

BAM-BERICHT Nr. 12

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

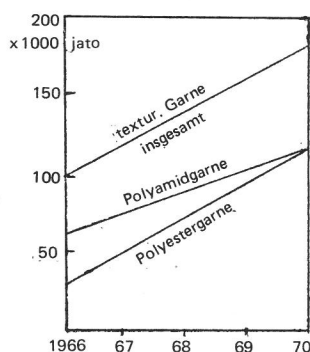
BERLIN

**Über Veränderungen von Nylon - 6 - Fasern
beim Texturieren**

von .Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Kurze Beschreibung des Texturiervorganges	1
1.2 Frühere Arbeiten und deren Ergebnisse	1
1.3 Zusammenfassung der bisher gewonnenen Erkenntnisse und eigene Aufgabenstellung	3
2. Die untersuchten Materialien	5
3. Messung der physikalisch-technischen Kennwerte und des Quellverhaltens	6
3.1 Reißkraft und Dehnung	6
3.2 Restschrumpf	6
3.3 Einkräuselung	7
3.4 Quellungsmessungen	7
3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 3	9
4. Untersuchung der Polyamidgarne auf chemische Veränderungen	10
4.1 Extraktionsversuche	10
4.2 Lösezeitmessungen	11
4.3 Löslichkeit in Salzsäure und Ameisensäure	12
4.4 Pyrolysgaschromatographische Untersuchungen	13
4.5 Massenspektrometrische Untersuchungen	14
4.6 Infrarotspektroskopie	16
4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 4	16
5. Untersuchungen über die Molekülgröße	17
5.1 Viskositätsmessungen	17
5.2 Endgruppenbestimmungen	18
5.2.1 Aminoendgruppen	18
5.2.2 Carboxylendgruppen	18
5.3 Hydrolyse der Polyamide und dünnschichtchromatographische Untersuchung der Hydrolysate	19
5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 5	19
6. Feinstrukturuntersuchungen	21
6.1 Jodsorption	21
6.2 Thermoanalytische Untersuchungen	21
6.3 Röntgenuntersuchungen	22
6.3.1 Weitwinkelaufnahmen	22
6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 6	24
7. Schlußergebnis	25
8. Literaturverzeichnis	28

Der Verbrauch an Synthefasern ist in Westeuropa wie in den U. S. A. im Laufe der letzten Jahre erheblich angewachsen. Dieses Anwachsen wird jedoch noch übertroffen von der Zunahme des Anteils, den die texturierten Garne daran haben. Die Entwicklung in Westeuropa soll das nachfolgende, aus einem Aufsatz von W. Martin (25) entnommene Diagramm veranschaulichen.



Der starke Aufschwung der texturierten Garne ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die zwar pflegeleichten, aber für viele Zwecke zu glatten synthetischen Fasern durch die Texturierung erheblich an Wert gewinnen. Sie werden voluminöser und elastischer und die daraus hergestellten textilen Bedarfsgegenstände sind angenehmer zu tragen. Auf vielen Gebieten können die synthetischen Fasern überhaupt erst nach dem Texturieren eingesetzt werden.

Es ist deshalb sehr wichtig geworden, die Veränderungen genau kennenzulernen, die das Material beim Texturieren erfährt. Diese Kenntnis ist notwendig, um den Texturiervorgang optimal steuern zu können und um Schädigungen zu vermeiden, die das Material unter ungünstigen Texturierungsbedingungen erleiden würde. Sehr leicht können solche Schäden durch ungeeignete Texturierungstemperaturen verursacht werden und es sollte deshalb die Aufgabe dieser Arbeit sein, für die Nylon-6-Faser einige Kenntnisse über die Veränderungen beizutragen, die diese Faser unter Wärmeeinwirkung durchmacht.

1.1 Kurze Beschreibung des Texturiervorganges

Beim Texturieren wird das glatte Nylongarn bis in den thermoplastischen Zustand erwärmt, dann mit Hilfe eines Drallgebers um seine Längsachse verdrillt und anschließend abgekühlt. Dadurch wird die Verformung fixiert, und wenn das Garn in die Ausgangslage zurückgedreht wird, entstehen in den Einzelkapillaren innere asymmetrische Spannungen, so daß sich die Kapillaren nach dem Entspannen kräuseln (39). Das Garn wird bauschig und in mehreren Eigenschaften den Naturfasern ähnlicher.

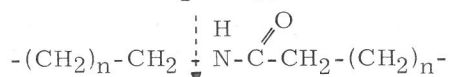
Es ist verständlich, daß die Erwärmung des Garns bei dem beschriebenen Prozeß nicht zu weit gehen darf. Es sollen zwar die nebensvalenten Bindungen kurzzeitig gelockert werden, so daß sie sich umorientieren lassen, jedoch darf die Faserstruktur des Nylons durch das Erwärmen keinesfalls leiden, d. h. es muß eine optimale Texturierungstemperatur ermittelt und dann mit sehr geringen Toleranzen eingehalten werden (7).

1.2 Frühere Arbeiten und deren Ergebnisse

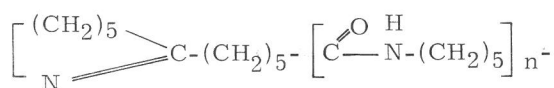
Diejenigen synthetischen Fasern, die keine Texturierung erhalten, werden praktisch alle fixiert. Dabei werden sie auf ähnlich hohe Temperaturen erwärmt wie beim Texturieren. Sie werden jedoch nicht verdrillt, um innere Spannungen in ihnen zu erzeugen, sondern sie werden im Gegenteil dabei möglichst spannungsfrei gemacht. Da auch beim Fixieren durch falsche Temperaturwahl leicht unterschiedliche Materialeigenschaften entstehen können, die bei der Weiterverarbeitung sehr stören, beschäftigten sich mehrere Bearbeiter mit den Veränderungen, die die Polyamide bei diesem Prozeß erfahren, sehr ausführlich z. B. L. Vollrath (37). Es wurden zwar verschiedene Untersuchungsmethoden dabei angewendet, wie z. B. die "Kritische Lösezeit", "Kritische Lösetemperatur", Schnittendenquellung und Mikroquellung, die Ergebnisse wurden jedoch sehr pauschal ausgewertet, so daß sich nur wenige Rückschlüsse auf die tatsächlichen Veränderungen am Polyamidmolekül daraus ziehen ließen.

Mit der Zunahme oder Abnahme der Endgruppengehalte von Nylon-6-Fasern durch Trockenhitzebehandlung befaßte sich W. Fester (4), (5). Jedoch betrachtete er dabei hauptsächlich mit Farbstoffen stabilisierte Fasern im Vergleich zu unstabilisierten. An den unstabilisierten stellte er mit steigender Fixiertemperatur eine deutliche Abnahme an Aminoendgruppen, dagegen nur eine geringe Abnahme an Carboxylendgruppen bei 160°C und bei höheren Temperaturen eine kräftige Zunahme fest. Bei einer parallel dazu durchgeführten Viskositätsmessung, aus der er die Kettengliederzahlen errechnete, nahmen diese vom unfixierten Material zu dem bei 160°C fixierten ganz geringfügig zu. Bei allen höheren Fixiertemperaturen nahm die Kettengliederzahl hingegen stark ab.

Fester zog aus seinen Versuchsergebnissen den Schluß, daß durch das Fixieren bei niederen Temperaturen wie etwa 160°C zunächst Kondensationsreaktionen bewirkt werden, wodurch Amino- und Carboxylendgruppen verbraucht und die Polyamidmoleküle bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand vergrößert werden. Parallel zu der Kondensationsreaktion nahm er jedoch einen Molekülabbau durch Hitzeeinwirkung an, der mit steigender Fixiertemperatur beschleunigt werden sollte, so daß bei hohen Temperaturen der Abbau überwiegt und schließlich allein äußerlich in Erscheinung tritt. Als Ort der Spaltungsreaktion nahm Fester die Bindung zwischen der NH- und der benachbarten CH₂-Gruppe an:



Nach seiner Meinung sollten sich bei dieser Spaltung keine neuen Aminoendgruppen, jedoch zusätzliche Carboxylgruppen bilden. Evtl. könnten sich nach der Theorie von Schlack (30) Amidine bilden:



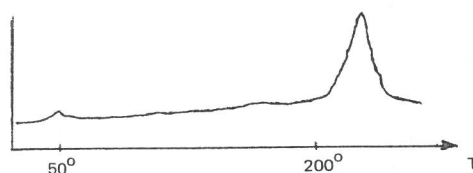
Im Widerspruch zu Festers Überlegungen standen die Ergebnisse seiner Kettengliederzahl-Bestimmungen aus der Viskosität. Der darin gefundene leichte Anstieg bei 160°C Fixiertemperatur gestattet eigentlich keinen Rückschluß auf eine stattgefundene Kondensationsreaktion.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung zu dem hier behandelten Thema führten außerdem E. I. Valko und C. K. Chiklis (36) durch. Sie setzten Nylon-6-Garne 5 Min. bis 17,5 Std. lang Temperaturen zwischen 136°C und 215°C aus und beobachteten dabei Reißfestigkeit, Dehnung, elektrischen Widerstand, Aminoendgruppengehalt, HCl-Sorption und Viskositäts-Molekulargewicht der Fasern nach Lagerung in Luft, in Stickstoff und im Vakuum. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag auf dem Nylon-6,6-Gebiet, jedoch traten zwischen den beiden Nylongarnen in ihrem Verhalten keine grundsätzlichen Unterschiede auf. Valko und

Chiklis stellten u. a. fest, daß das aus der Viskositätsmessung ermittelte Molekulargewicht bei Lagerung in Stickstoff mit steigender Lagerungstemperatur immer stärker zunahm, während es bei Lagerung in Luft in noch stärkerem Maße abnahm. Daraus muß geschlossen werden, daß die von Fester beobachteten Vorgänge vermutlich nur unter Lufteinwirkung in der beschriebenen Weise abliefen. Vor allem scheinen Abbauvorgänge des Luftsauerstoffs zu bedürfen, während unter völligem oder teilweise Luftabschluß auch an anderer Stelle eher Molekülvergrößerungen festgestellt wurden. H. Hofman und A. B. El Shafie Darwish (12) beschrieben z. B. die Untersuchung eines Nylons-6, das zufällig in einem geschlossenen Rohr über lange Zeit auf etwa 260°C erhitzt worden war, dessen Löslichkeit in Ameisensäure stark zurückgegangen und dessen Kohlenstoffgehalt erheblich angestiegen war, während es Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff verloren hatte. Aus einigen Analysendaten schlossen die Verfasser, daß zusätzliche Vernetzungen der Polyamidmoleküle über C-C-Bindungen entstanden waren. Erhitzt man das Nylon-6 in Gegenwart von Sauerstoff auf so hohe Temperaturen, so bleibt das Verhältnis Kohlenstoff zu Stickstoff etwa dasselbe wie im Ausgangsmaterial (23). Der Wasserstoffanteil sinkt auch hierbei ab, der Sauerstoffanteil steigt an.

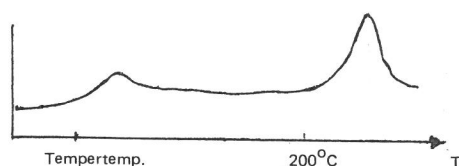
Eine andere Reihe von Arbeiten befaßte sich mit der Thermoanalyse wärmebehandelter Nylon-6-Proben. So untersuchten Arakawa, Nagatoshi und Arai (1) das thermoanalytische Verhalten des Nylons-6 in Abhängigkeit von seinem kristallinen Anteil und in Abhängigkeit von der Temperatur einer vorausgegangenen Warmlagerung. Sie fanden u. a., daß die Schmelztemperatur mit steigender Warmlagerungstemperatur erheblich anstieg und stellten eine Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und der reziproken Kristallitgröße fest.

K. H. Illers und H. Haberkorn (15) bestimmten in ähnlichen Untersuchungen die Glasstemperatur der Polyamide-6, die immer im Bereich um 50°C lag, jedoch etwas von der Vorbehandlung und dem Kristallisationsverhalten des Materials abhing. Meist machte sich die Glasstemperatur nur durch einen schwachen Peak in der DTA-Kurve bemerkbar:



Wurde das Polyamid-6 getempert, d. h. zwischen 100°C und 200°C wärmebehandelt, so trat jeweils etwa 25° über der Tempertemperatur ein weiterer Peak auf, der dem Schmelzpeak vorausging

und mit steigender Temperatur immer näher an diesen heranrückte:



Außerdem stellten die Verfasser eine deutliche Abhängigkeit der Dichte, der Schmelzwärme, der Röntgen-Langperiode und des kristallinen Anteils von der Tempertemperatur fest. Alle genannten Größen stiegen mit der Tempertemperatur mehr oder weniger stark an, die Dichte z. B. zwischen 100°C und 200°C Tempertemperatur von 1,1205 g/cm³ auf 1,1501 g/cm³, die Schmelzwärme von 10,8 cal/g auf 24,8 cal/g und die Langperiode von 69 Å auf 96 Å.

Die von Illers und Haberkorn ermittelten Veränderungen des kristallinen Anteils des Polyamids stimmten gut überein mit den Ergebnissen von H. Rau und V. A. Schwair (27), die sich ebenfalls mit den Veränderungen der Faserstruktur von Polyamiden bei der Fixierung befaßten. Sie fixierten Nylon-6-Garn mit Heißluft, Satttdampf und in Wasser. Außerdem variierten sie die Schrumpfungsmöglichkeiten (nicht schrumpfend, begrenzt schrumpfend oder freischrumpfend), untersuchten dann mit Hilfe verschiedener Verfahren die technologischen Eigenschaften und die Strukturmerkmale der Fasern. Diese bestehen nach ihren Ergebnissen aus 3 Phasen: einer monoklin kristallinen α -Struktur, einer hexagonalen γ -Phase und einer amorphen Phase. Bei allen angewendeten Fixierverfahren nahm der Gehalt an α -Strukturen zu, wie aus Infrarot- und Röntgenweitwinkelmessungen ermittelt, durch Jodsorptions-, Dichte- und Lösezeitmessungen bestätigt wurde. Der Gehalt der γ -Phase blieb bei niederen bis mittleren Fixiertemperaturen etwa gleich und nahm nur bei hohen Fixiertemperaturen ab. Deutliche Verluste machten sich jedoch bei allen Fixiertemperaturen und -verfahren an der amorphen Phase bemerkbar. Sie lieferte demnach das Material zur Bildung der α -Strukturen. Die Orientierung der Molekülketten im amorphen Bereich wurde beim Fixieren ebenfalls geringer, besonders wenn die Fasern frei schrumpfen konnten, während die Güte des Kristallgitters in den α -Strukturen zunahm. Die aus den Röntgenkleinwinkelmessungen ersichtliche Zunahme der Langperioden wurde als Vergrößerung der Kristallite in Faserlängsrichtung gedeutet.

Einige neuere Arbeiten befaßten sich schließlich auch mit den Auswirkungen des Texturierungsvorgangs auf die Nylonfaser, so z. B. eine auf der Annual Conference des Textile Institute 1966 in Baden-Baden über "Bulk, Stretch and Texture" von A. Parisot und P. Bouriot (26) vorgetragene infrarotspektroskopische Untersuchung zu diesem Thema, bei der mit dem Mikrotom geschnittene,

etwa 60 μ m lange Faserstückchen mit Kaliumbromid gemischt und verpreßt wurden. Aus den registrierten Infrarotspektren wurden jedoch praktisch nur Schlüsse auf die kristallinen und amorphen Anteile der Fasern gezogen, die sich an charakteristischen Absorptionsbanden erkennen ließen. Der kristalline Anteil stieg mit steigender Texturierungstemperatur deutlich an, der amorphe Teil fiel dementsprechend ab.

Unter stärkerer Verwendung chemischer Arbeitsmethoden untersuchten v. Hornuff und Mitarbeiter (13) Nylongarne, vor allem mit dem Ziel, ihr färberisches Verhalten in Abhängigkeit vom Texturierungsvorgang klarzustellen. Sie erwärmten die Garne 30 Sek. bis 180 Sek. lang auf Temperaturen zwischen 160°C und 200°C und bestimmten daran Farbstoff- und Feuchteaufnahme, Amino- und Carboxylendgruppengehalt sowie die Vergilbung der Faser in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorbehandlung. Als wesentliche Ergebnisse stellten sie fest, daß die Farbstoffaufnahme je nach Art des verwendeten Farbstoffs verschiedene Abhängigkeiten von der Behandlungstemperatur zeigt. Der Aminoendgruppengehalt fiel mit steigender Temperatur zunächst leicht, später stärker ab, während der Carboxylgruppengehalt nach anfänglichem Abfall zu höheren Behandlungstemperaturen hin wieder anstieg. In der Erklärung dieser Befunde schlossen sie sich Fester (5) an, d. h. sie nahmen bei Texturierungstemperaturen von 160°C bis 180°C ebenfalls eine Kondensation, bei höheren Temperaturen einen Abbau an und wollten diese Theorie auch durch Kristallinitäts- und Orientierungsmessungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt sehen. Die beiden letzten Größen zeigten bei 180°C Behandlungstemperatur bei ihnen ebenfalls ein Maximum, stehen damit jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der meisten anderen Bearbeiter, die solche Messungen ausführten (15), (27). Denn alle diese fanden eine stetige Zunahme an kristalliner Phase mit steigender Fixiertemperatur. Die Vergilbung des Nylongarns nahm mit steigender Temperatur bis 180°C leicht, nachher stark zu.

Mit dem thermischen Abbau des Polyamids befaßten sich in jüngster Zeit G. Valk und Mitarbeiter (19), (34), (35) sehr ausführlich. Sie stellten fest, daß einer der Hauptangriffspunkte der Thermooxydation die N-vicinale Methylengruppe ist, besonders wenn sie sich in trans-Konfiguration zur Carbonamidgruppe befindet (35); weil dann vermutlich eine Wechselwirkung zwischen ihrer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und dem Elektronensystem der Carbonamidgruppe eintreten kann.

1.3 Zusammenfassung der bisher gewonnenen Erkenntnisse und eigene Aufgabenstellung

Aus der Verwendung der Nylonfasern in der Praxis war bekannt, daß die Reißfestigkeit und Reißdehnung dieser Fasern nach Behandlung bei zu hoher Temperatur abfallen.

Die obengenannten Arbeiten hatten gezeigt, daß sich nach Temperatureinwirkungen der Amino- und Carboxylendgruppengehalt ändern (5), (13), daß die Farbstoffaufnahme ebenfalls eine andere wird, wobei zwischen dem Aminoendgruppengehalt und der Aufnahme einiger Farbstoffe deutliche und aus der Zusammensetzung der Farbstoffe erklärbare Zusammenhänge bestehen. Röntgen- und Infrarot-Strukturuntersuchungen hatten ergeben, daß auch in der "physikalischen Struktur" der Fasern durch die Wärmebehandlung erhebliche Veränderungen bewirkt werden: Eine Zunahme an kristalliner α -Phase, Abnahme des amorphen Materials und eine Zunahme der Langperioden, die vermutlich eine Vergrößerung der Kristallite in Faserlängsrichtung bedeutet (15), (26), (27).

Wissenswertes waren danach noch:

1.3.1 Eine klare Abhängigkeit der physikalisch-technischen Kennwerte von der Texturtemperatur, wobei außer der Reißkraft und der Dehnung möglichst noch andere Werte gemessen werden und auch das Quellverhalten in Betracht gezogen werden sollte.

1.3.2 Welche chemischen Veränderungen am Polyamidmolekül vermutlich stattgefunden haben.

Um hierüber Aussagen machen zu können, sollten durchgeführt werden:

Extraktionsversuche mit grober Zuordnung der Extrakte zu Stoffklassen, Löslichkeitsuntersuchungen in Schwefelsäure, Salzsäure und Ameisensäure,
Pyrolysegaschromatographie,
Massenspektrometrie,
Infrarotspektroskopie.

1.3.3 Eine weitere Klarstellung zur Frage der Molekülvergrößerung, -verkleinerung, -vernetzung und des Abbaus.

Hierfür sollten Viskositätsmessungen, Endgruppenbestimmungen sowie die Hydrolyse der Polyamide mit dünnschichtchromatographischer Trennung der Aminosäuren durchgeführt werden.

1.3.4 Zusätzliche Informationen über physikalische Strukturänderungen

z.B. Klärung der Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der Röntgen-Kleinwinkel- und -Weitwinkelmessungen, der Differentialthermoanalyse und der Jodsorption.

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Nylon-6-Garne verwendet.

Das erste aus Großbritannien stammende Garn trug den Namen "Borgolon dtex 67f12" und wurde von der Firma Morawek & Co. Krefeld auf einer Falschdraht-Texturiermaschine bei den Temperaturen 160°C, 170°C, 180°C und 195°C texturiert (Maschinentype NCS 2, Spindeldrehzahl 62000/Min., Drehung 3360).⁺

Weiterhin wurde ein Garn deutscher Herkunft mit der Bezeichnung "Perlon dtex 44f10" untersucht, das vom Hersteller in einer Texturiermaschine mit Drallgebung durch Friktionsspindel bei denselben Temperaturen, wie sie oben genannt sind, texturiert worden war.

Beide Garne waren mattiert und enthielten je 0,47 Gew. % Titandioxid, das durch Veraschen und anschließende Titansulfatreaktion nachge-

wiesen sowie quantitativ bestimmt wurde. Am Borgolon-Garn wurde mikroskopisch der Durchmesser der Einzelkapillaren gemessen (siehe Abschnitt Quellungsuntersuchungen). Er lag im Mittel bei 26 μm .

Bei beiden Texturierverfahren wird durch Erwärmen des Garns bis zu der genannten Temperatur, Verdrillen um die Längsachse, Abkühlen und anschließendes Zurückführen in die Ausgangslage in den Einzelkapillaren eine innere asymmetrische Spannung erzeugt, die dazu führt, daß sich die Kapillaren nach der Entlastung kräuseln (siehe Abschnitt 1.1).

Ein Teil der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen konnte nur an einem der beiden Garne durchgeführt werden, weil das andere erst zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt zur Verfügung stand.

⁺) Der Firma Morawek sei an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen für die zur Verfügungstellung des Garns und für die Mühe, die sie sich mit der Texturierung bei den gewünschten Temperaturen gemacht hat.

3. Messung der physikalisch-technischen Kennwerte und des Quellverhaltens

3.1 Reißkraft und Dehnung

Reißkraft und Dehnung der Fasern wurden in einer Zugprüfmaschine mit elektrischer Registrierung der Meßwerte bestimmt (Fabrikat Zwick, Type 1441). Die Einspannlänge betrug 500 mm, die Vorspannung beim Borgolon 7 p, beim Perlongarn 2,25 p, die Zerreißdauer etwa 20 s. Der Meßbereich lag zwischen 0 und 1000 p bzw. 0 und 500 p, die Abzugsgeschwindigkeit der ziehenden Klemme bei 400 bzw. 500 mm/min. Es wurden an einem Material jeweils 10 Messungen durchgeführt.

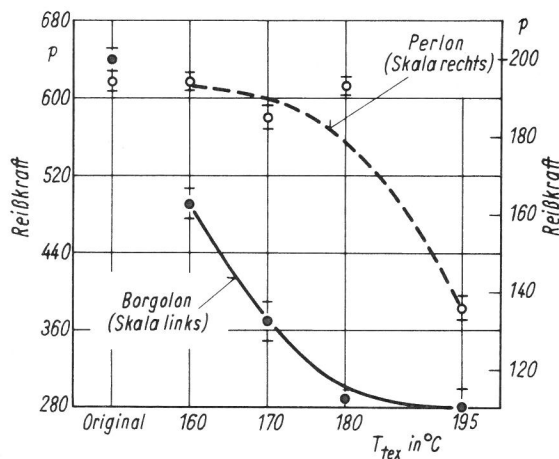


Bild 1
Reißkraft

Die im Bild 1 dargestellte Reißkraft bzw. auf den Querschnitt bezogene Reißfestigkeit der beiden Garne zeigt in Abhängigkeit von der Texturtemperatur einen unterschiedlichen Verlauf. Während die Festigkeit des Borgolons schon beim Texturieren bei 160°C deutlich abfällt und der Abfall sich bis zu 180°C steil, dann nur noch schwach fortsetzt, bleibt die Festigkeit des Perlons beim Texturieren bis zu 180°C nahezu konstant und fällt dann erst steil ab. Fraglich bleibt hier, ob eine dieser beiden Temperaturabhängigkeiten die typischere ist, d. h. ob eine in der Reißfestigkeit sichtbar werdende Veränderung der Faser schon bei 160°C auftritt oder ob dies erst

bei Texturertemperaturen über 180°C geschieht. Träfe die erste Aussage zu, so bedeutete es, daß jede übliche Texturierung zu einer gewissen Schädigung der Faser führen würde. Möglicherweise läßt sich die Frage nach Betrachtung weiterer Versuchsergebnisse beantworten.

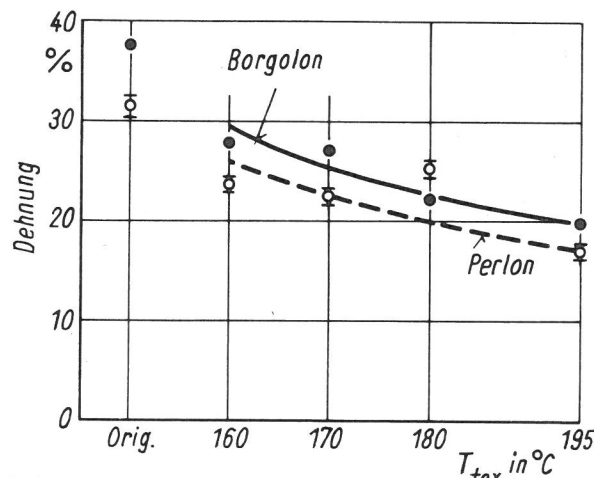


Bild 2
Bruchdehnung

Eine bessere Übereinstimmung zeigen die an beiden Garnen erhaltenen Meßwerte der Bruchdehnung: Bild 2. Diese nimmt in beiden Fällen zwischen Grundmaterial und dem bei 160°C texturierten Garn am stärksten ab, bei höheren Texturertemperaturen nur noch weniger. Auch dieser Verlauf spricht für eine Schädigung der Fasern schon bei niedrigen Texturertemperaturen, mindestens für ein deutliches Spröderwerden.

3.2 Restschumpfung

An dem Perlongarn wurde in Anlehnung an H. Scherzberg (29) in der folgenden Weise der Restschumpfung ermittelt. Durch Aufweifen von je 120 m Garn wurden 50 cm lange Garnsträngchen hergestellt und diese nach dem Abnehmen von der Weife in einem Zugfestigkeitsprüfgerät Bauart Frank mit Hilfe von Spezialdehnungshaken so weit gedehnt, bis die Strängchen unter einer spezifischen

Belastung von 960 p (etwa 0,1 p/den) standen; die Geschwindigkeit der ziehenden Klemme betrug 100 mm/Min. Die Längen der Garnsträngchen im belasteten Zustand wurden auf 0,5 mm genau gemessen. Anschließend wurden diese Strängchen einzeln in Zellwoll-Musselin eingepackt und 30 Min. lang in einer 0,2 %igen Seifenlösung gekocht, gut gespült und im Normklima 20/65 getrocknet. Nach 72 Std. wurden die Strängchen unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, im Zugfestigkeitsprüfgerät erneut gedehnt und ihre Länge gemessen.

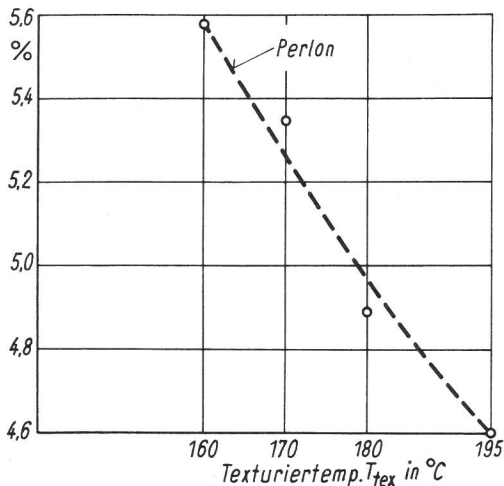


Bild 3
Restschumpf

Betrag die Länge des Garnsträngchens vor der Behandlung L_1 , die Länge nach der Behandlung L_2 , so berechnet sich der Restschumpf nach der Formel

$$\text{Restschumpf} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100 \%$$

Es wurden je 10 Messungen durchgeführt.

Der Restschumpf nahm mit steigender Texturiertemperatur deutlich ab. Die Abnahme des Restschumpfs kann vermutlich so gedeutet werden, daß ein bei höherer Temperatur texturiertes Garn geringere innere Spannungen von der anfänglichen Verstreckung her enthält als ein niedriger texturiertes; weil das Texturieren im Hinblick auf schon vorher vorhandene innere Spannungen wie eine Temperung wirkt; je höher die Tempertemperatur, desto weniger innere Spannungen bleiben im Material zurück.

3.3 Einkräuselung

Die Einkräuselung wurde nach H. P. Weidner (40) bestimmt, indem 28 m lange Strängchen der verschiedenen Garne abgeweift und deren Kräuselung durch 10-minütiges Lagern im Umlufttrockenschrank bei 129°C voll entwickelt wurde. Nach 10-minütiger Belastung mit einem 2,5 g-Gewicht wurde die Länge im gekräuselten Zustand L_1 gemessen, nach 10 Sek.-Belastung mit einem 250 g-Gewicht die Länge im gestreckten Zustand L_0 .

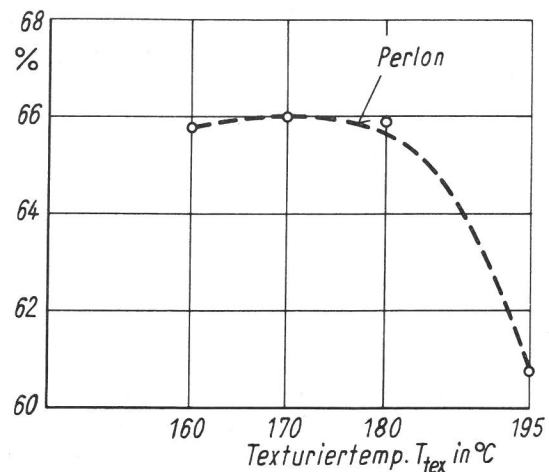


Bild 4
Einkräuselung

Die Einkräuselung betrug dann: $\frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100 \%$

Auch hierbei stellen die im Bild 4 dargestellten Werte Mittelwerte aus je 10 Messungen dar.

Vergleicht man das gekräuselte Polyamidgarn mit einer Spiralfeder, so könnte man sagen: Ein Garn mit einer hohen Einkräuselung hat eine hohe "Spannkraft" bzw., wenn die Einkräuselung des Garns zwischen 180°C und 195°C Texturiertemperatur deutlich abnimmt, kann man vielleicht die Aussage machen, daß beim Texturieren über 180°C die "Spannkraft" der Kräuselung möglicherweise durch Molekülabbau, vermindert wird.

3.4 Quellungsmessungen

Zur Klärung der Frage, ob sich unterschiedliche Texturiertemperaturen im Quellverhalten der Garne bemerkbar machen, wurde nach dem Studium der einschlägigen Literatur zunächst versucht, die Quellung der Kapillaren mikroskopisch zu messen, d.h. ähnlich zu verfahren, wie es R. Makinson (22) für Quellungsuntersuchungen an Wollfasern beschreibt. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Längsquellung auch an kurzen Faserabschnitten nicht bestimmt werden konnte, weil die Kräuselung zu stark störte. Um an Faserabschnitten Durchmesseränderungen messen zu können, mußten Kapillaren eingebettet werden. Lose Einspannungen gestatten keine Anfertigung von einwandfreien Querschnitten. In Kunstharzeinbettungen üblicher Art war jedoch kein Quellen der Kapillaren mehr möglich. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate lieferten lediglich eine Angabe über die Form des Kapillarenquerschnitts, die nicht kreisrund, sondern unregelmäßig beschaffen war, möglicherweise als Folge des Texturierprozesses, und eine Angabe über den Durchmesser der Kapillaren, der für das Borgolongarn im Mittel bei 26 μm lag.

Um die Längenänderung der Garne durch Quellung in Abhängigkeit von der Texturiertemperatur feststellen zu können, wurde diese in Anlehnung

an ein von J. Juilfs (16) verwendetes Verfahren im Makromaßstab unter Vorspannung der Garne gemessen.

Senkrecht hängende, am oberen Ende fest eingespannte, etwa 40 cm lange Garnproben wurden für die Längenmessung am unteren Ende mit einem Gewicht belastet, das gerade schwer genug war, um die Kräuselung herauszuziehen, d.h. beim Borgolongarn 10 g, beim Perlongarn 6 g. Für die genaue Längenmessung wurde in 40 cm Abstand von der unteren Einspannklemme ein Stück farbiges Selbstklebeband um das Garn gelegt und das Fadenkreuz eines Kathetometers auf die Oberkante dieser Marke eingestellt. Die Längenänderungen konnten auf diese Weise mit dem Kathetometer genau gemessen werden. Nach der Messung wurden die Garne entlastet, indem eine kleine Hebebühne die Gewichte etwas anhub (siehe Bild 5). Insgesamt konnten in dem Gerät 10 Garnproben eingespannt werden.

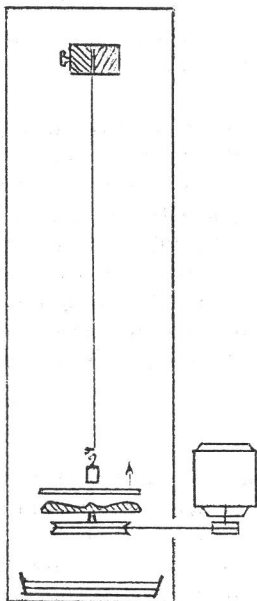


Bild 5
Apparatur zur Quellungsmessung

Das Gehäuse enthielt in seinem Unterteil Trockenmittel (CaCl_2) oder Salzlösungen mit Bodensatz, über denen sich bestimmte relative Luftfeuchten einstellen. Zur Erzielung einer konstanten Feuchte im gesamten Gehäuse wurde die darin befindliche Luft mit Hilfe eines kleinen von außen angetriebenen Propellers umgewälzt. Die Garnproben wurden jeweils 18 Std. im entspannten Zustand in einem Klima belassen. Dann wurden sie belastet und 10 Min. danach wurde ihre genaue Länge gemessen.

Zunächst wurde die Länge im trockenem Zustand (über CaCl_2), dann über gesättigter Kaliumcarbonatlösung bei etwa 50 % relativer Feuchte und schließlich ihre Länge über gesättigter Kaliumnitratlösung bei etwa 92 % rel. Feuchte gemessen.

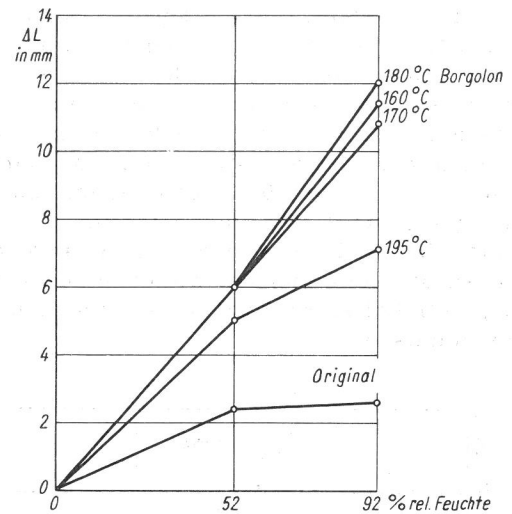


Bild 6
Längenzunahme des Borgolons durch Quellung

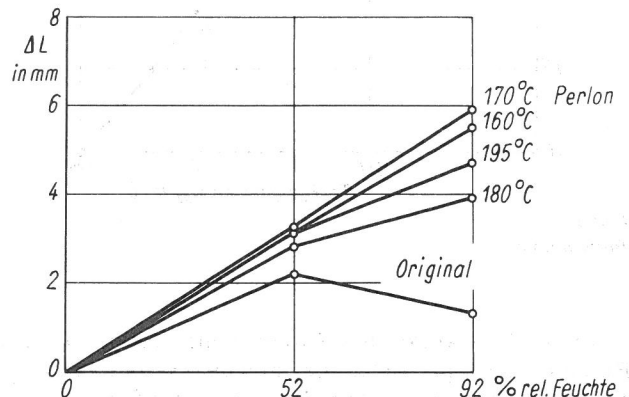


Bild 7
Längenzunahme des Perlongarns durch Quellung

Beispiele für die Längenzunahmen (ΔL) der Garne zwischen trockenem und feuchtem Zustand in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte sind auf den Bildern 6 und 7 wiedergegeben. Die ΔL -Werte stellen jeweils den Mittelwert aus vier Einzelmessungen dar. Nach der letzten Längenmessung bei hoher Luftfeuchte wurden die Garne wiederum in trockener Luft gelagert; anschließend wurde ihre Länge nochmals gemessen, um sicherzustellen, daß kein Fließen des Polyamids unter der Belastung stattgefunden hatte. Die Länge der Garne ging bei der Nachtrocknung etwas unter die erste im trockenem Zustand gemessene Länge zurück.

Eine zusammenfassende Darstellung der Längenänderungen (ebenfalls ΔL -Werte) in Abhängigkeit von der Texturierungstemperatur ist im Bild 8 gegeben.

Die Längenänderung beider Garne durch Quellung ist nach dem Texturieren bei Temperaturen von 160°C bis 170°C höher als beim Ausgangsmaterial. Sehr hohe Texturierungstemperaturen setzen das Quellvermögen der Garne vermutlich aufgrund

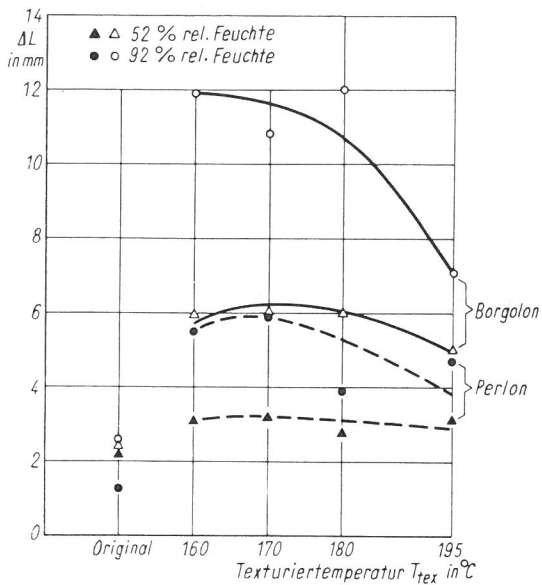


Bild 8
Längenzunahme der Garne durch Quellung

der Zunahme der Kristallinität und der Vernetzung wieder herab. Betrachtet man die Quellung in sehr hoher Luftfeuchtigkeit, so ist die Abnahme sehr deutlich. Ganz allgemein ist das Längsquellvermögen des Borgolons größer als das des Perlongarns.

3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 3

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen leider keine klare Aussage gestatten, von welcher Texturiertemperatur an erhebliche Veränderungen der Fasern auftreten.

Die Bruchdehnung spricht für eine Versprödung des Polyamids schon von 160°C an, die Reißfestigkeit fällt beim Borgolon schon bei 160°C Texturiertemperatur deutlich ab, beim Perlongarn erst oberhalb 180°C . Die nur am Perlongarn bestimmte Einkräuselung spricht ebenfalls für eine deutliche Veränderung erst oberhalb 180°C Texturiertemperatur, andererseits fällt an demselben Material der Restschumpf von 160°C an ab.

Das Quellvermögen wird durch das Texturieren bei niederen Temperaturen stark vergrößert, obwohl das Material laut Aussage der Dehnungswerte spröder geworden ist. Die Solvatisierung der Polyamidmoleküle mit Wassermolekülen hat die Polymermoleküle offensichtlich soweit voneinander getrennt, daß unter leichter Vorspannung, die hier zum Herausziehen der Kräuselung benötigt wurde, die Gesamtstruktur verlängert wird. Nach dem Texturieren bei höherer Temperatur ist dieser Vorgang nicht mehr möglich. Evtl. ist eine Quervernetzung der Ketten soweit fortgeschritten, daß die Wassermoleküle nicht mehr zwischen die Polyamidmoleküle treten können.

4. Untersuchung der Polyamidgarne auf chemische Veränderungen

4.1 Extraktionsversuche

Für die meisten chemischen und einen Teil der physikalischen Untersuchungen wurden die Garne zunächst mit Petroläther extrahiert, um die Avivage zu entfernen. In der Tabelle 1 sind die Gehalte an petrolätherextrahierbaren Bestandteilen in Abhängigkeit von der Texturtemperatur angegeben.

Tabelle 1
Petrolätherlösliche Bestandteile

Texturiergrad	mittlere Extraktmenge in Gew. % im	
	Borgolon	Perlongarn
Original	0,63	0,48
bei 160°C texturiert	0,36	0,61
bei 170°C texturiert	0,16	0,60
bei 180°C texturiert	0,23	1,30
bei 195°C texturiert	0,18	0,62

Eine Abnahme der Avivage-Substanz durch das Texturieren bei sehr hohen Temperaturen ist verständlich, da immer etwas Avivage dabei verdunstet und viele Texturiermaschinen deshalb mit einer Haube zum Absaugen der Avivagedämpfe ausgerüstet sind. Warum der Gehalt des Perlongarns an petrolätherlöslichen Bestandteilen nach dem Texturieren bei 180°C so außergewöhnlich hoch liegt, ließ sich zunächst nicht sinnvoll erklären.

Für alle Extraktionsversuche wurden die verwendeten Lösungsmittel destilliert; ebenso wurde destilliertes Wasser verwendet. Dann wurden die verwendeten Kolben sorgfältig ausgespült, bis 105°C im Wärmeschrank getrocknet und nach dem Abkühlen leer gewogen. Die Garne wurden in Strangform ohne Vorbehandlung in Extraktionshülsen gegeben und darin 4 Std. mit Lösungsmitteln bzw. 8 Std. mit Wasser in einer Soxhletapparatur extrahiert. Anschließend wurden die Garne aus den Hülsen herausgenommen und in ein

vorher bei 105°C getrocknetes, gewogenes Wäageglas überführt, darin bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator gewogen. Die Extraktionsmittel wurden aus den Kolben abdestilliert, die Kolben dann bei 80°C getrocknet und die darin zurückgebliebenen Extrakte nach dem Abkühlen ausgewogen. Die Extraktmengen wurden als Gew. % auf die getrockneten, von den extrahierbaren Bestandteilen befreiten Garne bezogen.

Die Methanol- und Wasserextraktion wurden jeweils nach vorausgegangener Petrolätherextraktion in derselben Weise durchgeführt wie vorstehend beschrieben.

Die von den Extrakten teilweise aufgenommenen Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Typ 521 registriert. Die Substanzen wurden in Pulverform in Kaliumbromid verpreßt.

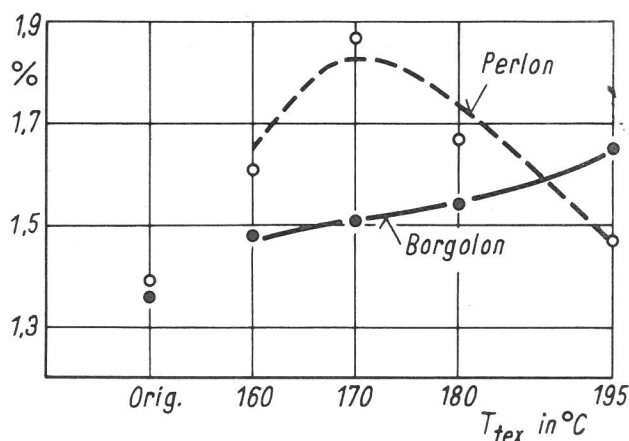


Bild 9
Gehalt an methanolextrahierbaren Bestandteilen

Die Methanol- und Wasserextrakte (Bilder 9 und 10), die im wesentlichen aus monomerem Caprolactam und Oligomeren bestehen, wie im Vergleich zu Arbeiten von Zahn und Mitarbeitern (42), (11), (43), (45) bestätigt wurde, wiesen beim Borgolon einen recht klaren Verlauf in Abhängigkeit von

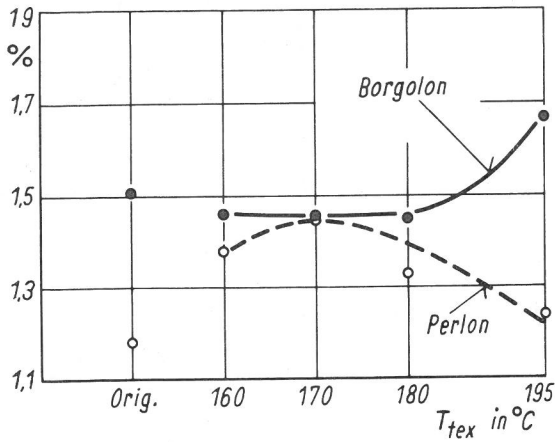


Bild 10
Gehalt an wasserextrahierbaren Bestandteilen

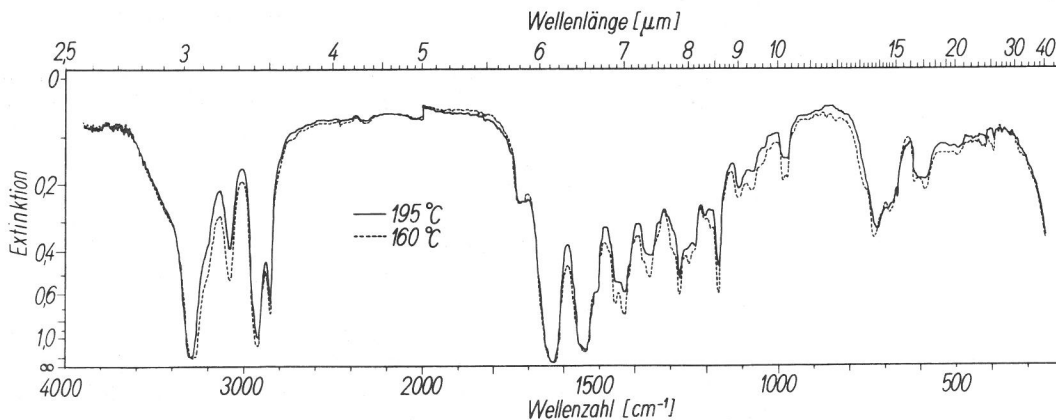
der Texturierungstemperatur auf, d.h. eine deutlich steigende Tendenz zu höheren Texturierungstemperaturen hin, besonders zwischen 180°C und 195°C.

Die Infrarotspektren dieser Extrakte wurden zusätzlich mit den Spektren einer im Deutschen Wollforschungsinstitut dargestellten Reihe von linearen Caprolactam-Oligomeren Cap₂ bis Cap₁₀ verglichen. Die Hauptabsorptionsbanden der Extraktenspektren stimmten weitgehend mit den Banden der Oligomeren Cap₅ bis Cap₁₀ überein.

Die methanol- und wasserextrahierbaren Anteile im Perlongarn lagen nach der Texturierung bei 170°C besonders hoch und fielen zur Texturierungstemperatur 195°C hin wieder ab, ein Effekt, der sich zunächst nicht erklären ließ, jedoch im Zusammenhang mit anderen Meßwerten Bedeutung erlangt.

Die Infrarotspektren der Methanol- und Wasserextrakte aus den bei verschiedenen Temperaturen texturierten Garnen unterschieden sich praktisch nicht, wie aus dem Bild 11 zu ersehen ist, in dem als Beispiele die Spektren der Methanolextrakte aus dem bei 160°C und dem bei 195°C texturierten Garn zusammen wiedergegeben sind.

Bild 11
Infrarot-Absorptionsspektren zweier Methanolextrakte



4.2 Lösezeitmessungen

In Weiterentwicklung des von Kirchner (18) und Vollrath (37) beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der "kritischen Lösezeit" (KLZ) wurde die Lösezeit der Einzelkapillaren in 38 gew.-%iger Schwefelsäure in der in Bild 12 wiedergegebenen Doppelmantelapparatur unter Thermostatisierung auf 20°C durchgeführt. Bei Versuchen, das gesamte Garn hierfür einzusetzen, verklebten die Kapillaren durch Anlösen in der Schwefelsäure teilweise miteinander. Dies führte zu unbrauchbaren Meßergebnissen. Jede untersuchte Kapillare wurde mit beiden Enden an einem Glasstab befestigt, so daß die Befestigungsstellen in die Säure eintauchten. Andernfalls riß die Kapillare an den Eintauchstellen. Die Belastung der Kapillare betrug 2 p. Es wurde die Zeit gemessen, die zwischen dem Einhängen der Kapillare in die Säure und dem Reißen der Kapillare verstrich.

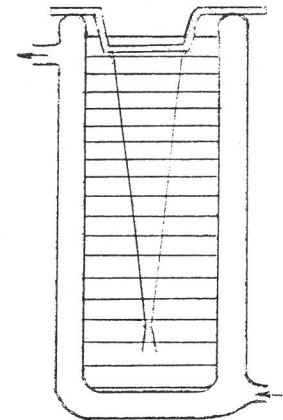


Bild 12
Apparatur zur KLZ-Bestimmung

Die Garne konnten für diesen Versuch nicht wie sonst üblich extrahiert werden, weil sich die Einzelkapillaren dabei zu sehr miteinander verschlangen und sich dann nicht mehr trennen ließen. Die Garne wurden deshalb hierfür 0,5 Std. in Petroläther gelagert.

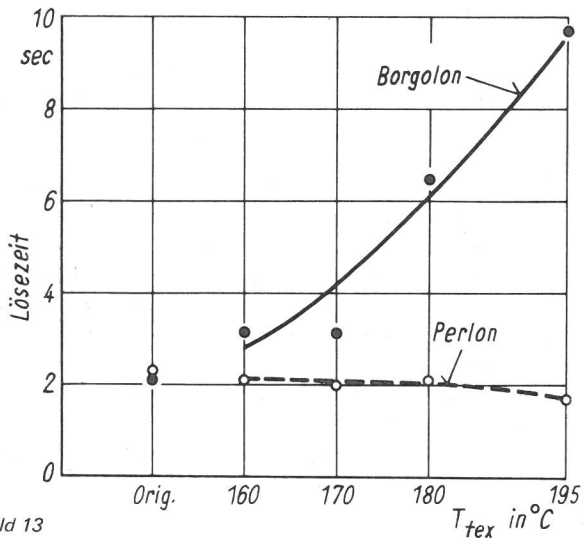


Bild 13
Lösezeit in 38 gew.%iger Schwefelsäure (KLZ)

Die ermittelten Lösezeiten für die beiden Garne sind im Bild 13 dargestellt. Während die Lösezeit der Borgolonfaser durch das Texturieren bei Temperaturen über 170°C steil anstieg, was auf eine Härtung des Polyamids deutete, blieb die Lösezeit der Perlonkapillaren nach dem Texturieren bei allen hier verwendeten Temperaturen, evtl. aufgrund des abweichenden Titors fast unverändert.

4.3 Löslichkeit in Salzsäure und Ameisensäure

Die Bestimmung der Löslichkeit in 12,5 gew.%iger Salzsäure und in 64 gew.%iger Ameisensäure erfolgte in derselben Weise. Die für diese Versuche gewählten Säurekonzentrationen wurden nach Durchführung vieler Einzelversuche zur Ermittlung geeigneter Konzentrationen festgelegt. Die Salzsäurelösung wurde durch Verdünnen von 30 Vol.tlen. konzentrierter (37 %iger) Säure mit 70 Vol.tlen. Wasser, die Ameisensäurelösung durch Verdünnen von 60 Vol.tlen. konzentrierter (98 - 100 %iger) Säure mit 40 Vol.tlen. Wasser hergestellt. Die dabei erhaltenen Konzentrationen wurden dann mit Hilfe eines Aräometers überprüft. Die Garne wurden 4 Std. mit Petroläther extrahiert, dann klimatisiert und in Wägegläsern eingewogen. Aus den Wägegläsern wurden die Garne in Erlenmeyerkolben mit Schliffverschluß übergeführt. Dann wurde soviel Säure hinzugefügt, daß ein Flottenverhältnis von etwa 1 : 50 entstand und die Kolben wurden bei 20°C in einer Schüttelapparatur 1 Std. geschüttelt. Nach dieser Behandlung wurden die Garnproben in Glasfritten 1 G 2 abgesaugt und mit je etwa 2 l Wasser gründlich gewaschen. Sie wurden bei 60°C getrocknet, dann klimatisiert und zurückgewogen.

Die Löslichkeiten der beiden Garne sind auf den Bildern 14 und 15 graphisch dargestellt.

Als gemeinsame Tendenz zeigen alle Kurven eine Abnahme der Löslichkeit nach dem Texturieren bei höheren Temperaturen, besonders wenn diese 180°C überschritten. An der Löslichkeit in 12,5 gew.%iger Salzsäure fällt auf, daß diese für

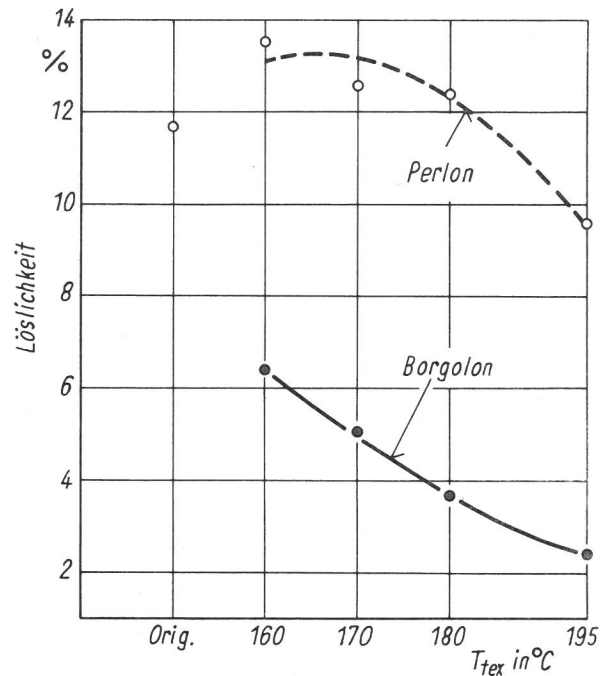


Bild 14
Löslichkeit in 12,5 gew.%iger Salzsäure

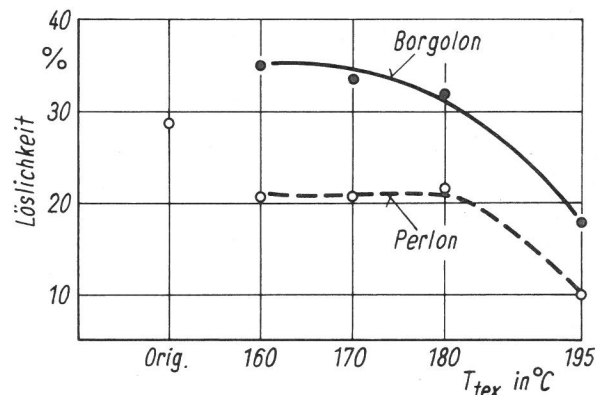
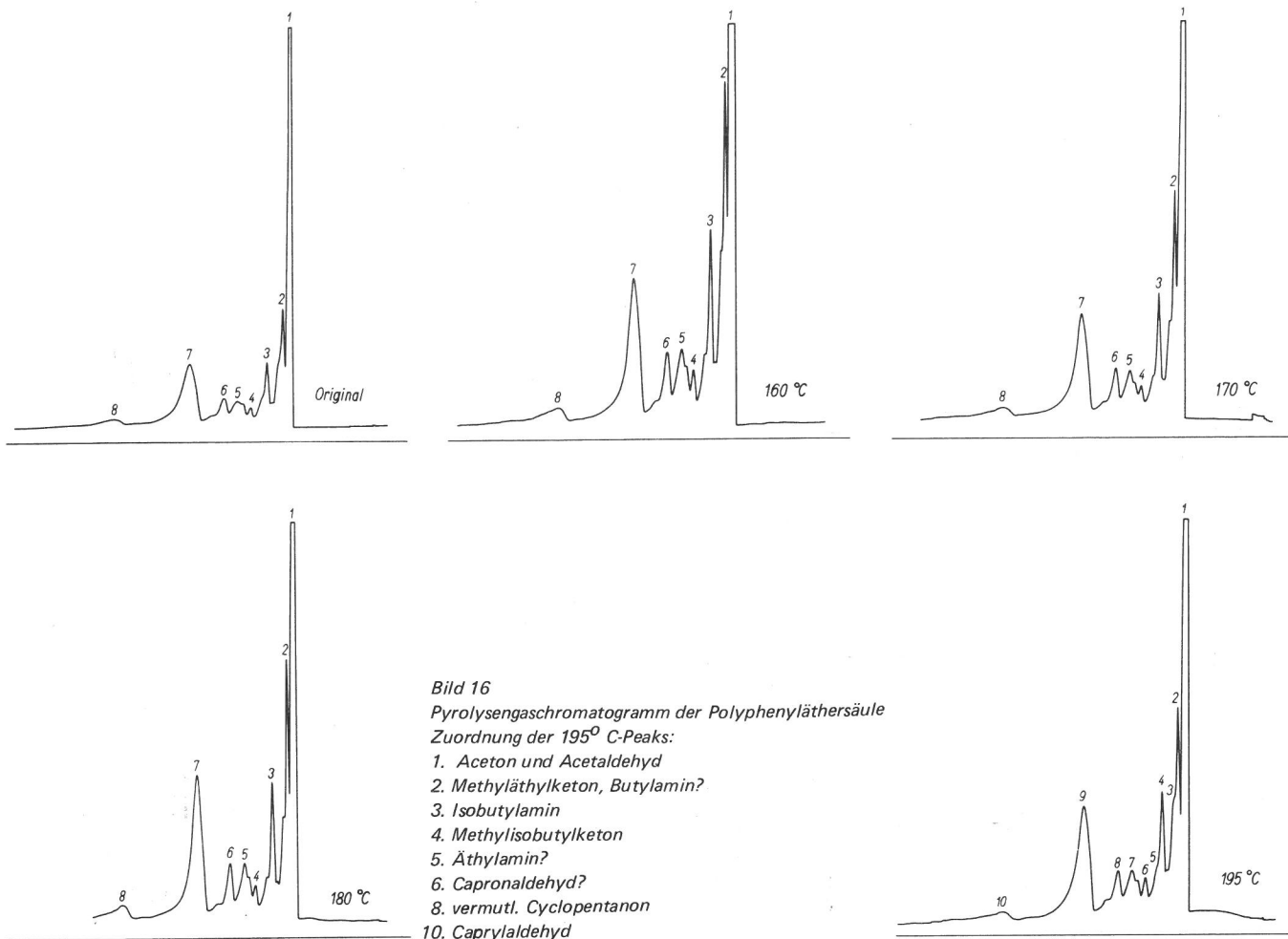


Bild 15
Löslichkeit in 64 gew.%iger Ameisensäure

das Perlongarn insgesamt wesentlich höher liegt als für das Borgolon. Beide Garne sind chemisch gleich aufgebaut und müssen nach dem Ergebnis der später beschriebenen Viskositätsmessungen Molekulargewichte ähnlicher Größenordnung haben. Die Löslichkeit in Salzsäure scheint sich demnach besonders leicht zu ändern, sobald geringfügige Unterschiede im Aufbau der Substanz oder strukturelle Unterschiede vorhanden sind.

Die allgemein auftretende Löslichkeitsabnahme nach dem Texturieren bei höheren Temperaturen spricht wiederum für ein Spröderwerden des Materials durch das Texturieren, worauf auch der Abfall der Dehnung und das starke Anwachsen der Lösezeit des Borgolons hinwiesen. Setzen wir voraus, daß dieses Spröderwerden auf eine intermolekulare Vernetzung zurückzuführen sei, so müssen wir aus dem starken Abfall der Reißfestigkeit zwangsläufig auf einen parallel zur Vernetzung verlaufenden, bei hohen Texturiertemperaturen evtl. überwiegenden Molekülkettenabbruch schließen.



4.4 Pyrolysegaschromatographische Untersuchungen

Die Pyrolysegaschromatographie der Nylongarne wurde mit einem Philips-Hochfrequenz-Pyrolyseator durchgeführt, in dem kleine Garnproben auf Spezialdrähte gewickelt und dann 10 Sek. lang in das Feld einer Hochfrequenzspule gebracht wurden, wobei sie sich blitzschnell bis auf die Curie-Temperatur des Drahtes -in diesem Fall 610^oC- erwärmten. Die beim thermischen Abbau des Polymeren entstehenden Pyrolyseprodukte wurden mit Hilfe des Trägergases Helium in die 50 m - Kapillarsäule eines Gaschromatographen überführt und dort an Apiezonfett L und Polyphenyläther als stationären Phasen bei 100^oC getrennt. Die Peaks der Pyrolysatbestandteile wurden mit einem Kompensationsschreiber registriert.

Auf dem Bild 16 sind die Gaschromatogramme der an Polyphenyläther getrennten Pyrolysatbestandteile aus den bei verschiedenen Temperaturen texturierten Borgolongarnen wiedergegeben.

In dem Chromatogramm des bei 195^oC texturierten Garns sind diejenigen Peaks, für die Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen, versuchsweise diesen Substanzen zugeordnet. Die

bei den verschiedenen Temperaturen texturierten Garne unterscheiden sich in ihren in dieser Säule erhaltenen Pyrolysegaschromatogrammen nicht. Die Gaschromatogramme, die durch Trennung der Pyrolyse in einer Apiezonfett L-Säule gewonnen wurden (Bild 17), zeigen von der Texturierungstemperatur 170^oC an am Aceton-Peak eine kleine Schulter, die beim Ausgangsmaterial und dem bei 160^oC texturierten Garn nicht vorhanden ist. Im Vergleich zum Gesamtbild der bei der Pyrolyse aus den Fasern entstandenen Abbauprodukte ist diese Änderung jedoch so gering, daß daraus nicht auf eine andersartige chemische Zusammensetzung des Materials geschlossen werden kann, bzw. wenn Veränderungen im chemischen Abbau durch die unterschiedlichen Texturierungstemperaturen verursacht worden sind, wie z. B. andersartige Endgruppen oder Vernetzungsstellen, so dürfte ihr Anteil im Gesamtmaterial so klein sein, daß die Produkte der thermischen Zersetzung im Endeffekt praktisch die gleichen sind.

Ein Überblick über die Einsatzmöglichkeiten der Pyrolysegaschromatographie in der Kunststoffanalyse wird in (6), (21) und (33) gegeben.

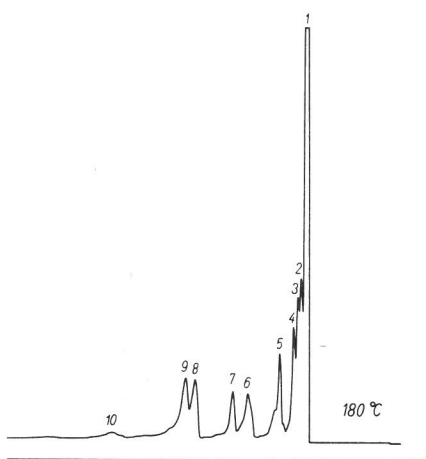
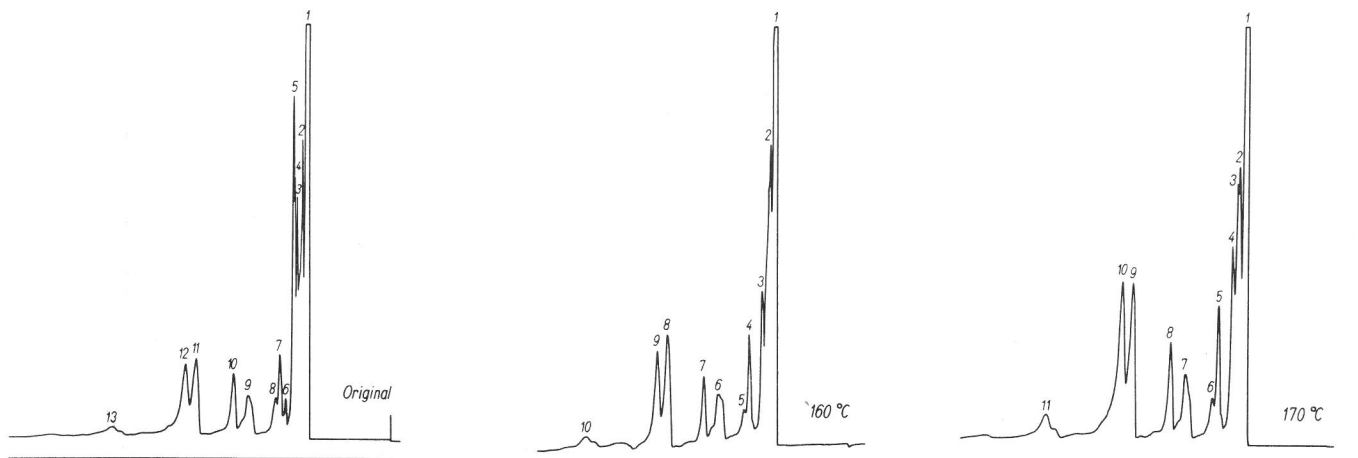
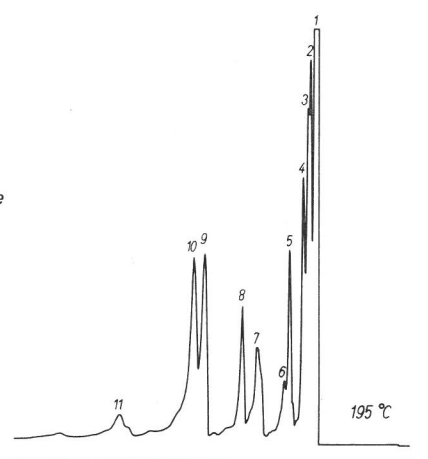


Bild 17
 Pyrolysegaschromatogramm der Apiezonfett-L-Säule
 Zuordnung der 195° C-Peaks:
 1. Acetylaldehyd und Formaldehyd
 2. Aceton
 3. ?
 4. Methyläthylketon
 5. Äthylamin?
 6. Capronaldehyd
 8. Cyclopentanon
 9. Caprylaldehyd
 10. Hexylamin



4.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Für diese Versuche wurden mit Petroläther und Methanol extrahierte Garnproben verwendet, um nicht nur störende Bestandteile der Avivage sondern auch die im Nylon anfangs enthaltenen Monomeren und Oligomeren auszuschalten. Als Massenspektrometer wurde ein Gerät CH4 der Firma Varian MAT verwendet. Die Proben konnten nur mit Hilfe der Ofenionenquelle in das Gerät eingebracht werden. Dabei wurden wenige mg Faser-material jeweils in einen kleinen Graphittiegel von etwa 2 mm Durchmesser gefüllt, über eine

Vakuumschleuse in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt und dort mit Heizströmen zwischen 0,2 und 1,6 A elektrisch erhitzt. Die auf diese Weise in Dampfform übergeführten Substanzen wurden mit einer Elektronenenergie von 70 eV ionisiert und die Ionen im Magnetfeld getrennt. Die vom Multiplier aufgenommenen Massensignale wurden in einem Lichtpunktliniensreiber als Peaks registriert und dann von Hand quantitativ ausgewertet.

Der intensivste Massenpeak jedes Spektrums wurde gleich 100 gesetzt; die anderen Peaks wur-

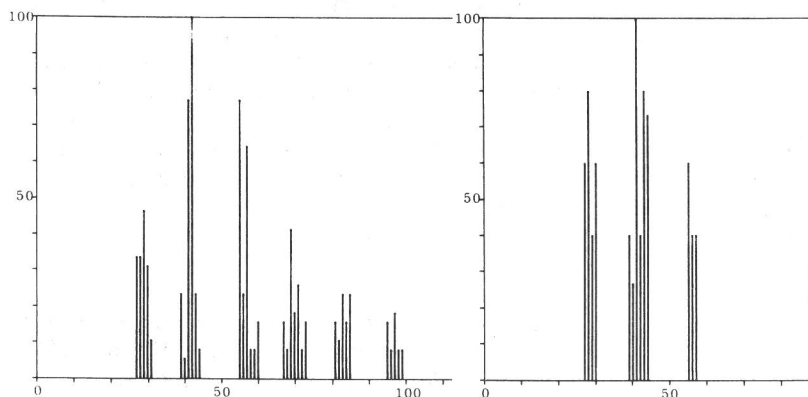


Bild 18
 Massenspektren der bei 160° C und 170° C texturierten Garne

den dann in ihrer Intensität auf diesen bezogen und als Linien dargestellt, deren Länge ihrer prozentualen Intensität entspricht. Auf diese Weise wurden die auf den Bildern 18 und 20 wiedergegebenen besser vergleichbaren Strichspektren erhalten.

Die massenspektrometrische Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß jeweils verschieden starke Heizströme angewendet werden mußten, um genug Substanz für die Aufnahme eines Spektrums aus dem Tiegel zu verdampfen. Aus dem Grundmaterial ließ sich bei üblicher Heizung überhaupt kein Spektrum erhalten. Wurde sehr stark geheizt, trat eine pyrolytische Zersetzung im Tiegel ein. Es wurde zwar ein Spektrum erhalten, dieses enthielt jedoch so viele sehr starke Massenpeaks, daß eine Identifizierung unmöglich war. Für die Registrierung des Spektrums des bei 160°C texturierten Borgolongarns wurde ein Heizstrom von 0,4 A angewendet, für das Spektrum des bei 170°C texturierten Materials ein solcher von 1,6 A. Die Hauptmassenpeaks dieser beiden und auch der folgenden Spektren wurden den nachfolgenden Ionen zugeordnet:

Tabelle 2
Zuordnung der Massenpeaks

m/e	vermutetes Ion	Iontyp
30	$\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$	
41	$\text{CH}_2=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	R-CH=C= $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$
55	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	
69	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	
83	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	
97	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	
42	$ \overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{+}{\text{O}}$?	
43	$[\text{HN}=\text{C}=\text{O}]^{\dagger}$	[R-N=C=O] †
57	$[\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}]^{\dagger}$	
71	$[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}]^{\dagger}$	
85	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}]^{\dagger}$	
44	$\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\text{O}$	

Die Zuordnung erfolgte in Anlehnung an Budzikiewicz, Djerassi und Williams (3). Danach können evtl. 2 Zerfallsreihen angenommen werden, deren Bruchstücke den allgemeinen Formeln R-CH=C= $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ (Massenpeaks 41, 55, 69, 87, 97) und [R-N=C=O] † (Massenpeaks 43, 57, 71, 85) entsprechen. Die Peaks der ersten Zerfallsreihe

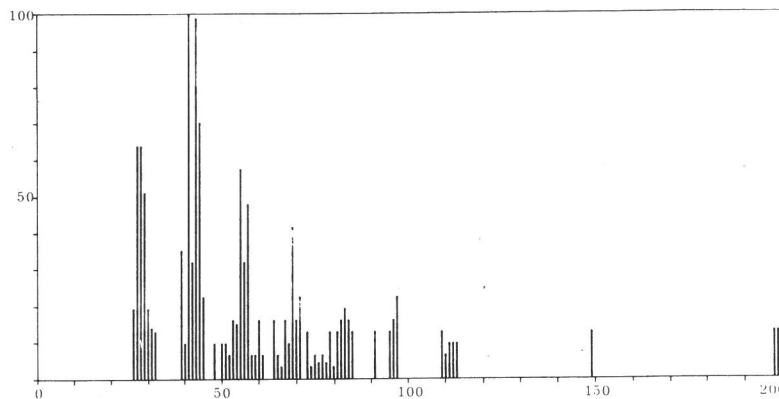


Bild 19
Massenspektrum des bei 180°C texturierten Borgolons

kommen bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Amidinen, die der zweiten Reihe hauptsächlich bei Harnstoffderivaten vor.

Im Massenspektrum des bei 180°C texturierten Garns (Bild 19) treten Ionen derselben beiden Zerfallsreihen auf.

Bei der Registrierung dieses Spektrums fiel auf, daß der relativ niedrige Heizstrom von 0,65 A genügte, um genügend Substanz in den Dampfzustand zu überführen, der eine Ionisierung gestattete. Außerdem traten neben den schon erwähnten Bruchstücken aus den beiden Zerfallsreihen auch Bruchstücke mit höheren Massen auf, einige mit m/e-Werten über 100 bis zu 113, dem Monomerpeak des Caprolactams und einige im Bereich um 200. (Der bei m/e = 149 registrierte Peak dürfte von einer Verunreinigung im Spektrometer herrühren.)

Das Spektrum erweckt den Eindruck, als sei mit der Texturierungstemperatur 180°C eine Art Schwellenwert überschritten und damit die Polymerkette so stark thermisch angegriffen, daß verhältnismäßig leicht Monomeres abgespalten werden kann und auch andere Abbauvorgänge durch die Ionisierung in Gang kommen.

Um ein Spektrum des bei 195°C texturierten Garns aufnehmen zu können (Bild 20 rechts), war wiederum eine Steigerung des Heizstroms in der Ofenionenquelle auf 1,05 A nötig. Das Spektrum unterscheidet sich von den vorangegangenen u. a. dadurch, daß der mengenmäßig größte Anteil von Bruchstücken der Masse m/e = 30 geliefert wird, während in den früheren Spektren meist Bruchstücke mit m/e = 41 oder 42 in überwiegender Menge auftraten. Das Monomere entsteht ebenfalls in großer Menge, wie beim Vergleich mit dem links daneben wiedergegebenen Massenspektrum des Caprolactams deutlich wird. Die thermische Schädigung der Polymerkette ist durch die Texturierung bei 195°C offenbar so weit fortgeschritten, daß unter den Bedingungen der Ionisierung im Massenspektrometer zu einem erheblichen Anteil Monomeres und dessen charakteristische Bruchstücke gebildet werden.

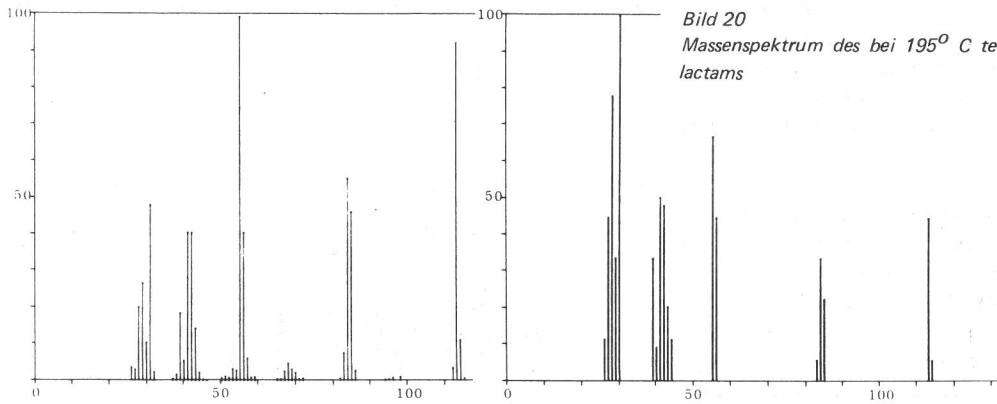


Bild 20
Massenspektrum des bei 195^o C texturierten Borgolons und des Caprolactams

4.6 Infrarotspektroskopie

Um Infrarotspektren des Polymermaterials der Garne zu erhalten, wurden zunächst Einzelkapillaren in Parallellage auf Metallplättchen gewickelt, mit Paraffinöl getränkt und dann zwischen FMIR-Platten gebracht, wie es ähnlich von Harrick (8) beschrieben worden ist. Die auf diese Weise gewonnenen Spektren waren jedoch wenig differenziert und erlaubten keine Rückschlüsse auf thermisch bedingte Veränderungen im Polymermaterial.

Außerdem wurde versucht, auf der Grundlage der von Parisot und Bouriot (26) geschilderten Methode durch Schneiden der Fasern mit dem Mikrotom brauchbare Spektren zu erhalten. Um sie besser schneiden zu können, wurden kurze Garnenden in Paraffin eingegossen. Von dem entstandenen Paraffinblock wurden quer zur Faserrichtung 60 μ m starke Stücke mit einem Grundschlitten-Mikrotom abgeschnitten. Diese wurden dann 1 Std. im Soxhlet-Apparat mit Petroläther extrahiert, um sie vom Paraffin zu befreien. In der Hülse blieb ein feines weißes Pulver zurück, das sich gut mit Kaliumbromid verpressen ließ. Die auf diese Weise erhaltenen Spektren waren leider nur wenig besser als die nach der oben beschriebenen FMIR-Methode erhaltenen, auf jeden Fall zu wenig differenziert, um Unterschiede zwischen den verschiedenen Texturierstufen der Garne ermitteln zu können.

Schließlich wurden dünne Filme der Polyamidmaterialien aus Ameisensäurelösung gegossen und nach Vakuumtrocknung infrarotspektroskopisch untersucht. Die damit von drei verschiedenartig texturierten Borgolonproben erhaltenen Spektren wichen durch geringfügige Intensitätsunterschiede in einigen Absorptionsbanden voneinander ab und entsprachen sehr genau den in der Literatur veröffentlichten Infrarotspektren des Polycaprolactams, z. B. (14), oder unter genauer Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden (10), (11). Ein Hinweis auf Vernetzungsprodukte ließ sich aus keinem der Spektren entnehmen;

sollten solche anwesend sein, müßte ihr Anteil unterhalb der Nachweisgrenze der Infrarotspektroskopie liegen.

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 4

Eine chemische Veränderung des Nylongarns aufgrund der Wärmebehandlung beim Texturieren, die sich durch Bildung andersartiger funktioneller Gruppen am Kettenmolekül oder durch das Entstehen neuer chemischer Verbindungen bemerkbar machen würde, konnten mit keiner der angewandten Methoden festgestellt werden. Die Pyrolysegaschromatographie, Massenspektrometrie oder Infrarotspektroskopie hätten sonst Hinweise geben müssen, mindestens wenn solche Veränderungen in nennenswerter Konzentration aufgetreten wären.

Die Extraktionsversuche mit Methanol und Wasser wie auch die Massenspektrometrie sprachen besonders am Borgolon dafür, daß durch die Temperatureinwirkung Monomere und Oligomere von der Polymerenkette abgespalten werden. Diese Zunahme der Gehalte an extrahierbaren Bestandteilen stehen in einem gewissen Widerspruch zu der Verlängerung der Lösezeit bzw. Abnahme der Löslichkeit in Säuren, die ihrerseits mit der aus einigen mechanischen Kennwerten der Garne abgelesenen Verhärtung des Materials zusammenpassen.

Die Löslichkeit in Säuren muß demnach von anderen Eigenschaften des Polyamidmoleküls abhängen als die Extrahierbarkeit mit Methanol oder Wasser.

Da alle hier zur Diskussion stehenden Veränderungen offenbar nur Kettenverlängerungen oder -abbrüche, Vernetzungen oder Entnetzungen zwischen den Molekülen betreffen, sollen sie erst am Ende des Abschnitts 5 abschließend betrachtet werden, da dieser Abschnitt ganz der Untersuchung dieser Vorgänge gewidmet ist.

5.1 Viskositätsmessungen

Die Viskositätsmessungen wurden in einem Rotationsviskosimeter "Rotovisko" der Firma Gebr. Haake durchgeführt. Zur Herstellung der Lösungen wurden je 5 g mit Petroläther extrahiertes und anschließend 24 Std. klimatisiertes Versuchsmaterial in 100 ml-Meßkolben eingewogen und bei 60°C in Lösung gebracht. Dann wurde nach Temperieren auf 20°C der Kolben mit m-Kresol bis zur Marke aufgefüllt.

Außerdem wurden 2 Meßreihen mit 2,5%igen Lösungen der beiden Garne durchgeführt. Die 2,5%igen Lösungen der verschiedenen texturierten Garne ergeben im verwendeten Rotationsviskosimeter jedoch so wenig unterschiedliche Meßwerte, daß sie für die weiteren Betrachtungen außer Acht gelassen werden sollen.

Die Viskositäten der 5%igen Lösungen sind auf dem Bild 21 graphisch dargestellt. Auffallend ist der bei beiden Garnen auftretende Viskositätsanstieg nach der Texturierung. Beim Borgolon liegt die Viskosität bei 160°C Texturierungstemperatur sehr hoch, fällt dann zu höheren Temperaturen hin erst stärker, dann allmählich wieder ab. Die maximale Viskosität des Perlongarns tritt nach Texturierung bei 170°C auf und das Maximum liegt niedriger als beim Borgolon, sonst ist der Verlauf ein ähnlicher.

Würde die Viskosität nur von der Kettenlänge der Polyamidmoleküle abhängen, bzw. wären nur Kettenverlängerungen oder -verkürzungen möglich, so müßte nach dem Texturieren bei 160°C oder 170°C eine Verlängerung, nach dem Texturieren bei höheren Temperaturen eine Verkürzung eintreten, wie Fester (5) annahm. Sehr wahrscheinlich ist ein solcher Verlauf jedoch nicht, weil mehrere Eigenschaftswerte kontinuierlich über den ganzen Temperaturbereich entweder steigen wie z.B. der Gehalt an methanolextrahierbaren Bestandteilen und die Lösezeit des Borgolons in Schwefelsäure, oder fallen wie Reißfestigkeit, Dehnung, Säurelöslichkeit und etliche andere.

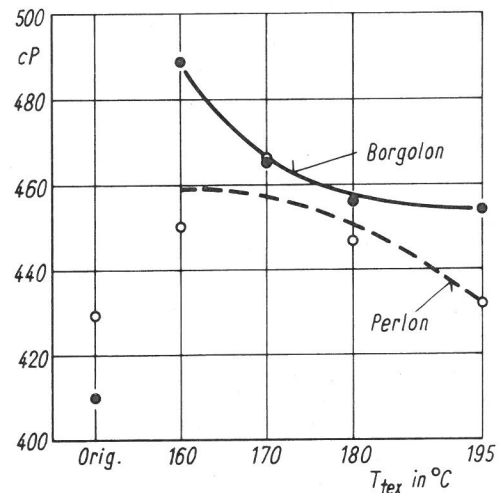


Bild 21
Ergebnisse der Viskositätsmessungen

Die Viskosität stellt jedoch nicht nur ein Maß für die Kettenlänge dar, sondern hängt von der Gesamtgröße der in der Lösung vorhandenen Teilchen, bzw. ihrer Durchschnittsgröße ab. D.h. mehrere kurze Kettenmoleküle, die an einigen Punkten miteinander vernetzt sind, können eine ebensohohe Viskosität ergeben wie eine einzelne sehr lange Kette.

Dies vorausgesetzt, könnte der beobachtete Viskositätsverlauf möglicherweise durch die Überlagerung zweier Effekte zustandekommen, wie z.B. durch einen unter steigendem Temperatureinfluß fortschreitenden Vernetzung der Kettenmoleküle und einen gleichzeitig stattfindenden allmählichen Kettenabbruch. Bei 160°C und 170°C Texturierungstemperatur überwiegt noch die Teilchenvergrößerung durch Vernetzung, weil schon eine Netzstelle die Teilchengröße verdoppelt, zwei Netzstellen sie vielleicht verdreifachen usw., und weil andererseits der Abbruch bei diesen Temperaturen nur sehr langsam fortschreitet. Bei höheren Texturierungstemperaturen macht sich hingegen die Abbruchreaktion stärker bemerkbar. Die Teilchenverkleinerung ist auch durch gelegentlich auftretende Vernetzungsreaktionen nicht mehr aufzuhalten.

5.2 Endgruppenbestimmungen

5.2.1 Aminoendgruppen

Die Aminoendgruppen wurden nach der Methode von Zahn und Mitarbeitern (44), (46) bestimmt: Je 1 g Nylongarn wurde in 50 ml einer 0,5 %igen Leonil-Lösung eine halbe Stunde gerührt, dann kurz gewässert, abgepreßt und bei 60°C getrocknet. Dann wurden die Proben 12 Std. im Soxhlet-Gerät mit Petroläther extrahiert und wiederum getrocknet.

Aus 0,5 g 2,4-Dinitrofluorbenzol in 30 ml Äthanol und 0,5 g Natriumcarbonat in 10 ml Wasser wurde eine Lösung hergestellt. In diese wurden die vorbehandelten Garnproben eingelegt, so daß sie gut benetzt waren, und wurden bei Raumtemperatur 8 Std. darin belassen, dann entnommen, gewässert und in einer Essigsäurelösung des pH-Werts 5 digeriert. Nach Abpressen der anhaftenden Lösung wurden die Proben dann 4 Std. mit unvergälltem, 96 %igem Äthanol extrahiert, um anhaftendes Dinitrofluorbenzol zu entfernen.

Nach dem Trocknen wurde das Dinitrophenyl-Polyamid (DNP-Polyamid) in 100 ml-Meßkolben eingewogen, und darin in Propargylalkohol heiß gelöst. Während des anschließenden Abkühlens wurden die Lösungen mehrfach geschüttelt und nach dem Temperieren auf 20°C wurde jeweils bis zur Marke aufgefüllt. Das in den Lösungen enthaltene Mattierungsmittel, das die Lösungen trübe machte, wurde abzentrifugiert. Von den darüberstehenden klaren Lösungen wurden aliquote Teile abgenommen. Deren Extinktion bei 420 nm wurde in Quarzglasküvetten gegen reinen Propargylalkohol in einem Zeiss-Spektralphotometer Typ RP Q 20 A gemessen. Soweit die Extinktionen der Lösungen zu hoch lagen, wurden diese auf die halbe Konzentration verdünnt.

Für die Bestimmungen wurde unter denselben Bedingungen eine Eichkurve mit DNP-Aminocapronsäure aufgestellt, von der 5 Einwaagen zwischen 0,01 g und 0,00125 g in je 100 ml Propargylalkohol gelöst und gemessen wurden.

Das Bild 22 gibt den Gehalt an Aminoendgruppen in Abhängigkeit von der Texturiertemperatur wieder. Er nimmt durch die Texturierung bei beiden Garnen ab. ⁺⁾

Zwischen 160°C und 180°C ist der Abfall beim Borgolon gering, zwischen 180°C und 195°C stärker. Beim Perlongarn ist der Abfall über den gesamten Bereich der hier angewendeten Texturiertemperaturen etwa gleichmäßig.

⁺⁾ Die Absolutwerte der Aminoendgruppengehalte liegen sehr hoch. Nach einem neuen Verfahren mit Dinitrophenylierung in homogener Phase wurden später niedrigere Werte gefunden. Die Abnahme der Endgruppengehalte mit steigender Texturiertemperatur verlief jedoch analog zu den hier genannten Werten.

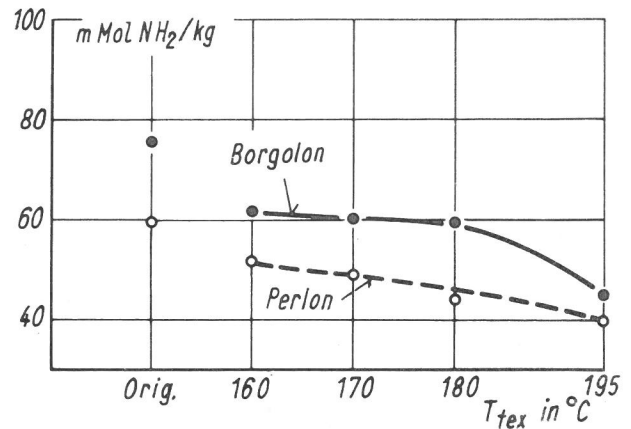


Bild 22
Gehalt an Aminoendgruppen

Die beobachtete Veränderung des Endgruppengehalts spricht dafür, daß eine evtl. Vernetzung beim Texturieren vermutlich über die Aminoendgruppen vor sich geht. Dürfen wir jedoch ihre Abnahme als ein Maß für den Fortgang der Vernetzung ansehen, dann bedeutet dieser Verlauf, daß gerade bei sehr hohen Texturiertemperaturen die Vernetzungsreaktion noch verstärkt wird.

5.2.2 Carboxylendgruppen

Die Carboxylendgruppen der untersuchten Garne wurden nach D. Wimmers (41) bestimmt. Je 1 g Garn wurde in 50 ml 0,5 %iger Leonil-Lösung eine halbe Stunde gerührt, dann gewässert, abgepreßt und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde jede Probe im Soxhlet-Gerät 12 Std. mit Petroläther extrahiert und bei 70°C im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Titration wurden je 100 mg der so vorbereiteten Proben in 6 ml siedendem β-Phenyläthylalkohol unter Stickstoffdurchleitung am Rückfluß gelöst, nach dem Lösen mit 20 ml eines azeotropen Gemisches aus Isopropylalkohol und Wasser (87,7 : 12,3 Vol.tlen.), das gleichzeitig einige Tropfen Indikator enthielt, rasch verdünnt und unter weiterem Stickstoffdurchleiten mit 0,01 n carbonatfreier Natronlauge titriert. Die angewendete Methode entsprach zugleich angenähert der von Reinisch und Dietrich (28) beschriebenen Endgruppenbestimmungsmethode.

Zum Lösen unter Rühren wurde ein heizbarer Magnetrührer verwendet. Nach dem Lösen wurde die Heizung abgeschaltet und nur noch gerührt. Als Indikator bewährte sich das Gemisch aus 6 Tlen. Phenolphthalein und 1 Tl. Thymolblau. Zum Vergleich wurde ein Blindversuch durchgeführt.

Gehalt an COOH-Endgruppen

$$\text{in m Mol/kg} = \frac{(a - b) \cdot 0,45 \cdot F \cdot 10}{45}$$

a = Verbrauch an 0,01 n NaOH im Hauptversuch
in ml

b = Verbrauch an 0,01 n NaOH im Blindversuch
in ml

F = Faktor der Lauge

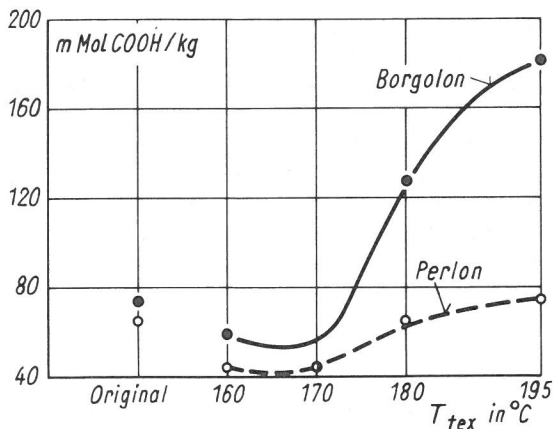


Bild 23
Gehalt an Carboxylendgruppen

Der auf dem Bild 23 dargestellte Gehalt an Carboxylendgruppen in Abhängigkeit von der Texturierungstemperatur fällt nur nach dem Texturieren bei 160°C und 170°C ab. In diesem Temperaturbereich könnten die Carboxylgruppen evtl. ebenfalls für Vernetzungsreaktionen verbraucht werden. Das Texturieren bei 180°C und 195°C dagegen läßt den Carboxylgruppengehalt beim Perlongarn deutlich, beim Borgolon sogar sprunghaft ansteigen. Der Vorgang entspricht der von v. Hornuff und Mitarbeitern (13) aufgestellten Theorie des Kettenabbruchs bei höheren Behandlungstemperaturen. Bricht die Kette zwischen zwei Methylengruppen, so entstehen an den neuen Moleküleenden zwei zusätzliche Carboxylendgruppen. Dafür ist jedoch Luftsauerstoff nötig, wie sowohl v. Hornuff als auch Valko und Chiklis (36) deutlich gezeigt haben.

5.3 Hydrolyse der Polyamide und dünnschichtchromatographische Untersuchung der Hydrolysate

Die Garnproben wurden unter Zugrundelegung der von Zahn und Mitarbeitern (9), (47), (48) sowie von D. Braun (2) beschriebenen Verfahren hydrolysiert, indem je 25 mg Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr 27 Std. lang bei 110°C mit halbkonzentrierter (etwa 18%iger) Salzsäure reagierten. Nach dem Abkühlen wurden die Gläser geöffnet, ihr Inhalt wurde unter Nachspülen mit Wasser in eine kleine Glasschale überführt. Durch zweimaliges Eindampfen bis zur Trockene wurde die Salzsäure entfernt, der Rückstand dann mit einigen Millilitern Äthanol aufgenommen und für die dünnschichtchromatographische Analyse verwendet. Als Startfleck wurden je etwa 2 μ l Hydrolysat aufgetragen.

Dünnschichtmaterial: Mit Kieselgel beschichtete Kunststoff-Folien der Firma Machery & Nagel ohne Gipszusatz.

Laufmittel : Chloroform, Methanol, 17%ige Ammoniaklösung, Wasser (45 : 45 : 7 : 3).

Detektionsmittel : Aufgesprühte Ninhydrinlösung.

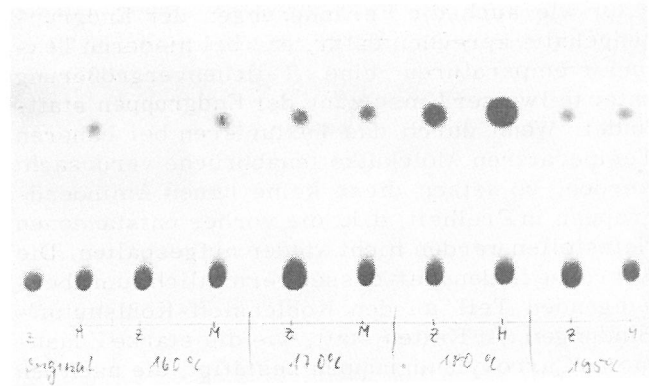


Bild 24
Dünnschichtchromatogramm der Polyamidhydrolysate
Z = Perlongarn, M = Borgolon

Die photographische Aufnahme eines auf diese Weise erhaltenen Chromatogramms zeigt das Bild 24.

Die untere Fleckenreihe rührt von der ϵ -Aminocapronsäure her, wie durch chromatographischen Vergleich mit der reinen Aminosäure bestätigt wurde. Die obere Reihe mit Flecken unterschiedlicher Intensität konnte zunächst nicht gedeutet werden. Dasjenige Hydrolysat, das den intensivsten Fleck der oberen Reihe geliefert hatte, wurde deshalb in größerer Menge chromatographiert, d. h. als Startfleck ein breiter Streifen des Hydrolysats aufgetragen und die Dünnschicht-Folie dann in derselben Weise wie vorher behandelt. Durch vorsichtiges Anfärben eines schmalen Randstreifens wurde die Lage des Substanzstreifens ermittelt, der dem beschriebenen oberen Fleck entsprach. Der Streifen wurde aus der Folie herausgeschnitten und die darin befindliche Substanz mit Hilfe der Durchlaufchromatographie in dem einen zugespitzten Ende konzentriert. Dann wurde das substanzhaltige Kieselgel von der Folie abgeschabt, mit wenig Butanol ausgeschüttelt, das Kieselgel abzentrifugiert und die Butanollösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand ließ sich mit Kaliumbromid verpressen und lieferte bei der Untersuchung mit dem Infrarotspektrophotometer ein Spektrum, das dem des Aminocapronsäure-Hydrochlorids entsprach.

Flecke, die von einem Vernetzungsprodukt der Aminocapronsäure herrühren könnten, waren auf keinem der Chromatogramme erkennbar, obwohl jede Garnprobe dreimal verschieden lange hydrolysiert wurde (24 Std., 27 Std. und 48 Std.) und obwohl die verschiedensten Laufmittel neben dem anfangs genannten ausprobiert wurden.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 5

Während nennenswerte chemische Veränderungen der Polyamidfasern durch das Texturieren nicht nachgewiesen werden konnten, wie der Abschnitt 4 gezeigt hatte, wirkte sich die Temperatureinwirkung auf die Teilchengröße der makromolekularen Substanz offenbar deutlich aus. Der Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der Texturierungstemperatur

ratur wie auch die Veränderungen der Endgruppengehalte sprechen dafür, daß bei niederen Texturierungstemperaturen eine Teilchenvergrößerung unter teilweiser Umsetzung der Endgruppen stattfindet. Wenn durch das Texturieren bei höheren Temperaturen Molekülkettenabbrüche verursacht werden, so setzen diese keine neuen Aminoendgruppen in Freiheit, d. h. die vorher entstandenen Netzstellen werden nicht wieder aufgespalten. Die Abbrüche finden statt dessen vermutlich zum überwiegenden Teil an den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Ketten statt, wie die starke Zunahme an Carboxylendgruppen bestätigt, die nach den Abbrüchen offenbar durch Oxydation mit Luftsauerstoff entstehen.

Versucht man, aus den Endgruppengehalten rechnerisch auf die Molekülgrößen zu schließen, so ergeben sich die folgenden Zahlenwerte:

Das unbehandelte Borgolon ergab bei der Aminowerte bei der Carboxylendgruppenbestimmung Werte von etwa 75 m Mol/kg Fasermaterial. Dieser Endgruppenwert entspricht einem Molekulargewicht von etwa 13 300. Legte man nur Carboxylendgruppenwerte zugrunde, so käme man nach dem Texturieren bei 180°C auf ein Molekulargewicht von 22 000, nach dem Texturieren bei 195°C auf ein solches von etwa 8 500. Unter der vereinfachten Annahme, daß keine Aminoendgrup-

pen durch Kondensationsregler blockiert seien, müßte nach dem Verlauf dieser Endgruppengehalte dagegen das Molekulargewicht mit der Texturierungstemperatur schrittweise ansteigen bis zu etwa 22 000 nach dem Texturieren bei 195°C. Der Widerspruch zwischen diesen beiden Rechenergebnissen läßt sich nur unter Zugrundelegung verschiedener Reaktionsabläufe für die beiden Molekülendgruppen beseitigen, z. B. durch die Annahme des obenbeschriebenen Reaktionsverlaufs.

Beziehen wir nunmehr die Ergebnisse der in Abschnitt 4 beschriebenen Versuche in unsere Betrachtungen ein, so müssen wir zu dem Schluß kommen, daß die Zunahme der Lösezeit in Schwefelsäure und Abnahme der Löslichkeit in Salzsäure und Ameisensäure offenbar nur von der Stärke der Vernetzung oder Zahl der Netzstellen abhängen, dagegen nicht von der (viskosimetrisch ermittelten) Teilchengröße, denn diese nimmt ja nach der Hochtemperaturtexturierung ab. Die Zunahme des Carboxylendgruppengehalts könnte sich - falls überhaupt ein Einfluß zu erwarten wäre - ebenfalls durch eine Abnahme der Säurelöslichkeit bemerkbar machen. Vermutlich sind die zu lösenden Moleküle oder Molekül-Komplexe aber viel zu groß, als daß sich ihre Endgruppen auf die Löslichkeit merklich auswirken könnten.

6.1 Jodsorption

Für diese von Schwertassek (32) beschriebene Untersuchung wurden die Garne nicht mit Petroläther, sondern seiner Verfahrensweise entsprechend 4 Std. mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und dann in etwa 7 mm lange Abschnitte zerkleinert. Die Abschnitte wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; anschließend wurden je 0,2 g in Wägegläser eingewogen und mit 1,2 ml einer aus 5 g Jod, 40 g Kaliumjodid und 50 ml Wasser bestehenden Jodlösung bei 22,5°C gut benetzt. Nach 5 Min. Einwirkungszeit wurde das gesamte Reaktionsgemisch in Erlenmeyerkolben mit 100 ml Wasser von 22,5°C übergeführt und eine Stunde im Thermostaten auf dieser Temperatur gehalten. Nach je 10 Min. wurden die Kolben kurz geschüttelt. Anschließend wurden aus jedem Kolben 75 ml abpipettiert und mit 0,02 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator titriert. Es wurde ein Blindversuch mit 100 ml Lösung durchgeführt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$\text{Sorptionzahl} = \frac{(a - b \cdot 1,35) \cdot F \cdot 2,538}{0,2}$$

worin a = Verbrauch an Thiosulfat in ml beim Blindversuch
 b = Verbrauch an Thiosulfat in ml beim Hauptversuch
 F = Faktor der 0,02 n Thiosulfatlösung bedeuten.

Der Verlauf der Jodsorption in Abhängigkeit von der Texturtemperatur ist auf dem Bild dargestellt. Beide Garne zeigen eine sehr hohe Sorption nach dem Texturieren bei 160°C. (Die Sorption des Grundmaterials wurde nur am Perlon garn gemessen.) Das Texturieren bei höheren Temperaturen setzte die Jodsorption wieder herab. Nur bei 180°C Texturiertemperatur war nochmals eine etwas höhere Sorption zu beobachten. Schwertassek führt die Jodsorption der Cellulosefaser auf eine physikalische Einlagerung der Jodatome in geordnete Bereiche der Faserstrukturen zurück (31). Ob man sich die Jodsorption in der Nylonfaser in ähnlicher Weise vorstellen darf,

ist bisher nicht sicher. Die Abnahme der Jodsorption scheint jedenfalls mit einer Zunahme an Kristallinität in der Faser einherzugehen, wie sie von mehreren Verfassern für steigende Texturtemperatur beschrieben ist (15), (26).

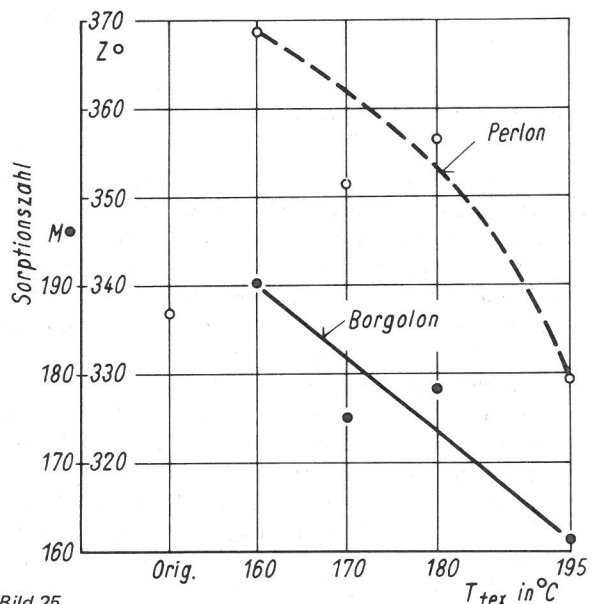


Bild 25
Jodsorption der Garne

6.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Angeregt durch die Arbeiten von Illers und Haberkorn (15) sollten bei verschiedenen Temperaturen texturierte Proben des Borgolons thermoanalytisch untersucht werden. Dazu wurden je 50 mg petrolätherextrahiertes Garn in einem kleinen Aluminiumtiegel in eine Differential-Thermoanalyse-(DTA) Apparatur der Firma Linseis eingebracht. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°C/Min. Als Vergleichssubstanz wurden unter denselben Bedingungen 175 mg Siliconöl erwärmt. Beide Tiegel befanden sich dabei in einer Heliumatmosphäre. Der Temperaturanstieg des Ofens und die mit Hilfe von Thermolementen gemessene Temperaturdifferenz zwischen Garnprobe und Vergleichssubstanz wurden jeweils von einem Schreiber registriert. Eine typische auf diese Weise erhaltene Registrierkurve ist auf dem Bild 26 wiedergegeben. Die linke Linie zeigt von

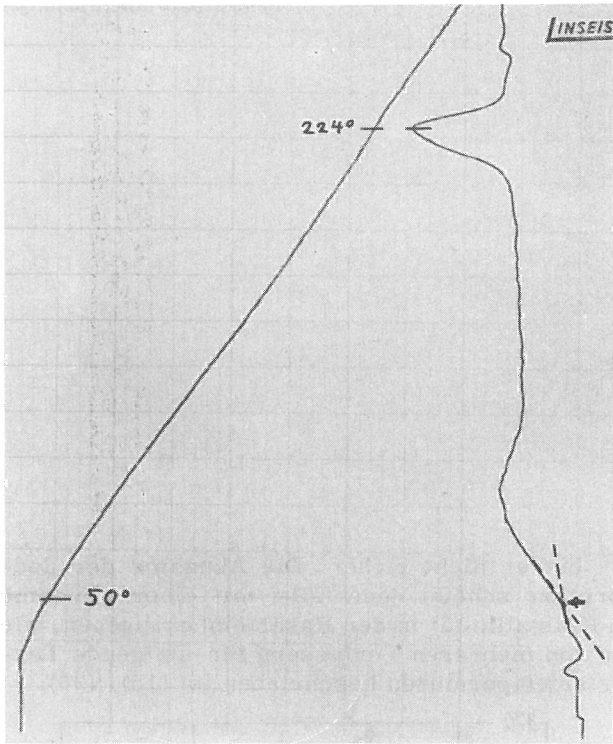


Bild 26
DTA-Kurve des bei 180°C texturierten Borgolons

unten nach oben den Temperaturanstieg des Ofens an, die rechte die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichssubstanz. Die verschiedenen texturierten Garne und das Grundmaterial ergaben im wesentlichen dieselben Ergebnisse: Das Einschalten der Heizung verursachte zunächst eine leichte Unruhe in der DTA-Linie und einen kleinen Ausschlag nach rechts, d. h. zur exothermen Seite. Der schwache Wendepunkt der Kurve im Bereich um etwa 50°C darf vermutlich als Glastemperatur T_g interpretiert werden (15). Ihre Lage entspricht der in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (24) genannten T_g -Temperatur, während von Black und Preston in (23) für Nylon-6 ein T_g -Wert von 75°C angegeben wird. Nach Ke und Sisko (17) hängt die Glasübergangstemperatur weitgehend von der Aufheizrate, dem Molekulargewicht und dem inneren Spannungszustand des Polymeren ab. Möglicherweise beruht der Unterschied zwischen den beiden genannten T_g -Werten auf einer Abweichung in einer dieser Versuchsbedingungen.

Dann folgt der erwähnte flache, endotherme Peak, der ebenfalls bei allen Proben auftritt, also nicht vom Texturieren herrühren kann. Möglicherweise zeigt er einen thermischen Spannungszustand an, den das Nylon beim Spinnen oder bei der darauffolgenden Verstreckung erhalten hat. Dafür spräche, daß dieser flache Peak beim nichttexturierten Originalmaterial eine größere Fläche besitzt, d. h. daß eine größere Wärmeenergie nötig ist, um die Spannung zu beseitigen. Bei den texturierten Garnen ist die Spannung durch die Texturierung teilweise "herausgetempert". Infolgedessen weisen deren Peaks an dieser Stelle eine kleinere Fläche auf, wie die in der Tabelle 3 an-

Tabelle 3
Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse

Kennwert	Lage der Kennwerte in °C, Peakflächen in mm ²				
	Originalmaterial	160°C	170°C	180°C	195°C
flacher Peak					
Anfang	55	59	56	59	60
Maximum	89	88	85	87	88
Ende	136	122	118	121	127
Fläche	262	146	140	127	166
Schmelzpeak					
Anfang	206	200	202	203	203
Maximum	224	224	224	224	224
Ende	246	241	240	240	242
Fläche	208	200	198	194	200

gegebenen Zahlenwerte zeigen. Man könnte auch sagen: Dieser DTA-Peak stellt das "thermochemische Analogon" zu dem im Abschnitt 3.2 beschriebenen Restschumpf dar.

Jeder in der Tabelle angegebene Wert stellt das Mittel aus zwei Bestimmungen dar, deren Ergebnisse kaum voneinander abweichen.

In ihrem weiteren Verlauf nach oben zeigt die DTA-Linie dann jeweils den ebenfalls endothermen Schmelzpeak an, dessen Maximum für alle Proben bei 224°C liegt, und dessen Fläche für die verschiedenen Proben nur geringfügig voneinander abweicht.

Die DTA-Untersuchungen brachten insgesamt nur das Ergebnis, daß das Texturieren auf einige Eigenschaften der Garne wie eine Temperung wirkt, d. h. einen Teil der im Material "eingefrorenen" inneren Spannungen durch Wärmeeinwirkung beseitigt.

6.3 Röntgenuntersuchungen

6.3.1 Weitwinkelaufnahmen

Die Röntgen-Weitwinkelaufnahmen wurden in einer Ruck-Flachfilmkamera mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung angefertigt. Als Beispiele sind auf den Bildern 27 bis 31 die Weitwinkelaufnahmen des Borgolons wiedergegeben, auf dem Bild 32 die Zuordnung der Reflexe. Sie zeigen, daß im Ausgangsmaterial (Bild 27) im wesentlichen die monokline α -Struktur vorliegt. Auf dem Äquator sind die (200)- und (020)-Reflexe zu sehen, wobei berücksichtigt werden muß, daß der (020)-Reflex die (220)-Interferenz überlagert. Auf dem Meridian liegt die (002)-Interferenz.

Ihre relativ starke Intensität weist ebenso wie die Intensität der Schichtlinien darauf hin, daß die Nebeneinanderordnung der Ketten, wenn auch nur geringfügig, gestört ist. Nach Kast (49) kann man die Schichtlinienstreifen als ein Anzeichen für eine unregelmäßige Verschiebung der Rostebenen parallel zueinander auffassen, die die Elementarzellen des Gitters stört.

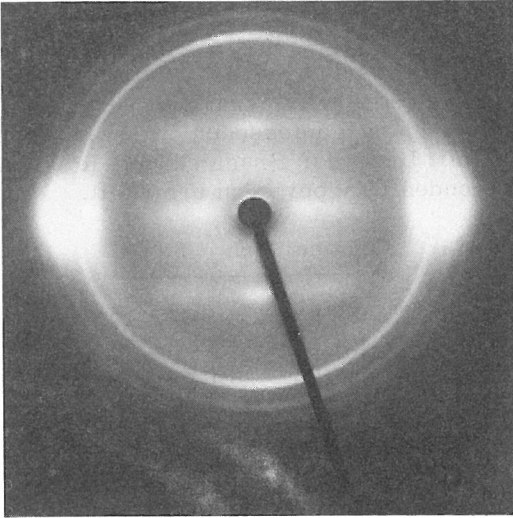


Bild 27
Weitwinkel-Röntgenbeugungsbild des Borgolon-Originalmaterials

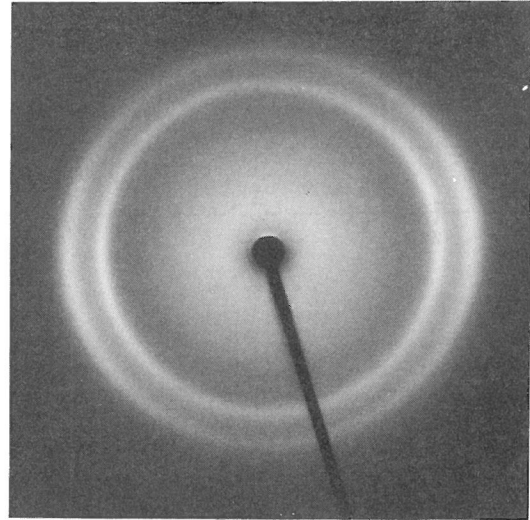


Bild 30
Weitwinkel-Röntgenbeugungsbild des bei 180° C texturierten Borgolons

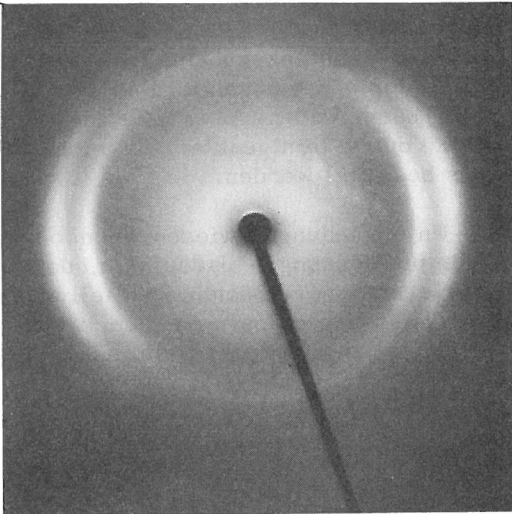


Bild 28
Weitwinkel-Röntgenbeugungsbild des bei 160° C texturierten Borgolons

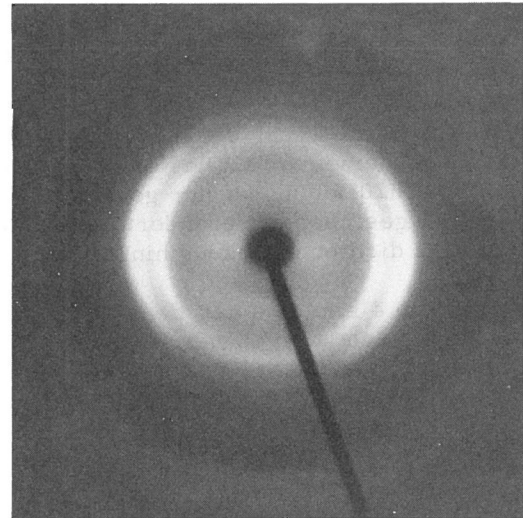


Bild 31
Weitwinkel-Röntgenbeugungsbild des bei 195° C texturierten Borgolons

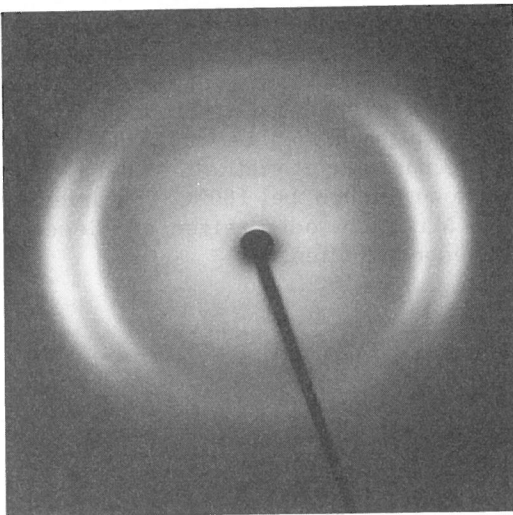


Bild 29
Weitwinkel-Röntgenbeugungsbild des bei 170° C texturierten Borgolons

Die intensive Wärmeeinwirkung beim Texturieren macht sich auch hier analog zu der im Abschnitt 6.2 beschriebenen Temperaturung als "Vergrütung" des Materials bemerkbar. D.h. die Röntgenbilder sprechen ebenfalls dafür, daß vom Verstrecken her im Material vorhandene innere Spannungen durch das Texturieren teilweise abgebaut werden.

Offenbar verbessert sich dabei auch die Nebeneinanderordnung der Ketten und dies zeigt sich im Röntgendiagramm als Abnahme des (002)-Reflexes bei den texturierten Fasern (Bilder 28 bis 31). Aus der Abnahme der radialen Halbwertsbreite der Äquatorreflexe ist ersichtlich, daß parallel dazu die Kristallitgröße zunimmt.

Die Zunahme der azimutalen Halbwertsbreite ist erheblich. Sie weist auf eine starke Desorientierung der Kristallite hin. Im Falle des bei 180°C texturierten Borgolons (Bild 30) könnte man sogar von einem vollkommen desorientierten Sub-

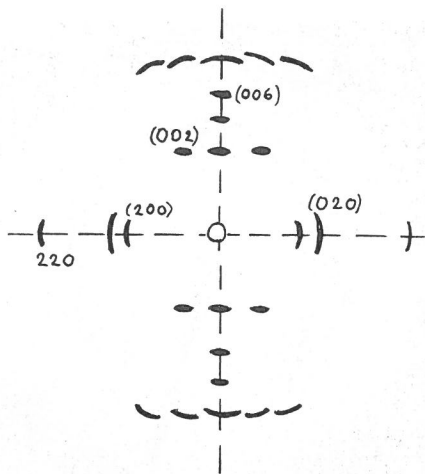


Bild 32
Zuordnung der Weitwinkelreflexe

strat sprechen, wenn man nicht annehmen müßte, daß die Zunahme der azimuthalen Halbwertsbreite z. T. auf der Kräuselung des texturierten Garns beruhen würde. Offenbar überlagern sich auch hier zwei Effekte. Einerseits wird die Länge der Sichel aufgrund der zweifellos vorhandenen Desorientierung der Kristallite vergrößert, zum anderen ruft die Kräuselung des Garns einen gleichartigen Effekt hervor (50). Die Netzebenenabstände (200) und (020) erfahren nur geringere, statistisch nicht gesicherte Veränderungen in Richtung auf eine dichtere Packung hin.

In der Tabelle 4 sind die aus den Röntgenbildern zu entnehmenden Netzebenenabstände zusammengestellt.

Tabelle 4
Ergebnisse der Röntgenweitwinkelmessungen

Äquatorreflexe Vorbehandlung des Garns	ermittelte Netzebenenabstände in Å			
	Borgolon		Perlon	
	(200)-Ebene	(020)-Ebene	(200)-Ebene	(020)-Ebene
Originalgarn texturiert bei				
160°C	4,40	3,62	4,37	3,81
170°C	4,41	3,67	4,37	3,76
180°C	4,42	3,62	4,37	3,73
195°C	4,40	3,62	4,40	3,76
Meridianreflexe	ermittelte Abstände in Å			
	Borgolon, (002)-Ebene		Perlon, (002)-Ebene	
Originalgarn	8,25		8,1	

6.3.2 Kleinwinkelmessungen

Für die Untersuchungen im Kleinwinkelbereich stand eine Kiessig-Kamera zur Verfügung. Aus den am Borgolon gemessenen Intensitätsmaxima wurden mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung die nachfolgenden Langperioden ermittelt.

Originalgarn	69 Å
texturiert	
bei 160°C	86 Å
170°C	91 Å
195°C	94 Å

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschnitt 6

Jodsorption und Röntgenanalyse haben gezeigt, daß auch an den hier untersuchten Materialien mit steigender Texturierungstemperatur der Anteil an kristalliner Substanz zunahm und die Orientierung der Kristallite abnahm. Das von Rau und Schwair (27) beschriebene Anwachsen der Langperiode konnte durch Röntgenkleinwinkelmessungen gleichfalls bestätigt werden.

Die DTA-Untersuchungen wiesen ebenso wie die Restschrumpf-Messungen darauf hin, daß durch das Texturieren innere Spannungen teilweise aus der Faser herausgetempert werden können, die von der Herstellung her im Material vorhanden sind.

Die Röntgenbilder der Borgolonproben machten wiederum besonders deutlich, welche außergewöhnliche Rolle die Texturierungstemperatur von 180°C spielt, nachdem früher schon die Ergebnisse einiger Extraktionsversuche, der massenspektrometrischen Untersuchungen und in schwächerem Maße auch die Reißfestigkeit des Borgolons, die Einkräuselung und die Jodsorption auf die Bedeutung dieser Temperatur hingewiesen hatten. Mehrere der genannten Eigenschaften verändern sich beim Texturieren unterhalb oder bis zu 180°C nur wenig, fallen jedoch beim Texturieren oberhalb 180°C unerwartet steil ab. Andere Materialkennwerte erreichen bei 180°C Texturierungstemperatur ein Maximum oder zeigen an dieser Stelle andere Besonderheiten.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, an texturierten Nylon-6-Garnen möglichst viele Untersuchungen durchzuführen, von denen überhaupt eine Aussage über die Veränderungen zu erwarten war, die das Material beim Texturierungsvorgang erfährt.

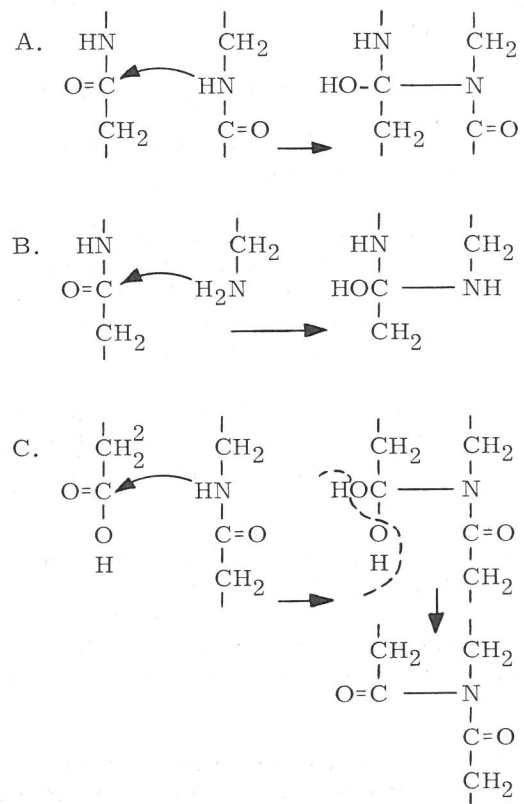
In früheren Arbeiten mit ähnlicher Aufgabenstellung waren meist nur einige Materialkennwerte verfolgt und die Untersuchungen waren oft an einem einzigen Garn durchgeführt worden, das in einer bestimmten Weise fixiert wurde. Hier wurden dagegen zwei Garne sehr verschiedener Herkunft verwendet und die Verfahren, nach denen die Garne texturiert wurden, waren ebenfalls unterschiedlich. Soweit die Kennwerte beider Garne bestimmt werden konnten, zeigten die Ergebnisse trotz einzelner voneinander abweichender Meßwerte insgesamt meist eine übereinstimmende Tendenz, so daß sie wohl mit Recht als charakteristisch für texturierte Nylon-6-Garne angesehen werden dürfen.

Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich das folgende Bild: Werden Nylon-6-Garne texturiert, so werden etliche ihrer Eigenschaften verändert. Die Veränderungen bedeuten zum Teil eine Verbesserung, zum Teil eine Verschlechterung ihres textilen Nutzungswertes.

Im Bereich der Feinstruktur werden die durch Röntgenkleinwinkelmessungen ermittelten Langperioden vergrößert. Weiterhin nimmt die Orientierung der Kristallite ab und der Anteil an kristalliner Substanz zu, wie die Röntgenweitwinkelaufnahmen zeigten. Durch Pyrolysegaschromatographie, Massenspektrometrie oder Infrarotspektroskopie nachweisbare chemische Veränderungen wie z. B. die Bildung neuer funktioneller Gruppen oder ein Verschwinden solcher Gruppen finden nicht statt oder höchstens in so geringer Menge, daß sie sich den genannten Nachweismethoden entziehen.

Die Polymerketten werden jedoch, vermutlich unter teilweisem Verbrauch ihrer funktionsfähigen Endgruppen, untereinander vernetzt, wie sich

aus dem Verlauf ihrer Amino- und Carboxylendgruppengehalte ergibt. Als Beispiele für derartige Vernetzungsreaktionen wären denkbar:



Reaktion A als Quervernetzung zwischen zwei Polymerketten, die Reaktionen B und C als Anknüpfung von Amino- und Carboxylendgruppen an das Mittelstück eines anderen Kettenmoleküls.

Bei der sauren Hydrolyse derartig vernetzter Gebilde werden die Vernetzungsstellen vermutlich ebenso wie die sonstigen Peptidbindungen gespalten und die makromolekularen Bestandteile zu Aminocaprönsäure hydrolysiert; sie machen sich deshalb in den anschließend angefertigten Dünnschichtchromatogrammen nicht bemerkbar.

Durch die beschriebenen Vernetzungen wie auch durch die Zunahme des kristallinen Anteils wird das Nylongarn spröder, d. h. die Dehnungswerte fallen ab. Würden durch Kondensationsreaktionen häufigere Kettenverlängerungen eintreten, wie sie Fester (5) aus seinen Versuchsergebnissen entnahm, müßte das Gegenteil eintreten, also die Dehnung größer werden.

Weiterhin steigt aufgrund der Vernetzungen die Viskosität der Polyamide in Lösung zunächst deutlich an, da schon durch wenige Netzstellen die Teilchengröße wesentlich erhöht wird. Monomerenmoleküle und Oligomere nehmen an den Vernetzungsreaktionen entweder nicht teil, werden nur zu einem sehr kleinen Anteil verbraucht oder spielen dabei eine untergeordnete Rolle, denn die Gehalte an methanol- und wasserextrahierbaren Bestandteilen steigen im wesentlichen mit der Texturtemperatur an.

Deutlich bemerkbar machen sich die Vernetzungen dagegen in der Verlängerung der Lösezeit und in der Abnahme der Löslichkeit in Säuren. Diese Eigenschaften hängen offenbar sehr stark von der Teilchengröße ab.

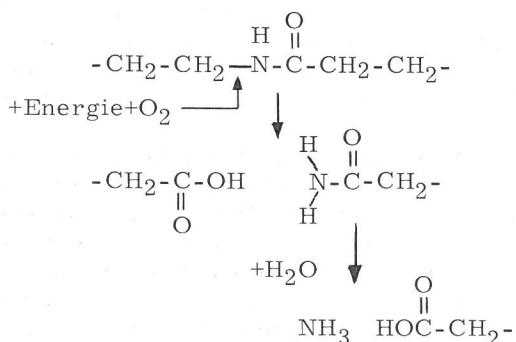
Auf die übrigen untersuchten Eigenschaften wirkt sich die Vernetzung anscheinend wenig aus. Sie werden vermutlich stärker durch andere beim Texturieren stattgefundenen Vorgänge beeinflusst.

Bei hohen Texturtemperatur, d. h. von 180°C an und darüber tritt ein anderer Vorgang merklich in Erscheinung, der bei den tieferen Temperaturen nur in der Abnahme der Reißfestigkeit zu erkennen war: Der Kettenabbruch.

Deutlich demonstriert wird er durch die starke Zunahme an Carboxylendgruppen, die sich praktisch nicht anders erklären läßt, und durch die Abnahme der Viskosität.

Beim Kettenabbruch findet vermutlich neben anderen thermischen Abbaureaktionen auch der von Valk und Mitarbeitern (19), (20), (34), (35) ausführlich untersuchte, im Abschnitt 1.2 beschriebene Angriff auf die N-vicinale Methylengruppe statt.

Falls bei diesen Vorgängen neue Aminoendgruppen entstehen, müssen diese jedoch weiterreagieren, da ihr Anteil beim Texturieren niemals zu- sondern immer abnimmt. Evtl. könnten die folgenden Reaktionen ablaufen:



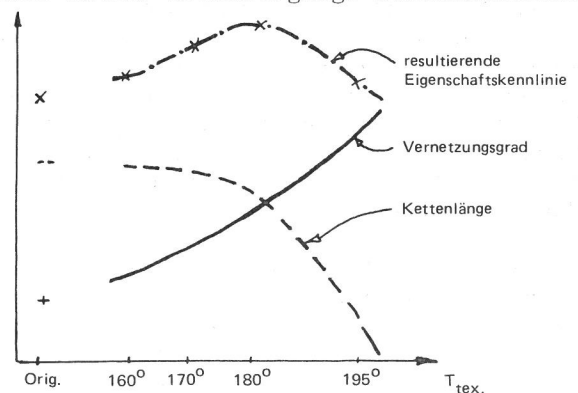
Das aus den Massenspektren der Garne teilweise vermutete Ion $\text{H}_2\text{N}^+\text{C=O}$ ($m/e = 44$) darf vielleicht als Bestätigung für derartige Reaktionsabläufe angesehen werden.

Da mit großer Wahrscheinlichkeit bei den Kettenabbruchreaktionen auch Monomeres und Oligomere entstehen, wird der Gehalt an methanol- und wasserextrahierbaren Bestandteilen mit steigender Texturtemperatur größer, beim Perlongarn fällt er allerdings nach Überschreiten eines Maximalwertes zu 195°C Texturtemperatur hin wieder etwas ab. Die ansteigende Tendenz der extrahierbaren Bestandteile beim Borgolon wird sehr eindrucksvoll durch das Massenspektrum dieses bei 195°C texturierten Garns unterstrichen, das einen kräftigen Massenpeak für $m/e = 113$ enthält.

Der oberhalb 180°C Texturtemperatur so deutlich werdende Kettenabbruch macht sich anwendungstechnisch in der Reißfestigkeit des Perlongarns und daneben vermutlich noch im steilen Abfall der Einkräuselung dieses Garns bemerkbar: Die "Spannkraft" der federartigen Spiralstruktur ist bei kürzeren Molekülketten verständlicherweise geringer.

Zwei andere in dieser Arbeit betrachtete Eigenschaftsänderungen, die Abnahme des Restschumpfs und die Verringerung des flachen Anfangspeaks in der DTA-Kurve nach dem Texturieren scheinen nicht mit der Vernetzung oder dem Kettenabbruch im Zusammenhang zu stehen, sondern reine Tempereffekte zu sein, durch die im Material vorhandene Spannungen abgebaut werden. Durch die Röntgenweitwinkeluntersuchungen wird diese Annahme offenbar bestätigt. Ganz analog wurde das Nebeneinanderauftreten von Vernetzungs- und Kettenabbruchreaktionen von Wegener und Egbers (38) auch als Erklärung für das Verhalten von Nylon-6-Fasern nach Bestrahlung mit schnellen Elektronen angenommen. Nach ihren Angaben überwiegt in diesem Fall bis zu einer Bestrahlungsdosis von 8 Mrad der Vernetzungsvorgang, bei höheren Bestrahlungsdosen nimmt die Zahl der Kettenspaltungen rasch zu.

Die außergewöhnliche Stellung der Texturtemperatur 180°C wird nunmehr nach Zurückführung der beobachteten Eigenschaftsänderungen beim Texturieren auf zwei Hauptvorgänge: Vernetzung und Kettenabbruch besser verständlich. Durch Überlagerung der beiden Vorgänge entsteht bei dieser Temperatur ein ausgezeichneter Punkt etwa so, wie er in der nachfolgenden Skizze durch Addition zweier Grundvorgänge zustandekommt.



Unter der Voraussetzung eines solchen Verlaufs, wie ihn die aus der Addition der beiden Grundvorgänge resultierende Eigenschaftskennlinie zeigt, lassen sich auch diejenigen Eigenschaftsänderungen sinnvoll erklären, die vorher schwer verständlich waren, weil sie Maxima oder andere Unstetigkeiten aufwiesen, z. B.: Der Verlauf der Viskosität, eines Teils der extrahierbaren Bestandteile und der Jodsorption sowie die Besonderheiten der 180°C-Temperatur in der Röntgenanalyse und der massenspektrometrischen Untersuchung.

Es wäre denkbar, daß einige resultierende Eigenschaftskennlinien nicht nur von Vernetzung und Kettenabbruch abhängen. Weisen die Veränderungen der Grundeigenschaften, aus denen sich eine Resultierende zusammensetzt, in Abhängigkeit von der Texturierter Temperatur einen etwas anderen Verlauf auf als die in der Skizze wiedergegebenen, so kann das Maximum evtl. etwas von 180°C abweichen.

Zu klären bliebe noch die Frage, welche Hinweise der Praktiker aus dem Ergebnis der vorlie-

genden Arbeit entnehmen kann. Zur Texturierter Temperatur wäre zu sagen, daß sie möglichst unterhalb von 180°C bleiben sollte, weil bei dieser Temperatur etliche Reaktionen offenbar schon mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, die den Nutzungswert des Nylon-6-Garns herabsetzen.

Um den Zustand des Garns zu kontrollieren, scheint es zweckmäßig zu sein, neben den vielfach üblichen Reißfestigkeits- und Dehnungsmessungen die Viskosität des Materials in Lösung zu messen, da sie mit relativ geringem apparativem Aufwand (einfaches Durchfluß- oder Rotationsviskosimeter) und sehr schnell eine Auskunft über den Vernetzungszustand bzw. den Verlauf der Abbauerscheinungen des Polyamidmoleküls gibt.

Sollen weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden, wären zunächst Bestimmungen der Löslichkeit in etwa 64 gew. %iger Ameisensäure zu empfehlen - die bestgeeignete Säurekonzentration kann je nach verwendetem Polyamidmaterial etwas verschieden liegen - oder Endgruppentitrationen, die allerdings größeren apparativen Aufwand an Titriergeräten und Erfahrungen in der Durchführung erfordern.

Danksagung

Im Deutschen Wollforschungsinstitut, Leiter Prof. Dr.-Ing. H. Zahn, haben besonders die Herren Dr. H. Baumann, Dipl.-Ing. W. Lindner und Dipl.-Biochem. V. Rossbach durch Hilfe bei der Beschaffung des Garnmaterials, durch Diskussion der Meßergebnisse und durch die Anfertigung der Röntgenbilder wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

In der Bundesanstalt für Materialprüfung halfen mehrere Mitarbeiter der Fachgruppe "Kautschuk, Kunst- und Anstrichstoffe", "Textilien und Leder" und "Sonderprüfverfahren für organische Stoffe" durch Ausführung der experimentellen Arbeiten mit. Die Versuche in der Fachgruppe "Textilien und Leder" wurden besonders durch deren Leiter Herrn Prof. Dr.-Ing. Lothar Meckel sehr unterstützt.

Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

8. Literaturverzeichnis

- 1 Arakawa, T., F. Nagotoshi, N. Arai
Journal of Polymer Science Part B "Polymer Letters" 6 (1968) S. 513
- 2 Braun, D., Vorendohre
Kunststoffe 57 (1967) S. 821
- 3 Budzikiewicz, H., C. Djerassi, D. A. Williams
"Mass Spectrometry og organic Compounds"
Holden-Day inc. San Francisco 1967
- 4 Fester, W.
Kolloid-Z. und Z. für Polymere 188 (1963) S. 127
- 5 Fester, W.
Z. f. d. ges. Textilindustrie 66 (1964) S. 955
- 6 Feuerberg, H.
GIT, Fachz. f. d. Laboratorium 13 (1969) S. 1185
- 7 Fourné, F.
Textilpraxis 12 (1957) S. 797, S. 1014
- 8 Harrick, N. J.
"Internal Reflection Spectroscopy", Inter-science Publishers, New York 1967
- 9 Heidemann, G., P. Kusch, H. J. Nettelbeck
Z. Analyt. Chem. 212 (1965) S. 401
- 10 Heidemann, G., H. J. Nettelbeck
Faserforsch. und Textiltechn. 18 (1967) S. 183
- 11 Heidemann, G., H. Zahn
Makromol. Chem. 62 (1963) S. 123
- 12 Hofman, H., A. B. El Shafie Darwish
Chemiefas. 20 (1970) S. 895
- 13 Hornuff, G. v., W. Krause, D. Dorning, D. Harnack
Deutsche Textiltechnik 20 (1970) S. 232
- 14 Hummel, D. O., F. Scholl
"Atlas der Kunststoffanalyse" Band 1 Tl. 2
Carl Hanser, München 1968, Spektr. Nr. 1191
- 15 Illers, K. H., H. Haberkorn
Bericht des BASF-Meß- und Prüflabors 1970
- 16 Juilfs, J.
Melliand Textilber. 42 (1961) S. 737
- 17 Ke, B., A. W. Sisko
Journal Polymer Science 50 (1961) S. 87
- 18 Kirchner, H.
Deutsche Textiltechnik 9 (1959) S. 43
- 19 Krüßmann, H.
Diss. TH Aachen 1969
- 20 Krüßmann, H., G. Heidemann, G. Valk, G. Dugal
Angew. Chemie 81 (1969) S. 226
- 21 Kupfer, W.
Z. Analyt. Chemie 192/1 (1963) S. 219
- 22 Kakinson, R.
Journal Text. Inst. 58 (1967) S. 1
- 23 Mark, H. F., S. M. Atlas, E. Cernia
"Man-made Fibers" Bd. 2 S. 188 - 364
Interscience Publishers, New York 1968
- 24 Mark, H. F., G. Gaylord, N. M. Bikales
"Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Bd. 10, S. 347 - 597
Interscience Publishers New York 1969
- 25 Martin, W.
Chemiefasern 20 (1970) S. 740
- 26 Parisot, A., P. Bouriot
Votr. auf der Annual Conference des Textile Inst. über "Bulk, Stretch and Texture", Baden-Baden 1966
- 27 Rau, H., V. A. Schwair
Melliand Textilber. 47 (1966) S. 1423
- 28 Reinisch, G., K. Dietrich
Faserforsch. und Textilt. 21 (1970) S. 376

- 29 Scherzberg, H.
"Texturierte Garne" Sonderheft der Melliand
Textilber. Heidelberg 1968 S. 51
- 30 Schlack, P.
Votr. auf der Jahrestagung des Forschungs-
kuratoriums Gesamtextil, Ref. in Chemiefas.
1963 S. 911
- 31 Schwertassek, K.
Faserforsch. und Textiltechn. 9(1958) S. 361
- 32 Schwertassek, K.
Faserforsch. und Textiltechn. 10(1959) S. 475
- 33 Sonntag, F.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 70(1968) S. 256
- 34 Valk, G., G. Heidemann, G. Dugal, H. Krüß-
mann
Angew. Makromol. Chemie 10(1970) S. 135
- 35 Valk, G., H. Krüßmann, G. Dugal, C. Gentsch
Angew. Makromol. Chemie 10(1970) S. 127
- 36 Valko, E.I., C.K. Chiklis
Journal of App. Polymer Science 9(1965)
S. 2855
- 37 Vollrath, L.
Deutsche Textiltechn. 15(1965) S. 548,
S. 614, S. 672
- 38 Wegener, W., G. Egbers
Chemiefasern 18(1968) S. 777, S. 872, S. 952
und 19(1969) S. 42
- 39 Wegener, W., C. Jammers
Chemiefasern 18(1968) S. 61
- 40 Weidner, H.P.
Lenzinger Berichte 26(1966) S. 110
- 41 Wimmers, D.
Diss. Aachen 1958
- 42 Zahn, H.
Z. ges. Textilindustrie 66(1964) S. 229
- 43 Zahn, H., J. Kunde, G. Heidemann
Makromol. Chem. 43(1961) S. 220
- 44 Zahn, H., R. Kockläuner, P. Rathgeber,
W. Gerstner
Makromol. Chem. 12(1954) S. 35
- 45 Zahn, H., H. Wolf
Melliand Textilber. 32(1951) S. 317
- 48 Zahn, H., B. Wolleemann
Melliand Textilber. 32(1951) S. 927
- 49 Kast, W. in H.A. Stuart:
"Die Physik der Hochpolymeren", Springer,
Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955, Bd. 3,
§ 11, S. 72/73
- 50 Wegener, W., R. Merkle
Chemiefasern 17(1967) S. 517