

Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich

unter Mitwirkung von

C. BURRI, A.U. DÄNIKER, P. FINSLER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN, P. KARRER,
B. MILT, P. SCHERRER, H. R. SCHINZ, FR. STÜSSI und M. WALDMEIER

herausgegeben von

HANS STEINER, ZÜRICH 7

Druck und Verlag: Gebr. Fretz AG, Zürich

Nachdruck auch auszugsweise nur mit Quellenangabe gestattet

Jahrgang 99

HEFT 2

30. Juni 1954

Abhandlungen

Von der Naturfaser zur vollsynthetischen Faser

Von

H. HOPFF, (Zürich)¹

(Mit 4 Abbildungen im Text)

Jahrtausende hindurch haben die Menschen ihre Kleidung aus natürlichen Faserstoffen hergestellt. Sie stammen sowohl aus dem Pflanzen- wie aus dem Tierreich. Typische Pflanzenfasern sind Flachs, Hanf, Nessel und in südlichen Ländern die verschiedenen Baumwollarten. Von tierischen Fasern sind hauptsächlich die Wolle und die Naturseide zu erwähnen. Im Weltverbrauch steht die Baumwolle weitaus an erster Stelle.

Weltproduktion an Faserstoffen

in 1000 Tonnen bzw. % der Weltproduktion

	Baumwolle		Wolle		Kunstfaser		Naturseide	
1925	5818	85 %	914	13 %	84	1 %	47	1 %
1930	5500	81 %	1004	15 %	208	3 %	57	1 %
1935	5727	79 %	955	13 %	490	7 %	55	1 %
1942	5773	68 %	1109	13 %	1202	18 %	45	1 %
1946	4579	72 %	995	16 %	903	13 %	10	
1947	4600	64 %	1650	23 %	903	13 %	10	
1948	5000	68 %	1500	18 %	1112	14 %	9	

Mit dem Fortschreiten der Technik ist nun eine wesentliche Verschiebung nach der Seite der künstlichen Fasern eingetreten. Schon heute macht der Anteil der Kunstfasern über 10%, in den USA sogar schon 20% der Textilfaser-

¹ Nach dem am 16. November 1953 in der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich gehaltenen Vortrag.

produktion aus, und man rechnet damit, dass er in wenigen Jahren auf das Doppelte, also auf etwa 40 %, steigen wird. Es ist bemerkenswert, dass sich diese Steigerung nicht auf die Länder beschränkt, in denen Mangel an natürlichen Fasern herrscht, sondern dass gerade in den Ländern, die einen Überschuss an Naturfasern erzeugen, der Verbrauch an Kunstfasern ständig steigt. Diese Tatsache erklärt sich daraus, dass die synthetischen Fasern eine Reihe von Eigenschaften besitzen, die den Naturfasern fehlen.

Unter den letztern nimmt die Seide wegen ihres edlen Glanzes, ihrer hohen Zerreihsfestigkeit, ihrer leichten Färbbarkeit und ihrer guten Trageigenschaften eine bevorzugte Stellung ein. Weil sie nur schwer aus den Kokons der Seidenraupe gewonnen wird, war sie immer die teuerste Naturfaser und daher hatten die ersten Versuche zur Herstellung von Kunstfasern zunächst zum Ziel, eine naturseidenähnliche Faser zu schaffen. Da man zu dieser Zeit aber noch keine wissenschaftlich begründeten Vorstellungen über den Aufbau der faserbildenden Substanzen hatte, lag es nahe, die Kunstseide auf halbsynthetischem Wege zu erzeugen, d. h. von einem faserbildenden Naturrohstoff auszugehen und diesen durch chemische Umwandlung nachträglich in eine seidenähnliche Faser überzuführen. Als Ausgangsprodukt für diese Versuche schien in erster Linie die Zellulose geeignet, die

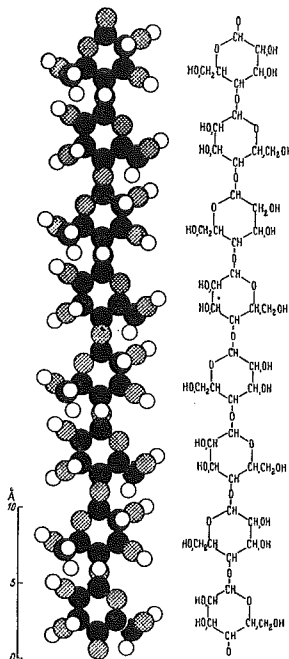


Abb. 1 Modell und Strukturformel des Zellulosemoleküls.

in Form von Baumwolle und Holz Zellstoff in grossen Mengen zur Verfügung steht. Holz lässt sich leicht durch Entfernung der Begleitsubstanzen, des Lignins, durch Behandlung mit Kalziumsulfitleuge, Natronlauge oder verdünnter Salpetersäure in reinen Zellstoff überführen. Die so dargestellte Zellulose ist eine kurzfasrige, weisse Masse, die durch Säuren vollständig in Traubenzucker übergeführt werden kann, ein Beweis dafür, dass die Zellulose aus miteinander verknüpften Traubenzuckermolekülen aufgebaut ist. In der Naturbaumwolle sind etwa 3000 Moleküle Traubenzucker unter Abspaltung von Wasser zu langen Fadenmolekülen perlschnurartig miteinander verbunden, von denen wieder eine grössere Anzahl bündelförmig durch Molekülkräfte zu sogenannten Mizellen vereinigt sind (siehe Abb. 1).

Man erkennt, dass die einzelnen Traubenzuckermoleküle abwechselnd um 180° längs der Kette verdreht sind (digonale Verschraubung). Aus diesem Bau der Zellulose geht hervor, dass sie aus sehr grossen Molekülen, sogenannten Makromolekülen, besteht. Tatsächlich sind alle wichtigen Eigenschaften der Zellulose, wie Zerreisfestigkeit, Dehnung usw., an diesen hochmolekularen Aufbau gebunden und sämtliche Kunstfasern zeigen ein ähnliches Bauprinzip aus langen Fadenmolekülen.

Die Herstellung von Kunstfasern aus Zellulose setzt nun voraus, dass sie in eine lösliche Form gebracht wird, da sie nur so versponnen werden kann. Hierzu kann sich der Chemiker zweier Methoden bedienen. Zellulose ist in einer ammoniakalischen Kupferlösung (Schweizer Reagens) unverändert löslich und beim Auspressen der zähen Lösung durch feine Düsen in ein Säurebad erstarrt diese wieder zu dünnen Fäden von seidenähnlichem Glanz (Kupfer- bzw. Bembergseide). Ein anderer Weg besteht darin, dass man die Zellulose durch Behandeln mit Natronlauge in Alkalizellulose und diese durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in das gelbe Zellulosexanthogenat überführt, das in verdünnter Natronlauge löslich ist und ähnlich wie die Kupferlösung der Zellulose in ein Säurebad versponnen werden kann. Dieses von den Engländern CROSS und BEVAN im Jahre 1892 erfundene Verfahren liefert die Viskoseseide bzw. Zellwolle, die heute die wichtigste Kunstseidenart ist.

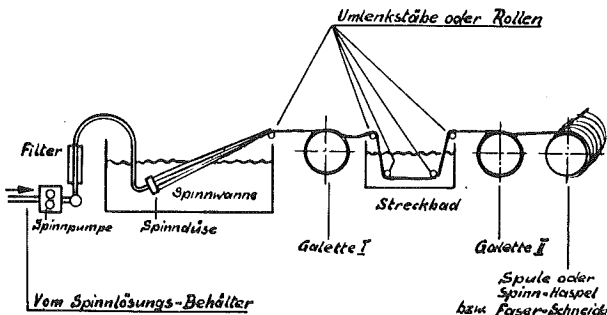


Abb. 2 Naßspinnen von Lösungen.

Sowohl bei der Verspinnung der Kupfer- wie der Viskosekunstseide werden wässrige Spinnlösungen verwendet. Das Verfahren heisst daher das Nass-Spinnverfahren und wird im Prinzip nach dem Schema der Abb. 2 durchgeführt.

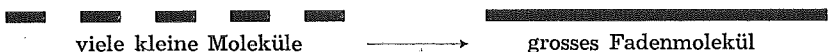
Vor der vollständigen Verfestigung muss der Faden eine Verstreckung erfahren, die eine Parallellagerung der Fadenmoleküle bewirkt. Diese ist für die hohe Festigkeit des Fadens verantwortlich.

Ausser der Zellulose können auch tierische Ausgangsstoffe von Eiweissstruktur, wie das Casein der Milch, Fisch- oder Pflanzeneiweiss für die Synthese von Faserstoffen herangezogen werden. Dabei wird das Eiweiss mit Hilfe von Laugen gelöst, in saure Bäder gesponnen und schliesslich durch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd «gehärtet». Auf dieser Basis ist das italienische Lanital (aus Milch), die Erdnussfaser Ardil und die Mais-Eiweissfaser Vicara entstanden.

Um die Zellulose in eine Lösung überzuführen, kann man sich aber auch organischer Lösungsmittel bedienen. Hierzu ist es notwendig, die Zellulose zu «verestern». Als mehrwertiger Alkohol ist die Zellulose imstande, mit gewissen Säuren Ester zu bilden, die in Azeton löslich sind. Die wichtigsten Ester sind das Zellulosenitrat (aus Zellulose und Salpetersäure) und das Zelluloseazetat (Zellulose und Essigsäure). Spritzt man die Lösungen dieser Zelluloseester in einen erwärmten Luftschacht von mehreren Metern Länge, so verdampft das Lösungsmittel sofort und der gelöste Zelluloseester lässt sich in Form eines endlosen Fadens am Fusse des Schachtes aufrollen. Man nennt dieses Verfahren, da die Faser dabei wasserfrei verarbeitet wird, das Trockenspinnen. Im folgenden Bild wird das Prinzip des Verfahrens schematisch wiedergegeben (Abb. 3).

Nachdem durch umfangreiche wissenschaftliche Forschungsarbeiten, die an den Namen von H. STAUDINGER geknüpft sind, das Bauprinzip der Faserstoffe erkannt war, konnte an den Aufbau vollsynthetischer Fasern herangegangen werden. Der Chemiker sieht ja seine höchste Befriedigung stets darin, komplizierte Stoffe aus einfachen und billigen Rohstoffen, die sich letztlich alle von der Steinkohle ableiten, nach wissenschaftlichen Methoden aufzubauen. Die Aufgabe bei den vollsynthetischen Faserstoffen bestand dabei darin, kleine Moleküle durch geeignete Verkettung zu den fadenförmigen Makromolekülen zu vereinigen, worauf die Faserbildung zurückzuführen ist. Hierzu stehen drei Methoden zur Verfügung: die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition.

Bei der Polymerisationsreaktion werden ungesättigte kleine Moleküle durch Katalysatoren in einen aktiven Zustand versetzt, in dem sie sich miteinander vereinigen, wobei man durch geeignete Steuerung der Reaktion aus den gasförmigen oder flüssigen Ausgangsprodukten die faserbildenden Polymeren in Form von festen Stücken oder Pulvern erhält, die aus geeigneten Lösungsmitteln nass oder trocken versponnen werden können. Ihre Bildung erfolgt gemäss folgendem Schema:



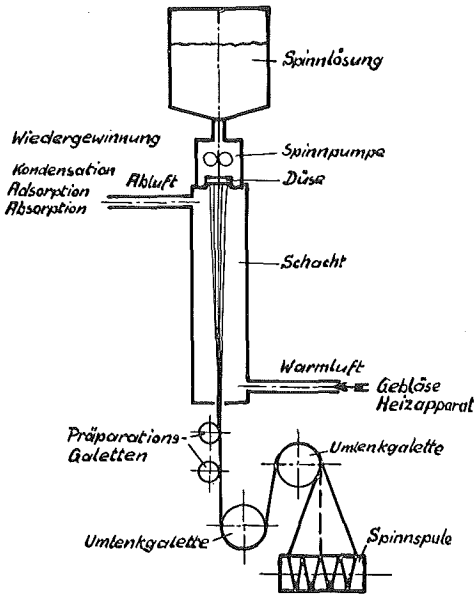


Abb. 3 Trockenspinnen.

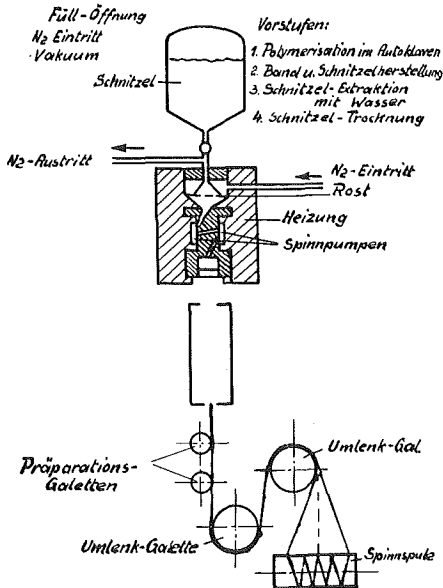
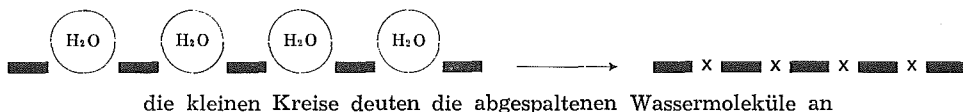
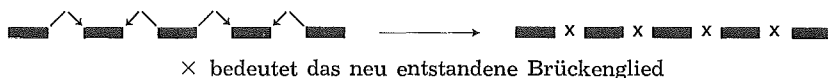


Abb. 4 Schmelzspinnen.

Bei der Polykondensation werden die kleinen Moleküle der Ausgangsstoffe, die an ihren Enden reaktionsfähige Gruppen tragen, unter Abspaltung von Wasser zu den Makromolekülen vereinigt, wobei an der Verknüpfungsstelle charakteristische Brückenglieder gebildet werden, die sich längs des Fadenmoleküls ständig wiederholen, gemäss folgendem Schema:



Bei der Polyaddition werden die reaktionsfähigen Ausgangsstoffe ohne Austritt von Wasser unter Wanderung von Wasserstoffatomen direkt durch chemische Bindung zum Makromolekül vereinigt, wobei ebenfalls charakteristische Brückenglieder längs der Kette wiederkehren, gemäss folgendem Schema:



1. Polymerisationsprodukte

Unter diesen sind die sogenannten Vinylverbindungen die wichtigsten. Sie können durch Anlagerung von Azetylen an Säuren leicht erhalten werden. Diese ausserordentlich fruchtbare Reaktion, die von dem Chemiker der Chemischen Fabrik Griesheim, F. KLATTE, erschlossen wurde, erlaubt es, eine Reihe von ungesättigten Verbindungen herzustellen, die unter dem Einfluss von Katalysatoren in feste Polymerisationsprodukte übergehen. Unter diesen ist das aus Azetylen und Chlorwasserstoff herstellbare Vinylchlorid das bedeutendste. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das nach verschiedenen Polymerisationsmethoden in ein weisses Pulver übergeht. Aus diesem konnte mit geeigneten Lösungsmitteln von H. HUBBERT und H. REIN (Filmfabrik Wolfen) die erste vollsynthetische Faser, die Pe-Ce-Faser, hergestellt werden. Obwohl der Erweichungspunkt dieser Faser von 90° C ihre Anwendung als Textilfaser stark einschränkt, hat sie sich doch auf manchem Gebiet der Technik einen vorherrschenden Platz erwerben können. Infolge ihrer absoluten Beständigkeit gegen starke Säuren und Laugen, ihrer guten Wetter- und Verrottungsfestigkeit, die alle Naturfasern übertrifft, wird sie in grosser Menge zur Herstellung von Filtertüchern, für Fischernetze und alle die Zwecke verwendet, bei denen die obenerwähnten Eigenschaften verlangt werden. Es gibt keine Naturfaser, die diesen Anforderungen genügt. Während des Krieges ist es der BASF in Zusammenarbeit mit WOLFEN gelungen, auf der Basis des Vinylidenchlorids Kunststoffe zu entwickeln, die ebenfalls Fasern liefern, die bei gleich guter chemischer Beständigkeit einen Erweichungspunkt von über 120° C besitzen, also kochbeständig sind (Dioridfaser). Polyvinylchlorid wird auch in der Schweiz von der Lonza hergestellt.

Ein weiterer Ausgangsstoff für Kunstfasern ist das Acrylnitril, eine farblose Flüssigkeit, deren Polymerisationsprodukt ebenfalls eine hochwertige Faser liefert, von der man wegen ihrer hervorragenden Wetterbeständigkeit in den USA (unter dem Namen Orlon) bereits grosse Mengen fabriziert. Auch diese Kunstfaser ist aus Arbeiten der I. G. hervorgegangen.

2. Polykondensationsprodukte

In der Reihe dieser Kunststoffe haben die sogenannten Polyamide die grösste technische Bedeutung. Sie liefern Fasern, die unter den Namen «Nylon», «Perlon», «Mirlon» und «Grilon» bereits allgemein bekannt sind. Die Erfindung des Nylons geht auf die grundlegenden Arbeiten des Amerikaners W. H. CAROTHERS zurück, während Perlon hauptsächlich in Deutschland von der I. G. Farbenindustrie entwickelt wurde. In ihrem Aufbau sind die Polyamide der Naturseide eng verwandt. Von den bisher bekannten Kunstfasern zeichnen sie sich durch eine Reihe wichtiger Eigenschaften aus, besonders durch die hohe Reissfestigkeit und Elastizität, durch die geringe Wasseraufnahme, die leichte Färbbarkeit und die gute Tragfähigkeit. Bei der Herstellung der Damenstrümpfe hat die Nylon- und Perlonfaser eine wahre Revolution hervorgerufen und die Naturseide fast völlig verdrängt. Für die praktische Verarbeitung der Polyamide ist es wichtig, dass sie in geschmolzenem Zustande, also ohne Verwendung von Lösungsmitteln, versponnen werden können. Die Fasern werden dabei nach dem Schmelzspinnprozess hergestellt, der auf Abb. 4 dargestellt ist.

Dieses Verfahren erlaubt eine sehr grosse Spinnengeschwindigkeit von über 1200 m pro Minute, während die übrigen Kunstfasern im allgemeinen nur mit Spinnengeschwindigkeiten von 100 bis 250 m versponnen werden können. Die Nylon- und Perlonfäden müssen einem nachträglichen Verstreckungsprozess unterworfen werden, um ihre endgültige Festigkeit zu erhalten. Dieser Verstreckungsprozess ist mit einer Parallelrichtung der langen Molekülketten verbunden, die sich durch Röntgenphotographie verfolgen lässt.

Als Ausgangspunkt für Nylon und Perlon kommt in erster Linie die Karbonsäure (Phenol) bzw. das Anilin in Frage, die über mehrere Zwischenstufen (Cyclohexanol, Cyclohexanon) in Adipinsäure, Hexamethyldiamin und Caprolactam umgewandelt werden.

Eine Nylon- und Perlon-ähnliche Faser kann auf der Basis der Polyurethane, die in den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen erfunden wurde, hergestellt werden. Hierfür finden als Zwischenprodukte Hexamethyldiamin und 1,4-Butandiol Verwendung. Neben der Nylon- und Perlonfaser ist in England (Imperial Chemical Industries) noch eine synthetische Faser auf der Basis der Polykondensationsreaktion entwickelt worden: Die Terylenfaser. Sie entsteht aus Terephtalsäure und Äthylenglykol und zeichnet sich durch eine hohe Elastizität aus, die sie besonders für die Herstellung von Mischgeweben mit Wolle geeignet erscheinen lässt. In ihrer Bedeutung tritt sie

vorläufig gegenüber den Polyamidfasern zurück, vor allem weil für die Terephthalsäure noch kein billiges technisches Verfahren bekannt ist.

Nach den heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen kann man sagen, dass man prinzipiell aus jedem geradlinig gebauten, festen Polymerisations- und Polykondensationsprodukt durch geeignete Massnahmen eine vollsynthetische Spinnfaser herstellen kann. Dadurch zeichnet sich die Linie für die Weiterentwicklung der Faserstoffchemie eindeutig ab. Die Zahl der möglichen Polymerisations- und Polykondensationsprodukte ist ungeheuer gross. Die bisher bekannten Vertreter stellen nur eine kleine Auswahl aus der Reihe der möglichen Grundstoffe dar und es ist zu erwarten, dass dieses Gebiet noch einen enormen Aufschwung nehmen wird, wobei die Preisfrage natürlich im Vordergrund steht.
