

Entwicklung von Fasern auf Polylactid-Basis mit verbesserten Färbereigenschaften und praxistauglichem thermischen Verhalten (AiF-Nr 15485 / N2)

Autoren Dr. Rainer Gutmann

Erschienen 28.06.2010

Einleitung

In den letzten Jahren wurden in zunehmendem Maße Anstrengungen unternommen, unterschiedliche Polymere ausgehend von natürlichen Ressourcen zu entwickeln. Diese sogenannten Biopolymere aus alternativen Rohstoffen zum Erdöl finden schon seit langem weltweit ein steigendes Interesse für die Herstellung von Kunststoffen und Fasern in unterschiedlichen Anwendungen. Dass der Textilsektor dabei eine besondere Bedeutung und auch ein entsprechendes Interesse daran hat Biopolymere einzusetzen, zeigt die Tatsache, dass für diesen Markt bereits einige Biopolymere zur Verfügung stehen und eingesetzt werden. Hierzu zählt auch die Polymilchsäure (PLA) [1]. Kommerziell wird hierbei die Poly(L)-Milchsäure hergestellt, die oft durch höhere Anteile an der D-Form „verunreinigt“ ist, was zu einer erheblichen Schmelzpunktniedrigung führt [2]. Erst ein Anteil von weniger als 2 % an D-Form führt zu einem akzeptablen Schmelzpunkt oberhalb von 150 °C. Da das PLA-Granulat unter den Extrusionsbedingungen durch Wasser schnell hydrolysiert wird, ist eine vorherige Trocknung bzw. trockene Lagerung erforderlich; auch die resultierenden technischen Anwendungen des PLA-Materials sind durch die Hydrolyseempfindlichkeit bestimmt. Abhilfe versprechen hier Zuschläge, welche eine Vernetzung des Materials bewirken. Insbesondere interessant ist ebenfalls der Zusatz von proteinbasierten Additiven. Diese können einerseits das Kristallisations- und Färbeverhalten beeinflussen, andererseits aber auch durch Umesterung und Umamidierung das Materials verstärken.

Experimentelles

Aus Untersuchungen, die am DWI Wollforschungsinstitut in Aachen durchgeführt wurden, ist bekannt, dass Oligoamidsegmente, die aus Wolle gewonnen wurden [3,4] und zwischen die Polymerketten einer PLA-Matrix eingebracht werden, zu einer signifikanten Verbesserung des Kristallisationsverhaltens und der Materialfestigkeit führen können. Außerdem ist eine erhöhte Wechselwirkung mit Dispersions- und über die zusätzlichen Aminoendgruppen auch mit Säurefarbstoffen zu erwarten. Um dies in der Praxis zu testen, wurde in ein Standard-Polymilchsäure-Granulat der Wollbestandteil, Keratin, eingearbeitet und diese Mischung zu einem Filamentgarn versponnen. Als weiteres proteinbasiertes Additiv wurde außerdem noch die Wirkung von natürlich vorkommenden und kommerziell verfügbarem Collagen untersucht. Neben diesen beiden jeweils als reine Pulver zugesetzten Produkten, wurden diese auch, wiederum jeweils einzeln, mit einer entsprechenden Menge eines kommerziellen Verträglichkeitsverbesserers versetzt und gemeinsam verarbeitet. Diese Verbindung wurde deshalb zugesetzt, um die Verteilung der proteinischen Komponenten in der PLA-Matrix zu verbessern bzw. deren Anbindung an die Matrix zu erhöhen. Aufgrund seiner Chemie ist dieses Additiv, ein Fettsäureamidamin, in der Lage mit dem (Haar)protein eine Wechselwirkung einzugehen und dieses so besser an die Polymilchsäure zu koppeln. Gleichzeitig soll dieses Additiv eine Schutzfunktion gegenüber dem Keratin ausüben und dieses vor Hitzeeinwirkung schützen [5].

Bei der Durchführung der Spinnversuche unter Modifizierung der Polymilchsäure wurde der PLA-Typ 6202D von NatureWorks PLL eingesetzt. Nach der Trocknung des Granulats, 4 Std. bei 80 °C im Vakuum-Taumeltrockner, wurde dieses jeweils mit dem kommerziellen Protein bzw. Protein und Verträglichkeitsverbesserer mechanisch gemischt, wobei zwei Konzentrationen von 0,1 % und 0,5 % realisiert wurden. Die Ausspinnung und Wicklung zu Filamentgarnen erfolgte an einer Extrusions-Wickler-Kombination des ITCF. Bei der Verarbeitung der Mischungen mit Collagen stieg dabei der Düsendruck durch Ablagerung von groben Collagenpartikeln auf dem Düsenfilter sehr stark an, so dass kein Faden gewickelt werden konnte. Eine Wiederholung der Ausspinnung wurde nach Mahlung des Collagens auf einer Retsch-Mühle (Sieb mit 80 µm Maschenweite) vorgenommen, wobei dann ein Monofil mit niedriger Geschwindigkeit gewickelt werden konnte. In Tabelle 1 sind die Herstellungsbedingungen für alle beschriebenen Garne zusammengefasst.

Tabelle 1: Extrusions- und Wickelparameter der modifizierten PLA-Polymere

VERSUCHSNR.	M.1	M.2	M.3	K5.1	K5.2	K5.3
Extruder						
Spinnkopf /°C	200,4	199,9	198,9	200,1	200,5	200,5
Schmelze /°C	211,7	211,6	203	211,6	211,7	211,7
Pumpe /upm	50	50	11,2	11,2	50	50
Düsenlochanzahl	24	24	24	24	24	24
Druck /bar	130	130	72	48,4	101	101
Wickler						
Geschw. /m/min	1000	1800	1000	1000	1000	1800
Zusätze						
Keratin				0,5%	0,5%	0,5%
Tegoamid						

VERSUCHSNR.	K1	K1T1	K5T5	C1	C1T1	C5
Extruder						
Spinnkopf /°C	200	200	200	201	201,2	200
Schmelze /°C	201,7	201,6	201,7	199,8	199,6	201,7
Pumpe /upm	50	50	50	29,2	29,2	50
Düsenlochanzahl	24	24	24	1	1	24
Druck /bar	65	83,9	65	50	62	65
Wickler						
Geschw. /m/min	1800	1800	1800	50	50	50
Zusätze						
Keratin/Collagen	0,1%	0,1%	0,5%	0,1%	0,1%	0,5%
Tegoamid		0,1%	0,5%		0,1%	

Betrachtet man die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Multifilamentgarne untereinander und im Vergleich zum nicht modifizierten PLA, so kann man feststellen, dass sich mit steigendem Keratinanteil die mechanischen Eigenschaften verschlechtern. Das heißt in den unverstreckten Garnen nimmt die Festigkeit ab, die Dehnung steigt zwar parallel dazu etwas an, aber nicht in der Größenordnung, dass daraus bei der späteren Nachverstreckung der Garne deren vorheriger Festigkeitsverlust ausgeglichen werden könnte. Dieses unterschiedliche Kraft-Dehnungs-Verhalten in Abhängigkeit vom Keratinanteil ist auf dessen Einfluss bei der Strukturbildung im Faden unterhalb der Düse zurückzuführen und dürfte im Zusammenhang mit der erzeugten Kristallinität stehen. Auf diesen Aspekt soll später bei der Darstellung der DSC- und Dichteergebnisse noch einmal eingegangen werden.

Welche Endeigenschaften nach der Verstreckung in den unterschiedliche modifizierten Garnen erreicht werden, ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei wird deutlich, dass die mit 0,5% Keratin modifizierten PLA-Fäden Festigkeiten unter 20 cN/tex und damit nur etwa ein Drittel der Festigkeit der entsprechenden unmodifizierten Garne besitzen, wobei jeweils unter gleichen Bedingungen hergestellte unmodifizierte/modifizierte Garnpaare (M.3/K5.1, M.1/K5.2 bzw. M.2/K5.3) verglichen wurden. Durch den Zusatz des Amidamins (Garn K5T5) wird der Unterschied etwas geringer (Vergleich: M.2/K5.3/K5T5) und die Festigkeit liegt auch über 20 cN/tex, was im Hinblick auf einen Weiterverarbeitungsprozess zu einem Textil einen akzeptablen Wert darstellt.

Wie erwähnt schneiden die mit 0,1% Keratin modifizierten Garne (K1, K1T1) gegenüber den höher modifizierten Garnen deutlich besser ab und die Differenz zu den Eigenschaften des Referenzgarns (M.2) ist kleiner, speziell bei Zusatz des Amidaminadditivs (K1T1).

Tabelle 2: Verstreckfaktor und Eigenschaften Keratin modifizierter Garne

Versuchsnummer	Verstreckfaktor	Titer dtex	Fil.-Titer dtex	Kraft cN/tex	Dehnung %	Modul cN/tex
M.1	2,58	178,7	7,4	28,8	25,7	576
M.2	1,54	140	5,8	27,2	24,5	508
M.3	1,59	75,1	3,1	32,1	22,1	541
K5.1	1,77	79	3,3	10,6	24,6	462
K5.2	2,58	160	6,7	17,2	23,8	398
K5.3	1,45	155,6	6,5	18,7	25,7	402
K1	1,29	173,8	7,2	17,8	26,6	423
K1T1	1,37	126,7	5,3	24,5	24,5	463
K5T5	1,73	122,6	5,1	21,2	24,6	517

Die mit dem Collagen durchgeführten Spinnversuche gestatteten nach einem Mahl- und Siebprozess des Collagens zur Erreichung einer Teilchengröße unter 80 µm die Herstellung eines Monofils, wozu jedoch die üblicherweise in der Düsenpackung eingesetzten Metallsiebfilter (mit ca. 40 µm Maschenweite) weggelassen wurden. Der Versuch ein, den mit Keratin modifizierten Garnen entsprechendes, Multifilamentgarn mit Collagen herzustellen war nicht möglich, da dieses zu spröde war, um auf eine Spule gewickelt werden zu können. Die Monofile wurde unter der Düse in einem Wasserbad abgekühlt, über eine Galettenduo mit 25 m/min abgezogen und dann auf dem Dienes-Wickler mit 50 m/min aufgewickelt. Die so hergestellten Monofile mit 0,1 % Collagen bzw. 0,1 % Collagen plus 0,1 % Amidamin waren ebenfalls spröde, so dass die erreichten Festigkeiten niedrig blieben (Tabelle 3).

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der mit Collagen modifizierten Monofile

Versuchsnummer	Titer tex	Kraft cN/tex	Dehnung %	Modul cN/tex
C1	425	4,4	1,4	268
C1T1	583	4,1	1,9	241

Da man beim Einsatz von partikulären Additiven davon ausgehen muss, dass diese einen Einfluss auf die Strukturbildung im Faden ausüben, war es besonders interessant die Wirkung der Keratinpartikel zu charakterisieren. Aus den DSC-Messungen und den dabei erfassten Kristallisations- bzw. Schmelzwärmen (Tabelle 4) kann man erkennen, dass bei der Fadenbildung im Spinnprozess die Hälfte bis zwei Drittel der orientierten Polymerketten zu Kristalliten umgeformt werden. Der Rest der unter gewisser Orientierung eingefrorenen Kettenmoleküle kristallisiert dann in der DSC-Messung, die eine Art Temperprozess darstellt (Kristallisationspeak beim ersten Aufheizen) und so zur Schmelzwärme beim ersten Aufheizen beiträgt. Dass tatsächlich eine Kristallisation vororientierter Bereich stattfindet, zeigt die Schmelztemperatur von ca. 164 °C an, die für die β -Kristallisation, d.h. für die spannungsinduzierte Modifikation steht. Im zweiten Heizzyklus, d.h. nachdem in der Schmelze des vorangegangenen Laufs die vorherige Orientierung verloren gegangen ist, tritt nun der Schmelzpeak bei niedrigeren Temperaturen auf und weist auf die bevorzugte Bildung der α -Modifikation hin.

Tabelle 4: DSC-Ergebnisse einiger mit Keratin modifizierter PLA-Garne

Probenbezeichnung	Tg °C	Peak °C	Delta H J/g	Peak °C	Delta H J/g	Kristallinität [%]	Zyklus
M.2	61,67	81	-20,781	164,33	40,203	43,3	1. Aufheizen
		127,7	-14,239	162,03	25,684	27,7	2. Aufheizen
M.3	61,7	81,37	-17,655	164,53	40,368	43,5	1. Aufheizen
		117,2	-32,3	162,03	34,59	37,3	2. Aufheizen
K5.1	61,03	85,37	-19,814	164,87	44,167	47,6	1. Aufheizen
		120,37	-50,808	161,87	34,113	36,7	2. Aufheizen
K5.3				165,03	36,851	39,7	1. Aufheizen
		121,37	-42,523	162,03	32,433	34,9	2. Aufheizen
K1	61,03	76,2	-13,55	164,03	41,739	45,0	1. Aufheizen
		119,7	-50,569	162,03	32,575	35,1	2. Aufheizen
K1T1	60,87	80,37	-18,959	164,37	41,053	44,2	1. Aufheizen
		122,03	-54,653	161,87	30,852	33,2	2. Aufheizen
K5T5	59,87	85,03	-22,211	164,03	44,868	48,3	1. Aufheizen
		121,37	-58,695	159,87	32,602	35,1	2. Aufheizen

Was nun eine Wirkung des zugesetzten Keratins auf die erreichte Kristallinität angeht, so erkennt man im Vergleich zu den reinen PLA-Garnen keinen ins Auge springenden Effekt. Man muss also davon ausgehen, dass der Additivzusatz keinen entscheidenden Einfluss als Keimbildner und Kristallisationsinitiator ausübt. Andererseits wird die Strukturbildung im Faden durch die Zusätze auch nicht merkbar gestört, was sich in der guten Verarbeitbarkeit dieser Systeme widerspiegelt. Vergleicht man jedoch unter exakt gleichen Bedingungen (Polymerdurchsatz, Spinn temperatur und Spinn geschwindigkeit) hergestellte Garne mit unterschiedlichen Additivzusätzen (K1/K5.1 bzw. K1T1/K5T5) miteinander, so ist für diese ein Kristallinitätsanstieg mit steigendem Additivgehalt erkennbar.

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse zur Färbbarkeit bei Kochtemperatur und zur Untersuchung verschiedener Gebrauchsechtheiten an den mit Keratin bzw. Keratin/Amidamin modifizierten Garnen dargestellt werden. Die Färbungen wurden mit den beiden Dispersionsfarbstoffen Disperse Red 60 und Disperse Blue 139 durchgeführt. Das Färbegut war dabei ein zuvor aus dem jeweiligen, verstreckten Garn hergestelltes Gestrick.

Die Beurteilung der Färbungen und Echtheiten erfolgte farbmetrisch sowie mit dem Graumaßstab. Zusätzlich wurde nach der Färbung die Farbstoffaufnahme bestimmt. Dazu extrahiert man die von den Proben aufgenommene Farbstoffmenge mittels Chlorbenzol nach der von Baumgarte beschriebenen Methode [6] zur Bestimmung von Dispersionsfarbstoffen in PET. Zwar löst sich dabei die Probe vollständig auf, aber es entsteht eine klare Lösung. Aus dem Absorptionskoeffizienten am UV-Vis Photometer wird über einen Faktor die aufgenommene Farbstoffmenge berechnet und auf das Probengewicht bezogen. Neben der Nullprobe – dem nicht additivierten Garn (Probe M.2) – wurde noch eine zweite 'Nullprobe' (M.0) aus einem früher hergestellten Garn vermessen, welche somit eine weitere Vergleichsmöglichkeit bietet.

Während die extrahierten Mengen des schnell diffundierenden, roten Farbstoffs Red 60 relativ nah beieinander liegen, nehmen die additivierten Garne bei der Färbung mit Blue 139 gegenüber der Nullprobe mehr Farbstoff auf. Das gleiche Verhalten wird auch durch die gemessenen, zugehörigen K/S-Werte bestätigt. Ebenso findet man bei den mit Red 60 gefärbten additivierten Proben höhere K/S-Werte als bei der Nullprobe. Verallgemeinernd kann man also die Aussage treffen, dass durch die Additive die Farbstoffaufnahme der PLA-Gestricke vergrößert und damit eine größere Farbtiefe erzielt wird. Diese Aussage wird verdeutlicht durch den Verlauf der in Abbildung 1 dargestellten Färbeergebnisse, für die bereits bei den niederen Additivkonzentrationen die größte Wirkung zu erkennen ist.

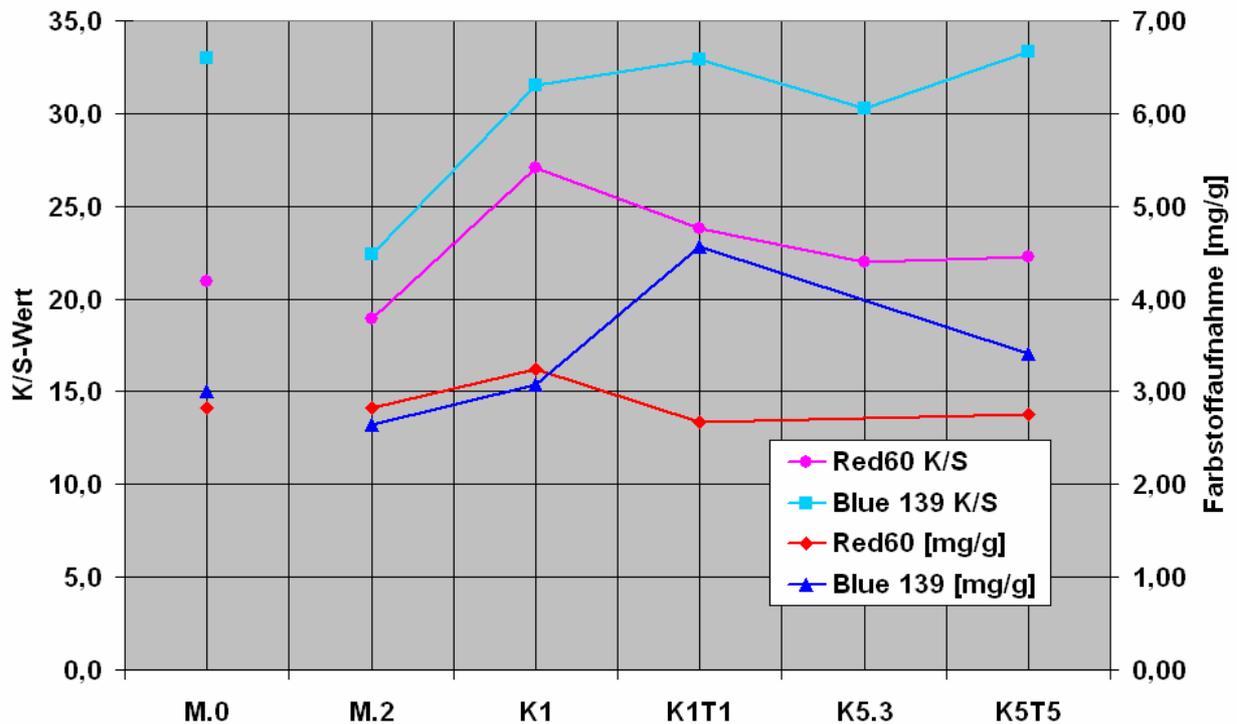


Abb. 1: Farbstoffaufnahme und Farbtiefe der Gestrickproben (Keratin/Amidamin)

Im Rahmen der weiteren Untersuchungen an diesen gefärbten Proben soll im folgenden gezeigt werden, wie sich die durch die Additivierung erzielte verbesserte Färbbarkeit auf die verschiedenen untersuchten Gebrauchsechtheiten auswirkt. Deshalb wurden die unter den obigen Bedingungen hergestellten, gefärbten Gestricke verschiedenen Waschechtheits-, Schweißechtheits- sowie Lichtechtheitsprüfungen unterworfen und die dabei auftretende, jeweilige Farbänderung in Abhängigkeit von den Prüfbedingungen in Relation zur gleich behandelten Nullprobe bestimmt.

Waschechtheiten

In Anlehnung an DIN EN ISO 105 C03 wurde die Waschechtheitsprüfung bei 60 °C/60 min durchgeführt, wobei ein Haushaltswaschmittel (Persil) eingesetzt wurde. Die Änderung der Farbe wurde nach erfolgter Prüfung, Trocknung und Klimatisierung der Proben photometrisch am Datacolor Spectraflash 500 ermittelt. Bei der photometrischen Bestimmung wurde neben der Echtheitsnote der Farbabstand ΔE für die Probe vor und nach der Waschechtheitsprüfung ermittelt sowie das Anbluten der bei der Echtheitsprüfung mitgewaschenen Begleitmaterialien

aus Standardpolyester und Standardbaumwolle. Betrachtet man zunächst die Änderung der Farbe bei den gefärbten Ausgangsmaterialien, so erkennt man in Abbildung 2, dass sich die Echtheitsnoten im wesentlichen um die Note 4-5 bewegen mit einer Schwankungsbreite von einer halben Echtheitsnote. Eine Ausnahme stellt lediglich das mit 0,5 % Keratin modifizierte Gestrick dar, welches nur eine Echtheitsnote von 3-4 erreicht, entsprechend hoch – ΔE über 2 – ist auch der Farbabstand, da sich dieser gegen-sinnig zur Echtheitsnote verhält.

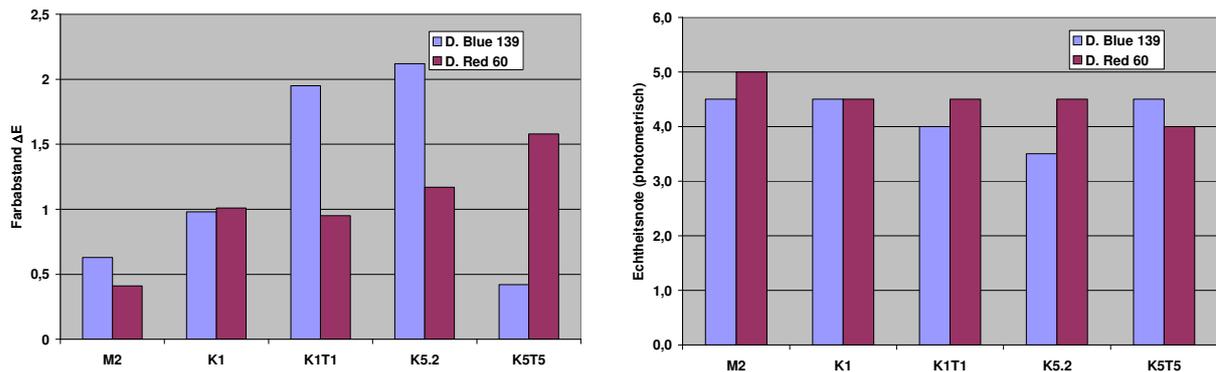


Abb. 2: Photometrische Bestimmung der Änderung der Farbe gefärbter Gestricke nach der Waschechtheitsprüfung

Das Anbluten der Begleitgewebe zeigt ein dem Farbstoffverlust der gefärbten Proben entsprechendes Verhalten. Die schlechteren Waschechtheitsnoten der gewaschenen Proben korrespondieren mit dem stärkeren Anbluten der Begleitgewebe, wobei die Farbstoffaufnahme des weißen Polyestergewebes vergleichsweise größer ist als die des Baumwollgewebes. Auch blutet erwartungsgemäß der schneller diffundierende rote Farbstoff das Begleitgewebe stärker an als der blaue Farbstoff. Wie bei der photometrischen Bewertung der Farbänderung der gefärbten Gestricke, so ist der jeweilige Farbabstandswert zwischen den zugehörigen angebluteten bzw. den zuvor weißen Begleitproben bei denjenigen Färbungen ebenfalls hoch, die auch schon zuvor einen hohen ΔE -Wert in der Waschechtheitsprüfung zeigten.

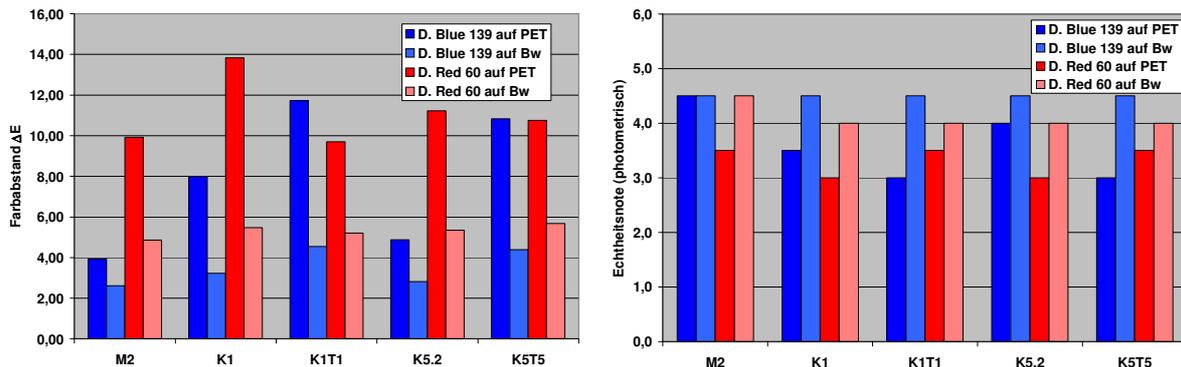


Abb. 3: Photometrische Bestimmung der Farbe der angebluteten Begleitgewebe nach Prüfung der Waschechtheit

Dieses im ersten Moment ungünstig erscheinende Verhalten der additivierten Muster ist aber auf deren höhere Farbstoffaufnahme bzw. größere Farbtiefe zurückzuführen. Diese Muster können dann in der Echtheitsprüfung bei prozentual vergleichbarem Farbstoffverlust deutlich mehr Farbstoff an die Waschflotte und die Begleitgewebe abgeben, was zu den gefundenen, größeren Farbdifferenzen und dem gleichsinnigen Verlauf der Farbänderungen auf Muster und Begleitgeweben führt.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die Waschechtheiten der additiven Proben mit der der reinen PLA-Gestricke vergleichbar ist. Lediglich bei hohen Additivgehalten, fallen die Echtheitsnoten etwas ab. Bei der farbmetrischen Messung an den Mustern und den zugehörigen Begleitproben vor und nach der Waschprüfung fällt eine größere Farbdifferenz bei den Proben mit hohem Additivanteil auf. Berücksichtigt man jedoch, dass bei diesen während der Färbung unter gleichen Bedingungen wesentlich mehr Farbstoff aufgenommen wurde, so sind die höheren Verluste bei der Echtheitsprüfung nicht überraschend und auch kaum vermeidbar. Trotz allem besitzen diese Proben noch immer eine erheblich größere Farbtiefe als die reinen PLA-Muster.

Schweißechtheitsprüfung

Eine wichtige Prüfung im Hinblick auf die Gebrauchsechtheit ist das Verhalten der Färbungen gegenüber sauren und alkalischen Schweißlösungen. Die Durchführung dieser Prüfungen erfolgte in Anlehnung an DIN 54020 mit den darin beschriebenen standardisierten Schweißlösungen.

Gemessen wurde – wie bereits bei den Waschechtheitsprüfungen beschrieben – wiederum die Farbveränderung der gefärbten Probe sowie das Anbluten von Begleitgeweben aus Polyester und Baumwolle.

Betrachtet man zunächst die Farbveränderung der gefärbten Muster nach den Behandlungen mit den beiden Schweißlösungen, so ist insgesamt ein sehr gutes Abschneiden festzustellen. Alle Echtheitsnoten bewegen sich im Bereich von 4-5 und 5. Die einzige Ausnahme bildet die mit Blue 139 gefärbte Probe mit einem Keratinanteil von 0,5%, die sowohl bei der Behandlung mit saurem als auch mit alkalischem Schweiß einen Abfall der Echtheitsnoten auf Werte von 3 bis 4 aufweist. Entsprechend hoch sind dann auch die photometrisch bestimmte Werte für die Farbdifferenz zur unbehandelten Vergleichsprobe, die in Abbildung 4 wiedergegeben sind.

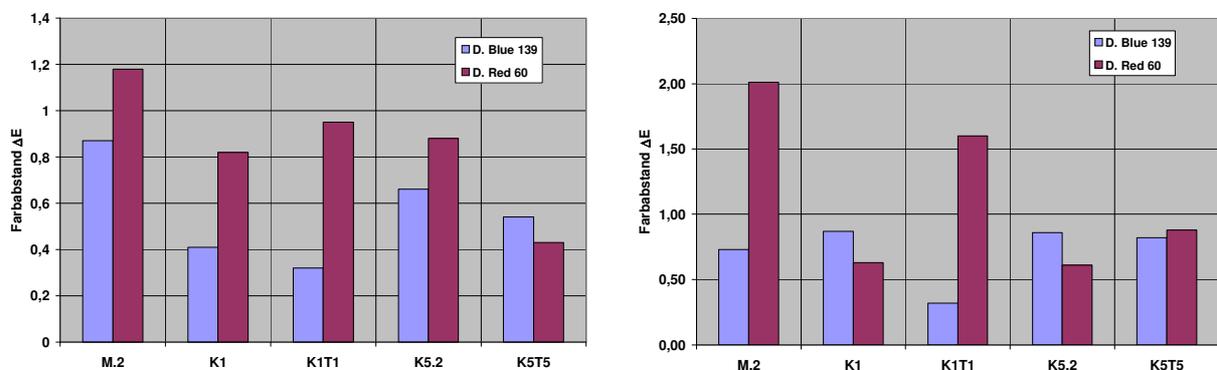


Abb. 4: Photometrische Bewertung der Änderung der Farbe gefärbter Gestricke nach den Schweißechtheitsprüfungen in alkalische Lösung (links) und in saurer Lösung (rechts)

Als sehr gut muss auch das Anblutverhalten gegenüber den Begleitgeweben bezeichnet werden. Insbesondere für den langsam diffundierenden Disperse Blue 139 werden fast ausnahmslos Echtheitsnoten von 5 ermittelt, nur bei hohen Additivanteilen fällt die Note für das Polyesterbegleitgewebe auf 4-5 ab, während für die Baumwolle keinerlei Anbluten beobachtet wird. Der gut diffundierende Red 60 zeigt dem gegenüber aber auch nur wenig schlechtere Echtheiten und liegt bei allen Proben im Bereich der Noten 4-5 bis 5, so dass auch hier kaum eine An-schmutzung zu erkennen ist.

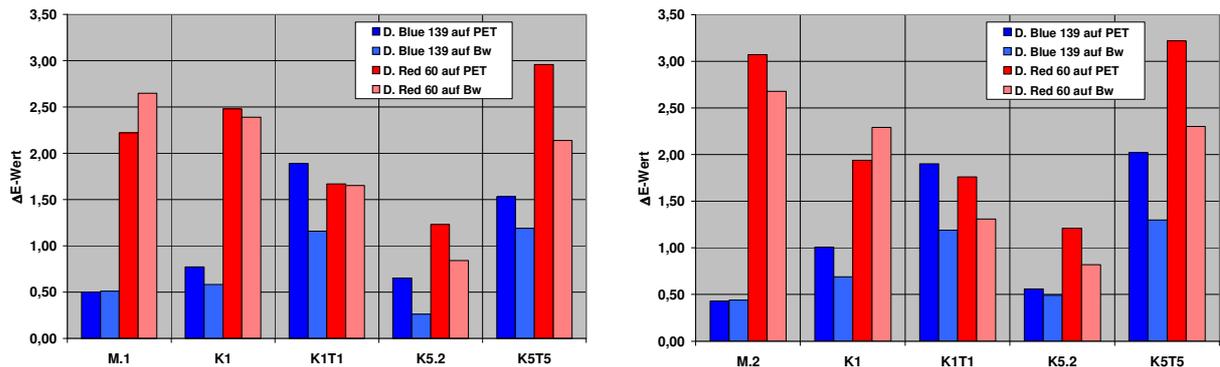


Abb. 5: Farbdifferenzen der Begleitgewebe vor/nach der Schweißechtheitsprüfung in alkalische Lösung (links) und in saurer Lösung (rechts)

Dieses gute Abschneiden im Anblutverhalten gegenüber den Begleitgeweben ist auch bei der photometrischen Bestimmung der Farbdifferenzen (Abbildung 5) zwischen angeblutetem Begleitgewebe und dem entsprechenden Ausgangsmaterial vor der Prüfung zu erkennen. Die ermittelten ΔE -Werte sind zum Teil geringer als 0,5, was häufig für das menschliche Auge als Grenzwert für die Erkennung einer Farbdifferenz angegeben wird.

Die Empfindlichkeit der mit den Additivzusätzen versehenen Muster gegenüber einer für einen Polyester heiklen, alkalischen Schweißlösung, ist am Verlauf der in der Abbildung 4 dargestellten Ergebnisse zu erkennen. Man sieht dabei sehr deutlich, dass die gefärbten Ausgangsmuster, die einen Additivzusatz enthalten, in der Schweißechtheitsprüfung geringere Farbdifferenzen ausweisen als die reine PLA-Probe. Das heißt, dass trotz des höheren Farbstoffgehalts der additivierten Muster, die Farbstoffabgabe an die Schweißflotte geringer ist als beim nicht modifizierten Muster. Da man davon ausgehen muss, dass die Freisetzung des Dispersionsfarbstoffs durch einen hydrolytischen Abbau der Polymilchsäure erleichtert wird, kann man umgekehrt schlussfolgern, dass durch die zugesetzten Additive die Stabilität dieser Materialien verbessert wird.

Lichtechtheit

Eine für den Endverbraucher von Textilien wichtige Echtheitseigenschaft ist die Farbveränderung der gefärbten Proben nach unterschiedlichen Belichtungszeiten. Diese wurde im ATLAS Xenotest beta geprüft. Die Prüfbedingungen im Gleichlaufbetrieb waren dabei: Probenraumtemperatur 30 °C, Schwarztafeltemperatur 50 °C, relative Luftfeuchte 40 % und Bestrahlungsstärke 42 W/m².

Es wurden wiederum die mit den beiden Dispersionsfarbstoffen Red 60 bzw. Blue139 gefärbten Gestrücke eingesetzt und deren Farbänderung nach steigenden Belichtungszeiten am Datacolor Spectraflash 500 photometrisch bestimmt. Dabei wurde der Farbabstand (ΔE -Wert) zur jeweiligen unbelichteten Ausgangsfärbung ermittelt (Abbildung 6). Hierbei fällt auf, dass bei den Färbungen mit Red 60 die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben kleiner ausfallen als bei den Färbungen mit Blue 139. Auch liegen die ΔE -Werte für die blauen Färbungen generell niedriger liegen, daraus kann man auf eine insgesamt bessere Stabilität des blauen Farbstoffs bzw. der blauen Färbung schließen.

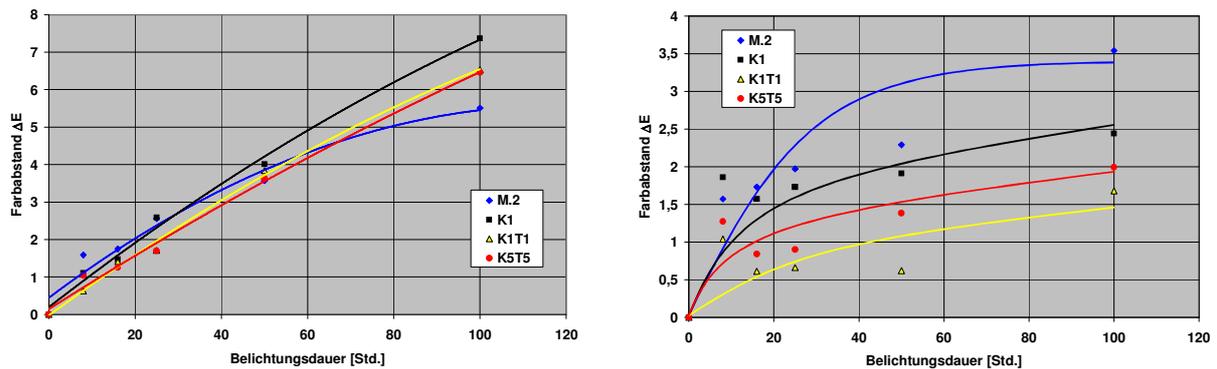


Abb. 6: Farbabstände zur jeweils unbelichteten Probe in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer für Färbungen mit Red 60 (links) und Blue 139 (rechts)

Als weiteres Charakteristikum dieser Ergebnisse kann die Wirkung des Amidamins angesehen werden, welches im Vergleich zu einem lediglich mit Keratin versetzten PLA für die kleineren ΔE -Werte nach der Belichtung sorgt. Vom Amidamin als Additivzusatz geht also ein deutlich positiver Effekt auf die Lichtechtheit aus.

Bewertung der Ergebnisse

Mittels der hier beschriebenen Arbeiten konnte ganz allgemein gezeigt werden, dass der Zusatz von Additiven zu einer Standard-Polymilchsäure vor der Verarbeitung zu textilen Garnen im Technikumsmaßstab problemlos durchgeführt werden kann und dass dadurch eine Verbesserung hinsichtlich der Anfärbbarkeit mit Dispersionsfarbstoffen sowie Verbesserungen des Echtheitsverhalten dieser Färbungen erreicht werden können.

Im Einzelnen war aufgrund der Zusätze keine Verschlechterung der Spinnbarkeit zu beobachten. Dies ist sicherlich zu einem entscheidenden Anteil auch auf die niedrige Dosierung der Zusätze zurückzuführen, die aber dennoch in dieser Konzentration gut wirksam waren. So führte das eingesetzte Keratin in Zeitraum der Versuchsdauer zu keinem nennenswerten Druckanstieg im Extruder und auch auf den Metallfiltersieben der Düsenpackung fanden sich keine größeren Ablagerung. Es zeigte sich aber, dass lange Verweilzeiten im schmelzflüssigen Zustand – die auf einer einfädigen Pilotanlage eher gegeben sind als auf einer industriellen Produktionsanlage – zu einem deutlichen Polymerabbau führen, den man vermeiden sollte. Eher marginal ist dagegen der Einfluss einer zu hohen Schmelzetemperatur auf den Polymerabbau.

Die Verarbeitbarkeit der Schmelze zu Garnen war bei niederen und hohen Spinnengeschwindigkeit sowie zu niederen und hohen Filamenttitern möglich und die Qualität der Garne war erstaunlich gut. Das heißt es traten wenig Kapillar- und Fadenbrüche auf und die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten Garne sind trotz leichter Abnahme aufgrund der Modifizierung für die Weiterverarbeitung und die Anwendungen ausreichend. So konnten die Spinnfäden anschließend ebenso einfach zu einem verstreckten Garn sowie Schlauchgestriken weiterverarbeitet werden.

Die Durchführung der Färbeversuche an den hergestellten Gestriken lieferte durchweg sehr gute Ergebnisse, die für die mit Additiv modifizierten Materialien im Vergleich zu den nicht mit Additiv modifizierten Materialien in der Regel zu einer größeren Farbstoffaufnahme und einer größeren Farbtiefe führten. Aufgrund der guten Färbbarkeit kann der Färber sogar darüber nachdenken, ob die Färbetemperatur vielleicht um 10 °C reduziert werden kann, was mit einer entsprechenden Energie- und Kostenersparnis verwunden wäre.

Als für die Endanwendung letztlich wichtige Kriterien war das Abschneiden der modifizierten Materialien in den Echtheitsprüfungen von ganz besonderem Interesse. So erbrachte die Untersuchung der Waschechtheit der addivierten Proben im Vergleich zu den Ergebnissen an den reinen PLA-Gestriken keinen merklichen Unterschied. Lediglich bei hohen Additivgehalten, fallen die Echtheitsnoten etwas ab, dies erklärt sich aber daraus, dass die mit Additiv versehen Proben während der Färbung unter gleichen Bedingungen wesentlich mehr Farbstoff aufgenommen haben. So gesehen sind die höheren Verluste bei der Echtheitsprüfung nicht überraschend und auch kaum vermeidbar. Trotzdem besitzen diese Proben noch immer eine erheblich größer Farbtiefe als die reinen PLA-Muster.

Wie bei den Waschechtheitsprüfungen ist bei der Prüfung der Schweißechtheit für die additiven Proben im Vergleich zu den nicht modifizierten Proben ein gewisser Farbverlust zu beobachten. Dieser ist aber trotz der höheren Farbstoffgehalte dieser Proben so gering, dass die Begleitgewebe oft kein Anbluten erkennen lassen. Die an den additiven Proben vor und nach der Echtheitsprüfung ermittelten Farbabstände lassen erkennen, dass die Additivzusätze die Farbstoffabgabe der Proben im Vergleich zu einem nicht modifizierten Material verringern. Dies ist nicht nur bei einer Anwendung im Heim-textilbereich, wie z.B. bei Bettwäsche, als Vorteil zu werten.

Die Bewertung des Einflusses der zugesetzten Additive auf die Lichtstabilität der hergestellten Gestricke zeigt, dass die Lichtechtheiten der mit den verschiedenen Additivzusätzen modifizierten PLA-Muster stets mindestens vergleichbar, meist aber deutlich besser ausfallen als bei den Gestricken aus reinem PLA. Dies ist umso positiver zu bewerten, als die gefärbten, additiven Ausgangsproben ja auch die größere Farbtiefe besitzen. Bezüglich des Einflusses auf die Lichtechtheit, muss also der Zusatz der Additive als besonders günstig angesehen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Linnemann, B., Sri Harwoko, M., Gries, T.: Polylactidfasern, 1. Ausgabe 2004, Faserstofftabellen nach P. A. Koch, Melliand Textilberichte 1-2/2004, S. 23-31
- [2] MacDonald, R., McCarthy, S. and Gross, R. Macromolecules 1996, 29, 7356
- [3] J.Knott, M.Belly, H.Zahn, Proc. 6th Int. Wool Text.Res.Conf.Pretoria 1980
- [4] E.Heine, Dissertation Aachen, 1991
- [5] EP 1009367 B1, Poppe, E., Delowsky, J., Emmerling, W., Baumscheiper, M.
- [6] Baumgarte, U., Melliand Textilber. 53 (1972), 790 - 794

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15485 / N2 der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Entwicklung von Fasern auf Polylactid-Basis mit verbesserten Färbereigenschaften und praxistauglichem thermischen Verhalten“ (AiF-Nr. 15485 / N2) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf (ITCF Denkendorf) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Rainer Gutmann, (rainer.gutmann@itcf-denkendorf.de)