

Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern*

Von HANS KRÄSSIG**

Summary

The article describes the mechanism of crease resistance and crease recovery for synthetic and cellulosic fibres. The possibilities of introducing crease recovery properties into cellulose fibres are discussed and specific experimental work to the problem is presented.

In this work we attempted to open the structure of cellulose fibres by partial methylation, hydroxyethylation, and by Michael addition of acrylamide. It was hoped that by the accessibility introduced by these premodifications, we could alter the effect of subsequent wash-wear finishing.

Although the studies covered a much wider range of degree of substitution than previously reported, no technically interesting effects could be observed.

However, the observation that substitution with the non-reactive methyl groups causes a much greater decrease in dry crease recovery than the introduction of the reactive hydroxyethyl substituents supports strongly the hypothesis of the importance of interlaminar cross links for the dry crease recovery. The carbamoethyl groups have an intermediate effect, reflecting their lower reactivity in the cross-linking reaction.

In all the cases, premodification slightly favours the achievement of wet crease recovery, for which apparently intralaminar or intrafibrillar binding is essential. The cross-linking responsible for wet crease recovery seems not to be hindered by the introduction of either substituent.

Die natürlichen und künstlichen Cellulosefasern weisen zahlreiche geschätzte Eigenschaften auf, die sie speziell für die textile Verwendung interessant machen. Die Entwicklung der vollsynthetischen Fasern und ihre durch den stark wachsenden Verbraucherbedarf an Textilien stetig wachsende Produktion und Verwendung hat in den letzten zwanzig Jahren die Forderung des Verbrauchers an ein Textilfasermaterial um das Charakteristikum der «Pflegeleichtigkeit» erweitert. Unter diesem Begriff werden die Forderungen nach guter Knitterresistenz bzw. Knittererholung beim Tragen und im Verlaufe von Waschvorgängen, nach schneller Trocknung und nach weitgehender Bügelfreiheit zusammengefaßt. Die Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern werden dieser Forderung in einem größeren Maße gerecht als die natürlichen und künstlichen Cellulosefasern.

Das Knitterverhalten von Chemiefasern

Um das Verhalten der verschiedenen Fasern hinsichtlich ihres Knitter- und Knittererholungsverhaltens verstehen zu können, sind einige vereinfachte Betrachtungen

* Vorgetragen beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

** Adresse: Dr. HANS KRÄSSIG, Direktor Forschung und Entwicklung, Chemiefaser Lenzing AG, 4860 Lenzing O.Ö. (Österreich).

über den Faseraufbau unumgänglich. Im Aufbau der Faserstruktur sind die faserbildenden Makromoleküle in Kristalliten niedergelegt, deren mehrere zu Elementarfibrillen aneinandergereiht sind. Ihrer Länge wegen gehen die Makromoleküle durch mehrere Kristallite und verbindende Unordnungsbereiche hindurch. Diese Konzeption vom Bau der Elementarfibrillen wurde für den Fall der Cellulosefasern von HESS und Mitarbeitern¹ in der Weise schematisiert, wie es Abb.1 darstellt.

Diese fibrillaren Grundelemente lagern sich zu Aggregaten höherer Ordnung zusammen und bilden in einer

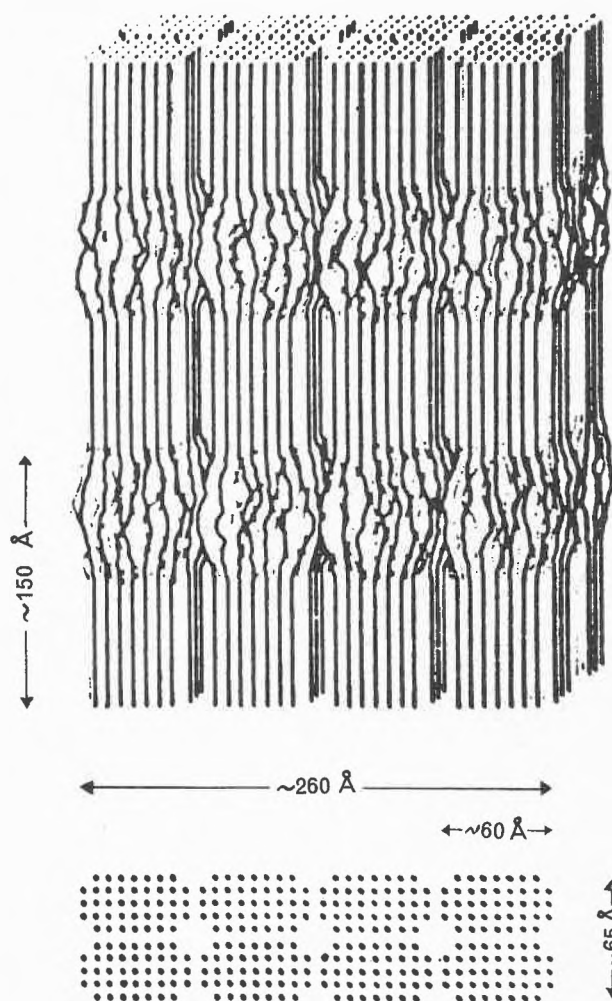


Abb.1. Modell des Aufbaues der Elementarfibrillen nach HESS und Mitarbeitern¹

¹ K. HESS, H. MAHL und E. GÜTTER, *Kolloid-Z.* 155 (1957) 1.

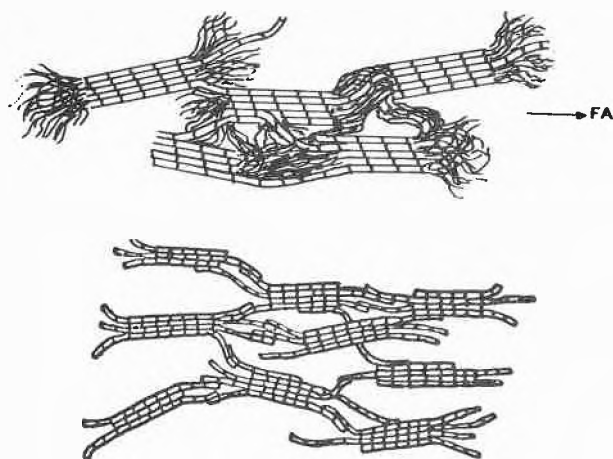


Abb. 2. Modelle des Aufbaues von Cellulosefasern
I: Fransenmizellarstruktur, II: Fibrillarstruktur

Art die Netzstruktur des Faserverbandes, wie es Abb. 2 zu veranschaulichen sucht.

Deformationsvorgänge, wie sie beim Dehnen und Reißen einer Faser oder bei der Knitterung derselben ablaufen, spielen sich vor allem sowohl in den die Kristallite innerhalb der Elementarfibrillen verbindenden Unordnungsbereichen in Form von Verschiebungen der Makromoleküle gegeneinander als auch in Form von Gleitvorgängen der Fibrillen bzw. Fibrillenaggregationen gegeneinander ab.

Der Verlagerung der Moleküle in den Unordnungsbereichen der Elementarfibrillen bzw. dem Gleiten der Fibrillen oder der Fibrillenaggregate wirken die zwischenmolekularen Bindungen entgegen. Im Falle der Cellulose oder der Polyamide werden diese durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen bzw. den Amidgruppen und im Falle der Polyester durch die Attraktionskräfte zwischen den Benzolkernen gestellt. Ihre Bindungsstärke und vor allem ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser bestimmen die Rückstellkräfte, die im Falle eines Deformationseinflusses diesem entgegenwirken bzw. eine verursachte Deformation rückgängig zu machen suchen. Von ihnen hängt es auch ab, inwieweit diese Kräfte auch beim Gebrauch bzw. der Reinigung eines Textilmaterials wirksam bleiben.

Auf Grund der hydrophoben Natur der Grundbausteine der Synthesefasern und der relativ größeren Unempfindlichkeit der bei ihnen wirksamen zwischenmolekularen Kräfte gegenüber Wasser erklärt sich die geringere Knitterneigung und das bessere Knittererholungsverhalten der Synthesefasern gegenüber den stark hydrophilen Cellulosefasern. Bei letzteren ist Wasser, soweit die geringere Packungsdichte in den intrafibrillaren Übergangsbereichen und den interfibrillaren Zwischenräumen ein Eindringen erlaubt, in der Lage, daselbst Wasserstoffbrückenbindungen zu sprengen. Dies ermöglicht molekulares und fibrilläres Gleiten und ein Nachgeben gegenüber Deformationskräften, denen nur

geringe Rückstellkräfte entgegenwirken. Beim Trocknen erfolgt dann eine Wiederbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und eine Fixierung der Deformation.

Diese spezifischen Eigenschaften der Cellulosefasern bedingt nicht nur ihr unbefriedigendes Knitterresistenz- bzw. Knittererholungsverhalten, sondern auch ihr hohes Wasseraufnahmevermögen, ihre starke Quellung und daher geringe Dimensionsstabilität und anderes mehr. Es würde zu weit gehen, in diesem Rahmen auf alle Folgerungen, die sich daraus ergeben, und auf die vor allem von den morphologischen Besonderheiten her erklärbareren Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Cellulosefasern einzugehen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Bemühungen, die Cellulosefasern stabiler gegen die Einflüsse von Wasser und anderen Quellungs-mitteln zu machen, sehr weit zurückreichen.

Die Knitterrechausrüstung der Cellulosefasern

Schon in den zwanziger Jahren hat man aufgrund überwiegend empirischer Überlegungen und praktischer Erfahrung nach Mitteln zur Versteifung und Verfestigung vor allem der künstlichen Cellulosefasern gesucht. Man lernte schon vor einigen Jahrzehnten², daß die Cellulosefasern durch Umsatz mit mehrfach funktionellen Verbindungen, deren aktive Gruppen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu reagieren vermögen, gegen die Einflüsse der Quellung durch Wasser und andere Agentien stabilisiert werden können. Man hat in der Zwischenzeit eine Vielzahl verschiedener «Veredlungsmittel» gefunden und praktisch eingesetzt, die, wie Formaldehyd, Dimethylolcarbamate oder Dimethylolharnstoffe und letzteren verwandte Verbindungen, hydrolysierbare Vernetzungen ergeben, während chlormethylierte Glykole, Divinylsulfone, Epichlorhydrine, Epoxide und Aziridinyilverbindungen hydrolysenbeständige Verbrückungen bilden.

Es soll kurz erwähnt sein, daß man sich selbst heute noch nicht allgemein einig ist, inwieweit die Wirksamkeit der Behandlung von Cellulose mit derartigen, vielfach auch mit sich selbst reagierenden Reaktionspartnern auf eine versteifende Einlagerung oder wirkliche Substitution bzw. Vernetzung zurückzuführen ist. Erst in jüngster Zeit mehren sich Beiträge, die beweisführend für tatsächliche Reaktion zwischen Cellulose und Reaktant und für die Vernetzung sprechen, wie es ZOLLINGER und Mitarbeiter³ für die Veredelung mit Divinylsulfonen zeigen konnten.

Eine nahezu unausweichliche Begleiterscheinung der Hochveredelung von Cellulose bis zu hohen Trockenknitterwinkeln ist jedoch eine starke Abnahme der Reißfestigkeit und der Abriebsfestigkeit. Sie ist ein-

² R. P. FOULDS, J. T. MARSH, F. C. WOOD, H. BOFFEY und O. TANKARD (Tootal Broadhurst Lee Co., Manchester), Brit. Pat. 291 473 und 291 474 vom 1. Dezember 1926, ausgeführt 5. Juli 1928; u. a.

³ TH. ABEND, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) Nr. 4, S. 1391.

Tabelle 1. Reißfestigkeitsabfall durch Säurehydrolyse mit und ohne Vernetzung

H ₂ SO ₄ + HCHO cm ³ /Liter	Dauer min	Monsanto-Zahl	% R. F.
350 + 0	1	—	91
	2	—	91
	4	—	90
	8	—	80
350 + 150	1	1,7	83
	2	2,2	77
	4	3,5	60
	8	4	52

deutig eine Folge der Veredelungsbehandlung, denn die Festigkeitseinbußen sind bei analogen Behandlungen ohne das Vernetzungsmittel minimal, wie Tabelle 1 anhand eigener Ergebnisse belegt. Auch die von vielen Bearbeitern⁴ festgestellte Festigkeitsregeneration nach Abziehen der Ausrüstung bzw. bei Spaltung empfindlicher Bindungen in erzielten Vernetzungsbrücken spricht deutlich hierfür. Man führt diese Festigkeitsverringern auf die Fixierung einer an sich schon für ein gleichzeitiges und gleichmäßiges Tragen einer wirkenden Reißkraft ungünstigen Lageverteilung der Faserbausteine durch die Vernetzung zurück. Auf jeden Fall sind die Festigkeitseinbußen der Grund dafür, daß man das Problem der sogenannten «Wash and Wear»-Ausrüstung von Cellulosetextilien heute immer noch als ungelöst ansehen muß und warum sich die Baumwollindustrie und die Erzeuger von künstlichen Cellulosefasern immer noch nach besseren Veredelungsmitteln und Verfahren umsehen müssen.

Chemische Vormodifikation und Knitterrechausrüstung

Die Beobachtung, daß bei der Reaktion der Cellulose mit bifunktionellen vernetzenden Reagentien im gequollenen Zustand gute Naßknittererholung ohne besondere Festigkeitsverluste zu erreichen ist, hat dazu geführt, daß Kombinationsverfahren der Quellvernetzung und Thermokondensation mit Reaktantharzen besondere Aufmerksamkeit und Anwendung fanden. Diese Beobachtung war auch der Ausgangspunkt für die Überlegungen vieler Bearbeiter, durch strukturöffnende Vorbehandlung die nachteiligen Effekte der vernetzenden Fixierung der Cellulosefaserstruktur aufzufangen. So hatten KULLMAN und Mitarbeiter⁵ in Amerika die strukturöffnende Wirkung der Vormodifikation durch Methylierung, Hydroxyäthylierung, Cyanoäthylierung und Carboxymethylierung im unteren Substitutionsbereich auf die nachfolgende Hochveredelung von Baumwoll-

geweben untersucht. Parallel hatten KAMOGAWA und SEKIYA⁶ in Japan den Einfluß der Aufpfropfung von Acrylamid studiert. Erst in diesem Jahre wurde uns bekannt, daß auch HAWORTH und Mitarbeiter⁷ in England den Einfluß der Methylierung eingehend studierten.

Da die Arbeiten von KULLMAN⁵ sich nur auf relativ niedrige Substitutionsgrade beschränkten, war unsere erste Zielsetzung daraufhin gerichtet, abzuklären, inwieweit höhere Substitutionsgrade und damit verbundene stärkere Strukturöffnung die Möglichkeit boten, das Festigkeits-Knittererholungs-Verhältnis zu verbessern. Zum anderen erwarten wir von einem Vergleich der Wirkungsweise reaktiver und nichtreaktiver Substituenten einen Beitrag zur Frage des Mechanismus der Knittererholung.

DUPRÉ⁸ hatte 1959 postuliert, daß die zwischenlaminaeren Räume von besonderer Bedeutung für die Entwicklung von Knitterresistenz seien. REEVES und Mitarbeiter⁹ hatten kurz darauf ein Konzept entwickelt, nach dem die Vernetzungen, die die Trockenknittererholung bedingen, in den leicht zugänglichen Bereichen der Faser vorliegen. Die Vernetzungen, die Naßknittererholung bedingen, hingegen seien in den Übergangsbereichen zwischen den zugänglichen und den unzugänglichen kristallinen Regionen zu suchen. ROLLINS, TRIPP und Mitarbeiter¹⁰ schlossen aufgrund von Löslichkeitsstudien und elektronenmikroskopischer Untersuchungen, daß die Vernetzungen, die bei der altherkömmlichen Hitze-kondensation entstehen, zu starken interlaminaeren und interfibrillaren Verknüpfungen führen, die bei Vernetzungen im gequollenen Zustand nicht zu beobachten sind. Erstere Verfahrensart führt bekanntlich zu ausgezeichneter Trocken- und geringerer Naßknittererholung, während die Vernetzung im gequollenen Zustand erfahrungsgemäß nur gute Naßknittererholung zur Folge hat. Die Arbeiten von PRETT¹¹ über den Einfluß des Wassergehaltes auf den Effekt der Vernetzung sind ein gutes Modellbeispiel.

In unserer Arbeit, die wir zusammen mit unseren Mitarbeitern MÜNDEL und SCHENKEL¹² durchführten, haben wir zunächst den Einfluß der Methylierung, der Hydroxyäthylierung und der Carbamidoäthylierung in dem Substitutionsbereich bis maximal einem Substituenten pro Glucose Grundeinheit auf die Eigenschaften von Baumwollgeweben untersucht.

⁴ D. D. GAGLIARDI und I. J. GRUNDFEST, *Melliand Textilber.* 31 (1950) 31; *Textile Res. J.* 20 (1950) 180. H. J. REBLIN, *Chimia* 22 (1968) 230.

⁵ R. M. H. KULLMAN, J. G. FRICK jr., R. M. REINHARDT und J. D. REID, *Textile Res. J.* 31 (1961) 877.

⁶ H. KAMOGAWA und T. SEKIYA, *Textile Res. J.* 31 (1961) 585.

⁷ S. HAWORTH, J. G. ROBERTS und R. N. ROBINSON, *Textilveredlung* 2 (1967) 361.

⁸ M. DU PRÉ jr., *Textile Res. J.* 29 (1959) 151.

⁹ W. A. REEVES, R. M. PERKINS und L. H. CHANCE, *Textile Res. J.* 30 (1960) 179.

¹⁰ M. L. ROLLINS, A. T. MOORE und V. W. TRIPP, *Proceedings of the 44th International Conference on Electron Microscopy*, Berlin 1958, Vol. 4 (1960) S. 712. V. W. TRIPP, A. T. MOORE, I. V. DE GRUY und M. L. ROLLINS, *Textile Res. J.* 30 (1960) 140. V. W. TRIPP, A. T. MOORE und M. L. ROLLINS, *Textile Res. J.* 31 (1961) 295.

¹¹ K. PRETT, *Melliand Textilber.* 46 (1965) Nr. 1, S. 73.

¹² F. MÜNDEL, J. SCHENKEL und H. KRÄSSIG, *Textile Res. J.* 36 (1966) Nr. 3, S. 230.

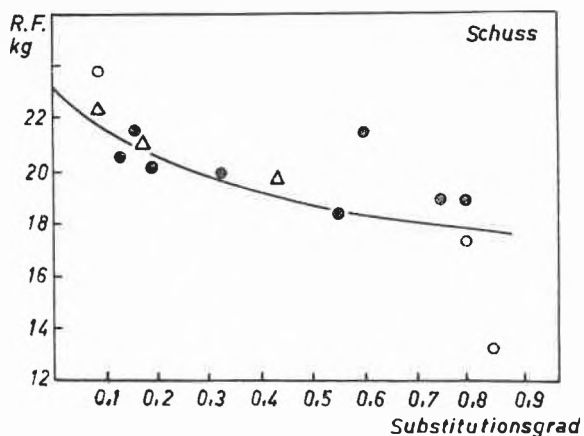


Abb. 3. Abfall der Reißfestigkeit von modifizierten Baumwollgeweben in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad (○ = Methyl-, ● = Hydroxyäthyl- und △ = Carbamidoäthylsubstitution)

Bezüglich der experimentellen Methodik der Einführung der verschiedenen Substituenten, der Vermeidung von Verhornungseffekten, der Bestimmung der Substitutionsgrade und der Messung der mechanischen Eigenschaften und des Knittererholungsvermögens kann hier nicht eingegangen werden. Hierzu möchten wir auf unsere im Jahre 1966 im *Textile Research Journal* veröffentlichte Arbeit¹² verweisen.

Wie Abb. 3 veranschaulicht, wird die Gewebereißfestigkeit im konditionierten Zustand durch die drei verschiedenen Modifikationsarten in gleicher Weise geringfügig erniedrigt. Die Einreißfestigkeit wird praktisch nicht verändert. Die Naßknittererholung wird durch alle drei Modifikationsarten mit zunehmendem Substitutionsgrad deutlich angehoben, wie aus Abb. 4 hervorgeht. Grundsätzlich verschieden wirken sich die drei Mo-

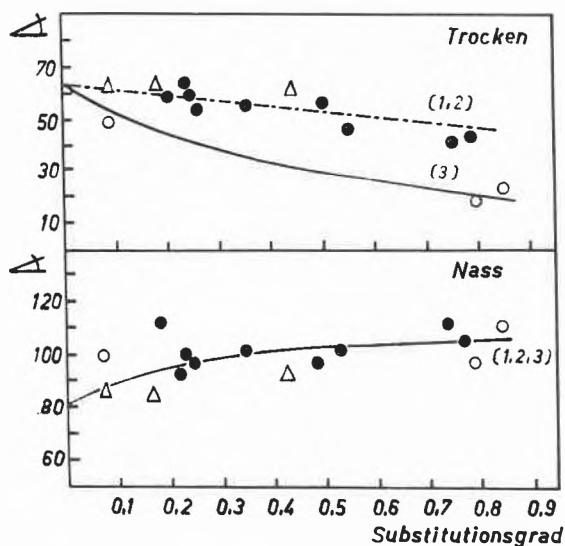


Abb. 4. Beeinflussung der Knittererholung von Baumwollgeweben durch verschiedene chemische Vormodifikation. (1) ● = Hydroxyäthylierung, (2) △ = Carbamidoäthylierung, (3) ○ = Methylierung

difikationsarten auf die Trockenknittererholung der ansonsten unbehandelten Gewebe aus. Die Einführung des nicht reaktiven und zur Teilnahme an Wasserstoffbrückenbindungen unfähigen Methylsubstituenten erniedrigt (Abb. 4) drastisch die Trockenknittererholungstendenz. Demgegenüber verändert die Einführung der reaktiven, zur Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Hydroxyäthyl- und Carbamidoäthylsubstituenten die Trockenknittererholungstendenz der Gewebe kaum.

Da alle diese Modifikationsreaktionen zumindest in dem von uns geübten Bereich überwiegend topochemisch, d. h. von den Fibrillenoberflächen nach innen, fortschreiten, dürfen wir annehmen, daß die Einführung der Methylgruppen die Zahl der zur interfibrillaren Wasserstoffbrückenbildung an der Oberfläche der Fibrillen verfügbaren Hydroxylgruppen verringert. Dadurch wird das fibrillare Gleiten bei der Einwirkung mechanischer Kräfte erleichtert und die Entwicklung von der Knitterung entgegenwirkenden Rückstellkräften reduziert.

An den so in verschiedenem Maße vormodifizierten Geweben führten wir dann mit verschiedenen Reaktantharzen mittels der Methodik der Imprägnierung, Trocknung und Thermofixierung in Gegenwart saurer Katalysatoren Hochveredelungen durch und untersuchten danach die mechanischen Eigenschaften und die Knittererholungscharakteristika. Bezüglich der Gewebereißfestigkeit im konditionierten Zustand wurde, wie Abb. 5 zeigt, je nach der Höhe des erreichten Trockenknitterwinkels der übliche Abfall von etwa 40 bis 60% festgestellt.

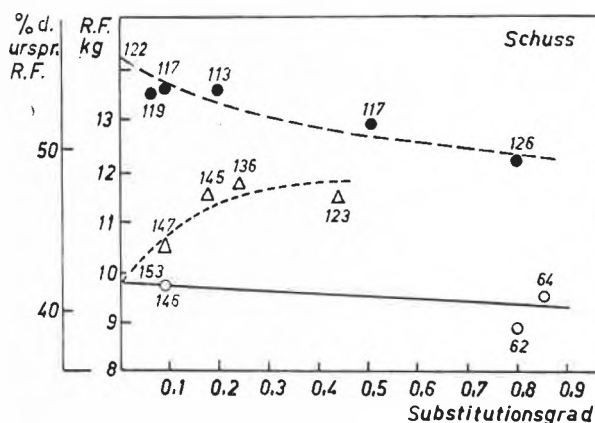


Abb. 5. Beeinflussung der Reißfestigkeit harzausgerüsteter Baumwollgewebe durch verschiedene chemische Vormodifikation (Zahlen = erreichte Trockenknitterwinkel)

—○— Methylierung; Dimethylolmethylcarbamate
 -●- Hydroxyäthylierung; Dimethylolpropylenharnstoff
 -△- Carbamidoäthylierung; Dimethylolmethylcarbamate

Bei etwa gleichbleibendem Trockenknitterwinkel wirkt sich die Hydroxyäthylierung in keiner Weise verbessernd auf die Reißfestigkeit nach der Hochveredelung aus. Dasselbe gilt für den Effekt der Vormethylierung,

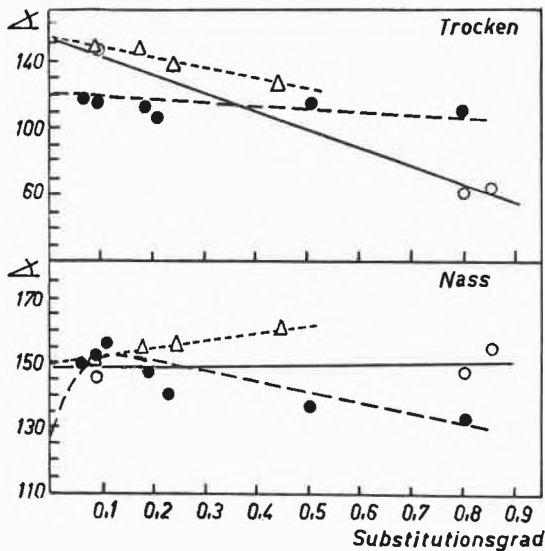


Abb. 6. Beeinflussung der Knittererholung harzausgerüsteter Baumwollgewebe durch verschiedene chemische Vormodifikationen

- Methylierung; Dimethylolmethylcarbammat
 -●- Hydroxyäthylierung; Dimethylolpropylenharnstoff
 -△- Carbamidoäthylierung; Dimethylolmethylcarbammat

besonders wenn man bedenkt, daß der erreichbare Trockenknitterwinkel stark absinkt. Lediglich bei den teilweise carbamidoäthylierten Proben war eine Tendenz zur Verringerung des Festigkeitsverlustes zu bemerken. Zwar dürfte auch dieser eher auf dem reduzierten Vernetzungsgrad beruhen, der sich in der Erniedrigung der Trockenknitterwinkel zeigt.

Die Naßknittererholung der vormodifizierten und anschließend veredelten Gewebe ist unabhängig vom Grade der Vormodifikation und zeigt, wie aus Abb. 6 hervorgeht, eher leicht ansteigende Tendenz. Bezüglich der Entwicklung guter Trockenknittererholung wirkt sich steigender Substitutionsgrad an Hydroxyäthylgruppen kaum störend aus. Der weniger reaktive Carbamidoäthylsubstituent und noch mehr der unreaktive Methylsubstituent dagegen hindern die Entwicklung guter Trockenknittererholung. Ihre Gegenwart an den Oberflächen der Fibrillen verringert wahrscheinlich nicht nur die Zahl der mit den Reaktantharzen reagierbaren Hydroxylgruppen, sondern führt auch zu einer Vergrößerung der interfibrillaren Abstände, die der Überbrückung durch den Vernetzer entgegenwirkt.

Die Errechnung eines Reduktionsfaktors für den Trockenknitterwinkel mittels der bei Abb. 7 angeführten Formel, die den Einfluß der Veränderung des Trockenknitterwinkels der Gewebe durch die Vormodifikation mitberücksichtigt, zeigt den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Ausbildung der Trockenknitterer-

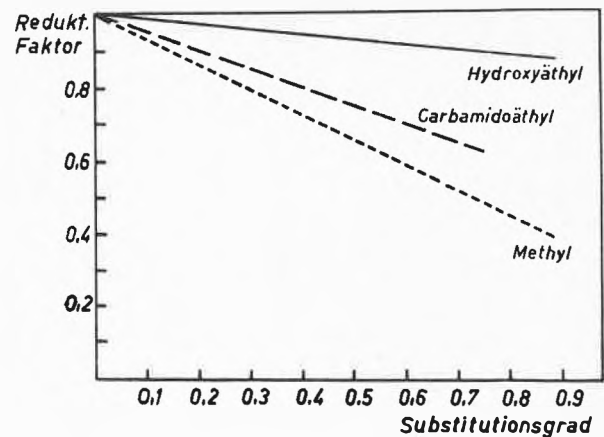


Abb. 7. Vergleich der Reduktion der Trockenknittererholung harzausgerüsteter Baumwollgewebe in Abhängigkeit von verschiedener chemischer Vormodifikation

$$\text{Reduktionsfaktor} = \frac{\text{KEW (modifiziert + ausgerüstet)} - \text{KEW (modifiziert)}}{\text{KEW (ausgerüstet)} - \text{KEW (unbehandelt)}}$$

holung besonders deutlich auf. Abb. 7 illustriert weiter, daß sich Methyl- und Carbamidoäthylsubstituenten, die sich bezüglich der Veränderung der Trockenknittererholungseigenschaften der Gewebe verschieden verhielten, wegen ihrer fehlenden bzw. geringfügigen Reaktivität gegenüber den Reaktantharzen grundsätzlich anders als der reaktive Hydroxyäthylsubstituent verhalten.

Schlußfolgerung

Auf Grund dieser Ergebnisse halten wir die Schlußfolgerung für gerechtfertigt, daß für die Trockenknittererholung vor allem interfibrillare Vernetzungen, d. h. solche von Fibrillenoberfläche zu Fibrillenoberfläche, notwendig sind. Durch die überwiegend topochemische Einführung unreaktiver Substituenten und durch Quellung wird die Bildung solcher Vernetzungen besonders behindert. Demgegenüber scheint die Naßknittererholung auf der Einführung intrafibrillarer Vernetzungen, d. h. solchen in den zugänglichen Verbrückungsbereichen zwischen den die Fibrillen aufbauenden Kristalliten, zu beruhen. Diese Bereiche sind Quellungs- und Reaktionsmitteln wohl zugänglich, werden jedoch von diesen wesentlich weniger verändert bzw. langsamer angegriffen als die interfibrillaren Räume.

Bei der Erarbeitung der Ergebnisse dieser Arbeit haben die Herren Dr. F. MÜNDEL und Dr. H. J. SCHENKEL mitgewirkt.

Der Autor möchte diesen Kollegen für ihre wertvolle und stimulierende Mitarbeit recht herzlich danken.

Die Arbeiten wurden in den Laboratorien der INRESCOR, Internationale Forschungsgesellschaft, Schwerzenbach ZH (Schweiz), durchgeführt.