirkung gewisser schwarzer Farbstoffe (Blauholz, Multaminschwarz B) erklärt man ebenfalls durch die Anwesenheit von Chromverbindungen<sup>63</sup>. Organische Substanzen, die auf Polyamidfasern schützend wirken, sind N,N'-polymethylen-bis-o-oxybenzamid<sup>64</sup>, Formaldehyd und Formaldehydharze<sup>3, 65</sup>. In welcher Weise alle diese Lichtschutzmittel wirken, geht aus den zitierten Quellen nicht hervor.

## 2. Eigene Versuche

Es wurde die Wirksamkeit von Chrom und Mangan als Lichtschutzmittel untersucht, und zwar wurden die Vorschriften des F. P. 993632 bzw. F. P. 955259 befolgt. Die in den beiden Patenten vorgeschlagenen Methoden stellen einfache und relativ billige Nachbehandlungen der gesponnenen Faser in beliebiger Verarbeitungsform dar und ergeben keine nachteiligen Veränderungen der Faser-eigenschaften.

Behandelte und unbehandelte Proben wurden auf ihr Verhalten gegenüber der Einwirkung von langwelligem Ultraviolett in Anwesenheit von Luft-sauerstoff untersucht, um das Ausmaß der Schutz-wirkung gegenüber Photooxydation zu ermitteln. Zur näheren Charakterisierung der gewählten Licht-schutzbehandlungen waren ferner Versuche er-forderlich, die den Einfluß auf den Gang der reinen Photolyse sowie der ausschließlichen Oxydation zeigen sollten. Zu diesem Zwecke erfolgten neben der Belichtung mit langwelligem Ultraviolett eine Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett unter Ausschluß von Sauerstoff sowie ein Oxydationsver-such mit sauerstoffgesättigtem Wasser bei erhöhter Temperatur. Auf Grund aller bei diesen Versuchen erhaltenen Befunde lassen sich Anhaltspunkte ge-winnen darüber, ob die Wirksamkeit der Licht-schutzbehandlung auf einer Veränderung der Ab-sorptionsverhältnisse (Filterschutz), einer hemmen-den Wirkung auf den Gang der sekundär verlaufenden Oxydationsvorgänge (Oxydationsschutz) oder auf einer direkten Schutzwirkung der empfindlichen Bindungen (Desensibilisierung) beruht.

a) *Versuchsmaterial.* Da sich in dieser Versuchs-reihe die Bewertung ausschließlich auf die Ver-änderung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes stützte,

war es möglich, Testmaterial von geringerem Titer, nämlich Nylon 66, Monofil 15 Den., zu verwenden. Dieser Typ findet namentlich in der Strumpfindustrie breite Verwendung. Die Nachbehandlung zur Er-reichung einer erhöhten Lichtbeständigkeit erfolgte gemäß den Angaben der nachstehenden Patent-vorschriften.

F. P. 955259 (Soc. Rhodiacéta): Der Faden wird in 5%ige Manganlactatlösung eingelegt, abgeschleudert und getrocknet.

F. P. 993632 (ICI): Die Fasern werden in ein Bad, bestehend aus 4000 Teilen Wasser, 4 Teilen 90%iger Ameisensäure und 0.05 Teilen Kaliumbichromat ein-gebracht, die Flotte innert 15 min auf 85° C gebracht und das Material während 45 min bei dieser Temperatur umgezogen. Nach Zugabe von 1 Teil Natriumthiosulfat wird während weiterer 20 min bei 80° behandelt, dann gewaschen und getrocknet.

Die Charakterisierung der drei Versuchsmuster: unbehandelt, chromiert und mit Manganlactat im-prägniert, ist in Tabelle 20 zusammengefaßt. Fig. 17 zeigt die mittleren Kraft-Dehnungs-Diagramme. Die Angaben über Fixierung und Verstreckung stammen vom Faserfabrikanten. Zur Ermittlung der Kraft-Dehnungs-Diagramme diente das Fein-faser-Dynamometer von SCHOPPER (Pendeldynamo-meter mit konstanter Abzugsgeschwindigkeit) bei folgender Arbeitsweise: Einspannlänge 20 mm, Vor-

Tabelle 20

Eigenschaft	Unbehandelt	Chromiert	Mangan-haltig
Verstreckung (%) . . . . .	440		
Titer (Denier) . . . . .	15.7	16.2	15.7
Feuchtigkeitsgehalt (%) bei 65% r. F., 20° C . . .	4.3		
Aschengehalt (%) . . . . .	0.31*	0.42	
Zerreiβfestigkeit (g) . . .	94	91	91
Bruchdehnung (%) . . .	38	40	34
Zerreiβarbeit (cmkg/m)	2.6	2.2	2.5
Aussehen . . . . .	farblos matt	leicht grünlich	leicht rosa

\* Nachweis von Titan (Oxydation mit Wasserstoffperoxyd): positiv

belastung 200 mg, Reißzeit 60 s. Bei der hohen Gleichmäßigkeit des Materials (der Ungleichmäßig-keitsprozentatz nach SOMMER in der Zerreiβfestig-keit des Ausgangsmaterials betrug 0.5%) war eine Probenzahl von 10 ausreichend. Die Ermittlung der Kraft-Dehnungs-Diagramme erfolgte wie in Kapitel C beschrieben.

b) *Versuche mit langwelligem Ultraviolett.* Die Prüfung erstreckte sich auf drei Belichtungsstufen: 24, 48 und 96 Stunden bei 20° und 40° C. Während der ganzen Belichtungsdauer wurde der Belichtungsraum mit trockener Luft gespült. Im übrigen bestanden die genau gleichen apparativen Voraussetzungen wie bei den in Kapitel F beschriebenen Versuchen. Eine Verfärbung nach beendeter Belichtung konnte bei keinem der Muster festgestellt werden. Von den Prüfergebnissen sind die Werte für Zerreißfestigkeit, Bruchdehnung und Zerreißarbeit

a) Der Schädigungsverlauf, wie er in der Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme zum Ausdruck kommt, ist bei allen drei Mustern und bei beiden Belichtungstemperaturen ähnlich und stimmt mit den Beobachtungen überein, die bei der Belichtung der groben Titer in Sauerstoff und Luft gemacht wurden.

b) Chromiertes Nylon besitzt in allen Belichtungsstufen eine verbesserte Lichtbeständigkeit, während sich die manganhaltigen Fasern in der Belichtung ungefähr gleich wie die unbehandelten verhalten.

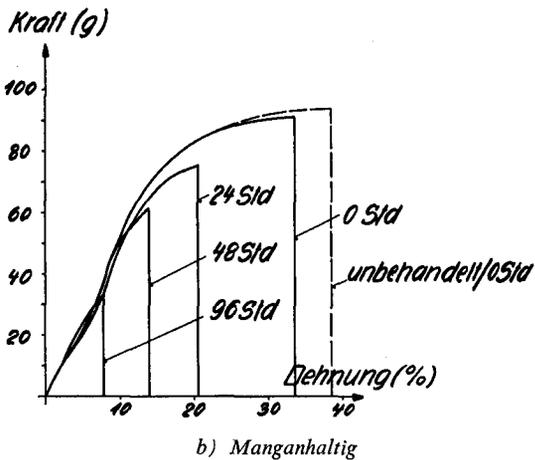
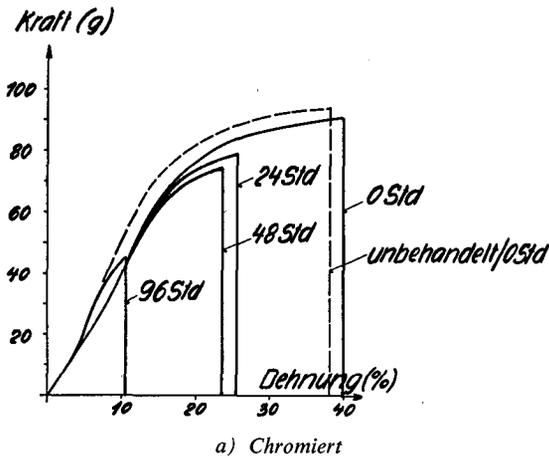


Fig. 17

Die Veränderung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes von lichtstabilisiertem Nylon beim Belichten in trockener Luft bei 40° C

in Tabelle 21 enthalten. Aufschluß über die Veränderung der Kraft-Dehnungs-Diagramme in den verschiedenen Belichtungsstufen bei 40° C gibt Fig. 17. Der Schädigungsverlauf bei 20° zeigt einen durchaus ähnlichen, jedoch geringeren Rückgang der Kraft-Dehnungs-Diagramme.

Auf Grund der gefundenen Prüfergebnisse ergeben sich die folgenden Feststellungen:

Tabelle 21

Bel.-dauer (Std.)	Temp. (°C)	Zerreißfestigkeit (g)			Bruchdehnung (%)			Zerreißarbeit (cmkg/m)		
		U	Cr	Mn	U	Cr	Mn	U	Cr	Mn
0		94	91	91	38	40	34	2.56	2.50	2.16
24	20	83	82	82	27	32	25	1.43	1.75	1.38
	40	76	79	76	21	29	20	0.92	1.22	0.93
48	20	77	80	79	21	26	24	0.94	1.22	1.13
	40	63	74	60	15	23	14	0.46	1.05	0.45
96	20	63	65	60	16	18	15	0.54	0.59	0.58
	40	39	45	34	9	10	8	0.18	0.24	0.13

U = unbehandelt

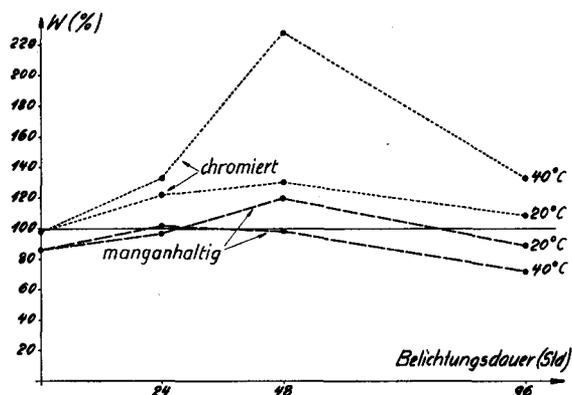
Cr = chromiert

Mn = manganhaltig

Die relative Verbesserung der Lichtbeständigkeit des chromierten gegenüber dem unchromierten Nylon ist nicht in allen Belichtungsstufen gleich groß (vgl. Fig. 18). Bei beiden Belichtungstemperaturen nimmt sie mit zunehmender Belichtungsdauer zuerst zu und dann wieder ab. Ferner äußert sich die Schutzwirkung deutlicher bei höherer Belichtungstemperatur. Aus Fig. 18 ist ferner ersichtlich, daß auch eine Imprägnierung mit Manganlactat die photochemische Schädigung etwas aufzuhalten vermag. Da dieser Effekt sehr gering ist und dazu die Zerreißarbeit des manganhaltigen Musters infolge der Imprägnierung schon vor der Belichtung tiefer liegt als beim unbehandelten Nylon, kommt es zu keiner eigentlichen Schutzwirkung.

Die Darstellung, wie sie in Fig. 18 zur Anwendung gelangte, führt zu einer wichtigen Erkenntnis, die für die Prüfung und Bewertung von Lichtschutzmitteln von allgemeiner Bedeutung ist. Ein Lichtschutzmittel läßt sich auf Grund einer einzigen Belichtungsstufe nicht umfassend charakterisieren. Im ungünstigsten Falle kann sich sogar ein unrichtiges Bild ergeben. Würde man beispielsweise in der vorliegenden Untersuchung nur auf die Prüfergebnisse

der Belichtungsstufe 48 Stunden/20° abstellen, so käme man zwangsläufig zum Schluß, daß sowohl Mangan wie Chrom eine geringe Schutzwirkung von ähnlicher Größenordnung herbeiführen. Die Antwort auf die Frage nach der Wirksamkeit eines Lichtschutzes ist also nur dann korrekt, wenn sie sich auf eine umfassende Prüfung mit einer Mehrzahl von Belichtungsstufen, die zu verschiedenen Schädigungsgraden führen, stützt.



W (%) = Wirksamkeit des Lichtschutzes ausgedrückt durch das Verhältnis der Zerreiẞbarkeit des behandelten zu derjenigen des unbehandelten Musters bei der jeweiligen Belichtungsstufe

Fig. 18  
Wirksamkeit des Lichtschutzes bei zunehmender Belichtungsdauer

Sehr wahrscheinlich stellt die hier erzielte Verbesserung der Lichtbeständigkeit durch Chromierung nicht das Optimum dar, das sich durch eine saure Behandlung mit Bichromat und anschließende Reduktion mit Thiosulfat erreichen läßt. Der Effekt hängt u. a. möglicherweise von der Chromkonzentration auf der Faser ab. Verglichen mit der Chromkonzentration, die für eine Lichtschutzbehandlung für Wolle vorgeschrieben wird<sup>66</sup> (0.7% Chrom, bezogen auf das Gewicht der Wolle), erscheint die nach obiger Vorschrift erzielte Chromaufnahme durch die Polyamidfaser (0.05%, bestimmt durch Überführung des Chromoxyds in der Asche mit Perchlorsäure in Chromsäure und jodometrische Titration) gering. Offenbar will die Vorschrift eine starke Grünfärbung des Fasergutes vermeiden.

b) *Photolytische Schädigung.* Die Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett wurde in der in Fig. 4 (S. 15) dargestellten Apparatur vorgenommen. Die Atmosphäre bestand aus chemisch reinem Stickstoff, die Belichtungsdauer betrug 48 Stunden. Bei allen Mustern verursachte die Bestrahlung eine

deutliche Vergilbung. Die stärkste Verfärbung zeigte das chromierte Muster. Im Mikroskop konnte an allen drei Mustern zwischen gekreuzten Nicols begrenzte Quellbarkeit gegenüber *m*-Kresol festgestellt werden. Die Prüfung der bestrahlten Fasern auf dem Feinfaserdynamometer ergab die in Tabelle 22 zusammengestellten Werte.

Tabelle 22

	U	Cr	Mn
Zerreiẞfestigkeit (g) .....	27	36	26
Bruchdehnung (%) .....	8	10	7
Zerreiẞarbeit (cmkg/m) .....	0.11	0.16	0.11

U = unbehandelt Cr = chromiert Mn = Manganhaltig

Die Prüfergebnisse zeigen, daß auch die photolytische Schädigung durch eine Chromierung gehemmt werden kann. Dagegen ergibt die Imprägnierung mit Manganlactat keine Verbesserung. Interessant ist auch die Feststellung hinsichtlich der Vergilbung. Sie zeigt, daß zwischen Faserschädigung und Vergilbung nur ein loser Zusammenhang besteht.

c) *Oxydative Schädigung.* Wie auf S. 32 gezeigt worden ist, führt die längere Einwirkung von Sauerstoff und Wasser in der Wärme zu einer starken Faserschädigung. Der dabei ablaufende Vorgang ist oxydativer Natur. Unter Benützung der früher beschriebenen Versuchstechnik wurden die drei Versuchsmuster während 92 Stunden der Einwirkung von sauerstoffgesättigtem Wasser bei 70° ausgesetzt. Nach erfolgter Klimatisierung ergab die mechanische Prüfung die in Tabelle 23 enthaltenen Werte.

Tabelle 23

	U	Cr	Mn
Zerreiẞfestigkeit (g) .....	34	56	41
Bruchdehnung (%) .....	8	12	10

U = unbehandelt Cr = chromiert Mn = manganhaltig

Auf die Erstellung eines mittleren Kraft-Dehnungs-Diagrammes wurde verzichtet, da die Streuung innerhalb der einzelnen Muster verhältnismäßig groß war. Doch ergibt sich aus den Werten für Zerreiẞfestigkeit und Bruchdehnung deutlich, daß durch die Einwirkung von Wasser und Sauerstoff in der Wärme das unbehandelte Nylon am

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 Ultraviolett-spektren 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.

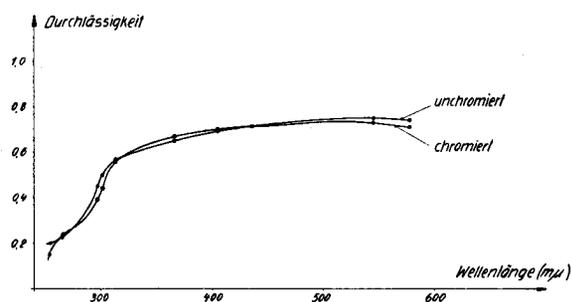


Fig. 19

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-diaminadipat) 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.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J. BOULTON und D. L. C. JACKSON, *J. Soc. Dyers Col.* 59, 21 (1943).
- 2 DU PONT, *Text. Manufact.* 70, 335 (1944).
- 3 A. J. HALL, *Silk & Rayon* 23, 30 (4. 1947).
- 4 K. S. KHANDERIA und B. K. VAIDYA, *J. Sci. Ind. Res.* 6 B, 24 (1947).
- 5 R. W. ASMUSSEN und B. BUCHMANN, *Contrib. Danish Inst. Text. Res.* 5 (1948).
- 6 G. S. EGERTON, *J. Soc. Dyers Col.* 64, 336 (1948). *J. Text. Inst.* 39, T 293 (1948).
- 7 H. REIN, *Melliand* 30, 301 (1949).
- 8 F. SCHLÄPPI, *Text. Rdsch.* 5, 141 (1950).
- 9 R. G. DESSON, H. R. HADFIELD und L. WORD, *Dyer* 105, 831 (1951).
- 10 L. G. RAY, *Text. Res. J.* 22, 144 (1952).
- 11 B. S. COOPER und F. S. HAWKINS, *J. Soc. Dyers Col.* 65, 586 (1949).
- 12 R. BRILL, *J. prakt. Chem.* 161, 49 (1942).
- 13 C. S. FULLER, *Chem. Rev.* 26, 143 (1946).
- 14 W. SCHEFER, *Diss. ETH*, 1954.
- 15 E. A. MIRSKY und L. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 22, 439 (1936).
- 16 L. GLATT und J. W. ELLIS, *J. Chem. Phys.* 16, 551 (1948).
- 17 B. G. ACHHAMMER et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46, 391 (1951).
- 18 H. STAUDINGER, *Org. Kolloidchemie*, Braunschweig 1941, S. 127.
- 19 A. MATTHES, *J. prakt. Chem.* 162, 245 (1943); *Makromol. Chem.* 5, 165 (1950).
- 20 K. HOSHINO und M. WATANABE, *J. Am. Soc.* 73, 4816 (1951).
- 21 K. S. PITZER, *J. Am. Soc.* 70, 2140 (1948).
- 22 L. PAULING und C. NIEMANN, *J. Am. Soc.* 61, 1860 (1939).
- 23 G. LOASBY, *J. Text. Inst.* 34, P 45 (1943).
- 24 H. ZAHN und B. WOLLEMAN, *Melliand* 32, 927 (1951).
- 25 A. KÜNTZEL, *Gerbereichemisches Taschenbuch*, 5. Aufl., Verlag Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1943, S. 48.
- 26 S. DAHL und R. OELER, *JALCA* 46, 317 (1951).
- 27 K. R. GOLDSTEIN, *Melliand* 32, 900 (1951).
- 28 A. MÜLLER, *SVF-Fachorgan* 6, 130 (1951).
- 29 P.-A. KOCH, *Text. Rdsch.* 6, 403 (1951).
- 30 D. D. COFFMANN et al., *J. Polymer Sci.* 2, 306 (1947).
- 31 J. B. SPEAKMAN und A. K. SAVILLE, *J. Text. Inst.* 37, P 271 (1946).
- 32 O. KRATKY (Diskussionsbemerkung), *Koll. Z.* 115, 102 (1949).
- 33 G. V. SCHULZ, *Koll. Z.* 115, 90 (1949).
- 34 H. STAUDINGER, *Melliand* 20, 631 (1939).
- 35 H. STAUDINGER und H. JÖRDER, *J. prakt. Chem.* 160, 176 (1942).
- 36 H. STAUDINGER und H. SCHNELL, *Makromol. Chem.* 1, 44 (1947).
- 37 A. MATTHES, *J. prakt. Chem.* 162, 245 (1943).
- 38 A. MATTHES, *Makromol. Chem.* 5, 165 (1950).
- 39 G. B. TAYLOR, *Am. Chem. Soc.* 69, 635 (1947).
- 40 J. R. SCHAEFGEN und P. J. FLORY, *Am. Chem. Soc.* 70, 2717 (1948).
- 41 K. HOSHINO und M. WATANABE, *Am. Chem. Soc.* 73, 4816 (1951).
- 42 G. V. SCHULZ, *Z. Elektrochem.* 43, 479 (1947).
- 43 J. E. WALTZ und G. B. TAYLOR, *Anal. Chem.* 19, 448 (1947).
- 44 H. SCHNELL, *Makromol. Chem.* 2, 172 (1948).
- 45 G. A. ANSLOW, *J. Opt. Soc. Am.* 31, 118 (1941).
- 46 G. NORDHAMMAR, *Am. Dyest. Rep.* 38, 571 (1949).
- 47 H. F. LAUNER und W. K. WILSON, *Am. Chem. Soc.* 71, 958 (1949).
- 48 A. E. H. MEYER und E. O. SEITZ: *Ultraviolette Strahlen*, Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin 1942, S. 60.
- 49 H. D. EINHORN, *J. Inst. electr. Eng. (London)* 95, (II) 319 (1948).
- 50 H. SOMMER, *Leipziger Monatszeitschrift f. Text. Ind.* 39, 37 (1924).
- 51 H. STAUDINGER, *Organ. Kolloidchemie*, Braunschweig 1941, S. 118.
- 52 J. R. SCHAEFGEN und P. J. FLORY, *Am. Chem. Soc.* 72, 689 (1950).
- 53 A. SIPPEL, *Koll. Z.* 112, 80 (1949).
- 54 Anon., *Ind. Eng. Chem.* 45, 11 A (1953).
- 55 W. SCHÄPPI, *Diss. ETH Zürich*, 1947, S. 14.
- 56 H. SOMMER, *Kleptzigs Textil-Z.* 44, 659 (1941).
- 57 A. SIPPEL, *Textil-Praxis* 7, 220 (1952).
- 58 H. KAUTSKY und A. HIRSCH, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 64, 2677 (1931).  
H. KAUTSKY und H. BRUIJN, *Naturwiss.* 19, 1043 (1931).
- 59 R. ROBL, *Melliand* 26, 34 (1935).
- 60 H. J. CALLOW, *J. Text. Inst.* 41, T 404 (1950).
- 61 *Soc. Rhodiocéta*, F. P. 955 259, + P. 230 680 (1950).
- 62 I. C. I., F. P. 993 632 (B. P. 649 481) (1951).
- 63 O. NEWSOME, *J. Soc. Dyers Col.* 66, 277 (1950).
- 64 DU PONT, B. P. 545 326 (1942).
- 65 Anon., *Silk & Rayon* 18, 16 (2. 1942).
- 66 A. KERTESZ, *Färberztg.* 30, 137 (1919).

## LEBENS LAUF

Als Sohn des Wolfgang Georg Schwemmer, Bürger von Winterthur, und der Dora, geb. Braun, wurde ich am 27. Mai 1927 in Zürich geboren. In Herrliberg am Zürichsee besuchte ich während sechs Jahren die Primarschule. Im Frühjahr 1940 trat ich an das Gymnasium der Kantonsschule Zürich ein und bestand dort im Herbst 1946 die Maturitätsprüfung Typ B. Unmittelbar daran anschließend immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Während meiner Studienzeit absolvierte ich zwei Industriepraktika, das erste in einem schweizerischen Textilveredlungsbetrieb, das zweite in einer Sulfitcellulose- und Papierfabrik in Finnland. Nach dem Diplomabschluß arbeitete ich vom Dezember 1950 bis zum Juni 1951 im Forschungslaboratorium der Firma Raduner & Co. AG, Textilveredlung, Horn (TG). Darauf begann ich ein Praktikum an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C, in St.Gallen, wo ich vom Februar 1952 bis zum Februar 1954 mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt war.