

Entwicklung neuer Verfahren zur Permanentausrüstung von Cellulosegarnen (AiF 16644 N)

Autoren Dr. Frank Gähr
Dipl.-Ing. (FH) Susanne Segel

Erschienen 31.01.2013

Zusammenfassung

Ziel des Projekts war die Entwicklung verschiedenster Verfahren zur Funktionalisierung von Cellulosegarnen. Die angestrebten Effekte sollten eine hohe Waschpermanenz aufweisen und die Ausrüstungsprozesse in der Praxis als solche in der Garnveredlung durchführbar sein. Letzteres beinhaltet automatisch die Forderung nach lösemittelfreien Verfahren sowie die Forderung nach preisgünstigen Einsatzchemikalien für die Funktionalisierung. Hinzu kommt, dass die zur Cellulosemodifizierung verwendeten Verbindungen unter der Vorgabe permanenter Ausrüstungseffekte kovalent an die Faser gebunden werden mussten. Dies ist mit der Anforderung verbunden, dass die Ausrüstungschemikalien über reaktive Gruppen verfügen und dies wiederum machte es erforderlich, dass gezielt nur solche reaktive Verbindungen für die Versuche ausgewählt wurden, von denen ein lediglich geringes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt ausgeht.

Gemäß der Antragstellung lag der Fokus der Projektarbeiten auf folgenden Garnausrüstungen:

- Hydrophobausrüstung,
- Sol-Gel-Ausrüstung,
- Kationische und anionische Ausrüstungen,
- Flammschutzrüstung,
- Herstellung reaktiver Garne u.a. für medizinische Anwendungen.

1) Hydrophobierung von Cellulosegarnen

Zur Hydrophobierung von Textilien gibt es, auch unter der Zielvorgabe einer guten Waschpermanenz, vielfältige Möglichkeiten. Übertragbar auf die Verhältnisse und Rahmenbedingungen der Garnveredlung sind jedoch nur ganz wenige. Die Versuche konzentrierten sich im Vorhaben auf Alkylketendimere (AKDs), die am Markt sehr preisgünstig zu beschaffen sind und die unter vernünftigen Bedingungen mit der Cellulose reagieren. AKDs sind wachsartige, wasserunlösliche Feststoffe bestehend aus langkettigen Kohlenwasserstoffresten und einer reaktiven Lactongruppe. Ein in großen Mengen in der Papierindustrie als Leimungsmittel verwendetes AKD diente bei den Versuchen als Hydrophobierungsmittel. Im neutralen bis schwach-alkalischen Medium öffnet sich der Lacton-Ring und bindet das Molekül mit seinen langen, hydrophobierend wirkenden Alkylresten an die Cellulose. Mit Hilfe der Lichtstreuung wurde die Partikelgröße der AKD-Dispersion bei Temperaturen von 20 °C bis 50 °C bestimmt. Die AKD-Partikel sind im Mittel ca. 1500 nm groß. Für die Applikation im Kreuzspulfärbeapparat bringt dies Probleme mit sich, da die Partikel infolge ihrer Größe nicht homogen durch den Wickelkörper gepumpt werden, sondern ein Siebeffekt eintritt. Die Hydrophobierung wurde demzufolge modifiziert und im Zuge einer Einzelfadenbeschichtung zum einen am Quick-Size-Tester und zum anderen auf einer Technikumsanlage (Imprägnierung mit Trockenkanal) durchgeführt. Maschinentechnisch ergaben sich hierbei keine Probleme mit der Applikation der AKD-Dispersion. Die entwickelten Rezepturen für die Garnbehandlung gestalteten sich so, dass AKD in einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2,6 % bei pH 8 mit der Cellulose im Zuge einer einfachen Heißbehandlung bei 100 °C zur Reaktion gebracht wurde. Unter optimierten Bedingungen werden ca. 76 % AKD fixiert, der nicht-fixierte Anteil unterliegt sehr wahrscheinlich der Hydrolyse.

Wie die durchgeführten Messungen des dynamischen Kontaktwinkels (Wilhelmy-Methode) ergaben, weisen die ausgerüsteten Substrate deutlich hydrophobe Eigenschaften auf. Der Kontaktwinkel stieg auf Werte von 80 bis 90° an. Dieser Winkel ist zwar ein gutes Stück entfernt von den im Handel verfügbaren Systemen auf Fluorcarbon- oder Silikonbasis, doch sind die Winkel angesichts der sehr geringen applizierten AKD-Mengen durchaus als sehr befriedigend zu betrachten. Mittels der Sessile-drop-Methode, die die Schwerkraft des Wassertropfens berücksichtigt, wurden Winkel von ca. 135° festgestellt, und zwar sowohl vor als auch nach der Websimulation am Quick-size-Tester. Zu beachten ist, dass die bei Haushaltswäschen verwendeten Tenside nach der Wäsche noch an der Faser anhaften können und dadurch die Hydrophobie absenken.

Wie die Untersuchung der mechanischen Garneigenschaften darlegte, wirkt das auf der Faser-oberfläche anhaftende AKD wie ein Gleitmittel, wodurch die Kräftebeanspruchung der einzelnen Fasern im Garn ausgeglichen wird. Dies hat zur Folge, dass die Weiterreißfestigkeit deutlich ansteigt, gleichzeitig reduziert sich jedoch die Zugfestigkeit.

Insgesamt bleibt für die entwickelte Methode der Hydrophobausrüstung von Garnen festzuhalten, dass die mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelten Effekte zwar nicht höchsten Ansprüchen genügen, jedoch durchaus für viele textile Einsatzzwecke ausreichend sind; der Effekt ist waschpermanent, die Ausrüstung ist praktikabel und äußerst günstig (geringer Preis, geringe Einsatzmengen!). Denkbar wäre die Ausrüstung im Maschenbereich zum Beispiel bei der Herstellung zweiflächiger Waren, wobei körperseitig das hydrophobierte, kapillaraktive und feuchteableitende Garn eingesetzt würde und nach außen gewöhnliches Cellulosegarn. Der Vorteil wäre, dass eine solche Ware zu 100 % als Baumwolle oder Viskose deklariert werden könnte. Für die künftige praktische Umsetzbarkeit bleibt jedoch die Forderung nach einer nanodispersen Formulierung der AKD-Dispersion, so dass die Behandlung von Wickelkörpern möglich ist.

2) Sol-Gel-Ausrüstung von Cellulosegarnen

Im Projekt wurde ein Verfahren zu einer rein wasserbasierten Sol-Gel-Ausrüstung entwickelt, welches zudem noch eine sehr gute Permanenz aufweist. Als Einsatzprodukte (Precursoren) dienten Tetraethylorthosilikat (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTES) und (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan (GPTMS). Alle Verbindungen sind günstig. Hinzu kommt, dass die Einsatzkonzentration der Verbindungen im entwickelten Sol-Gel-Prozess lediglich bei 1 bis 2 % liegt. Von entscheidender Bedeutung für die Garnbehandlung ist, dass die Solbildung zur Vermeidung starker Säureschädigung durch Alkali katalysiert wird. Möglich ist dies nur bei TEOS und MTES, nicht jedoch bei GPTMS als Precursor. Wie die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung mittels Zeta-Sizer zeigte, weisen die Sole nach Homogenisierung im Ultra-Turrax eine nanodisperse Partikelverteilung auf, mit Maxima bei 130 bis 150 nm für TEOS (sauer und alkalisch), 77 bis 106 nm für MTES (sauer und alkalisch) und 170 bis 280 nm für GPTMS (sauer). Upscaling-Versuche hin zu größeren Ansatzmengen und Konzentration zeigten, dass auch größere Solmengen über längere Zeit stabil sind. Dies eröffnet die Möglichkeit, dass die Garnveredlungsbetriebe die Sole selbst ansetzen können und, zumindest über einen Zeitraum von mindestens einem Tag, auch ohne Probleme einsetzen können.

Wie die REM-Aufnahmen für die verschiedenen Sole zeigen, werden die Silikatschichten auf den Garnen bzw. Einzelfasern sehr homogen ausgebildet. Je ausgeprägter der anorganische Charakter des Precursors ist, desto spröder zeigen sich allerdings die Schichten bzw. umgekehrt: je größer der organische Charakter, desto glatter sind die Schichten. Beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke von 400 bis 500 nm besteht die Gefahr der Rissbildung in den Schichten. Die Freisetzung von Nanopartikeln aus den Xerogel-Schichten erscheint bedeutungslos. Hinsichtlich der mechanischen Kennwerte zeigen die behandelten Garne zwar gute Festigkeiten, jedoch einen deutlichen Verlust an Höchstzugkraftdehnung und zwar mit steigendem anorganischem Charakter.

3) Herstellung kationischer und anionischer Cellulosegarne

Die Einführung ionischer Gruppen in Cellulose ist vielfach beschrieben. Insbesondere zur kationischen Modifizierung finden sich zahlreiche Publikationen von Arbeitsgruppen in Leeds, Kairo, Raleigh N.C. oder anderweitig. Die Frage, die sich stellte, war die, ob es auch möglich ist, eine einfache Kationisierung oder Anionisierung an Cellulosegarnen praktikabel zu gestalten. Die Versuche zeigten, dass es kein Problem darstellt, Baumwoll- und Viskosegarne im Kreuzspulfärbeapparat mit relativ preisgünstigen Verbindungen zu kationisieren bzw. zu anionisieren. Als Kationsierungsagenzien dienten bekannte „Quabs“, die als reaktive Epoxide oder als Chlorhydrin eingesetzt wurden und die im stark alkalischen Milieu kovalent an die Cellulose ankoppeln. Die mit kleinemolekularen Quabs (z. B. Quab 151) kationisierten Garne zeigen eine hohe Affinität gegen Sulfogruppen-tragende Farbstoffe, hierbei v.a. Direkt- und Säurefarbstoffe. Wie die Homogenität von Färbungen an Gestriken aus kationisiertem Garn zeigt, verläuft die in der Spule stattfindende Kationisierung sehr homogen über den Wickelkörper hinweg. Bezüglich der Garnfestigkeit und -dehnung tritt durch die Kationisierung kein signifikanter Verlust ein. Die Anbindung der kationischen Seitenkette ist sehr permanent. Auch nach zehn Haushaltswäschen ist der elementaranalytisch bestimmte Stickstoffgehalt unverändert. Langkettige Quabs wie das Quab 426 zeigen eine starke antibakterielle Wirksamkeit. Damit können solche Garne als antimikrobielle Garne in Maschenwaren zum Einsatz gelangen. Zur Anionisierung wurden zwei Vertreter aus der von den Reaktivfarbstoffen her bekannten Klasse der Mono- und Dichlortriazine für die Versuche ausgewählt. Ähnlich der Kationisierung ist auch hier eine Funktionalisierung auf dem Garnspulenfärbeapparat problemlos umsetzbar. Entsprechende Rezepturen wurden für die Handelsprodukte Thiotan R und Thiotan S entwickelt. Die Vorbehandlung verläuft ebenfalls sehr homogen über den kompletten Wickelkörper.

Die Funktionalisierung übersteht auch mehrere Waschzyklen. Aufgrund der anionischen Modifizierung ist die Affinität zu kationischen Farbstoffen stark erhöht. Es resultieren farbstarke Färbungen in einer hohen Egalität. Im Zuge der Anionisierung tritt mit höherer Konzentration an Thiotan R ein Festigkeits- und Dehnungsverlust der Garne von 10 bis 20 % ein.

4) Herstellung flammhemmender Cellulosegarne

Hinsichtlich der Herstellung flammhemmender Cellulosegarne wurde mit den in der Antragstellung angedachten Verfahren kein durchschlagender Erfolg erzielt. Durch Funktionalisierung mit verschiedenen Cyanurchloridderivaten wie NHDT oder DHCT wird eine Erhöhung des LOI festgestellt. Um jedoch einen wirklich ausreichenden Flammschutzeffekt zu erreichen, sind die Einsatzmengen dieser Verbindungen, die einen Flammschutz allein aufgrund ihres Stickstoffgehalts bringen, zu hoch. Die Umsetzung der Ausrüstung auf dem Kreuzspulenfärbeapparat erbringt aufgrund der speziellen Bedingungen nur sehr mangelhafte Fixierausbeuten.

Eine Verbesserung des LOI durch wiederholte Applikation ist technisch gleichfalls nicht abbildbar, zumal die Fixierausbeute mit jeder Wiederholung absinkt. Im Horizontalbrenntest findet auch bei hohen Stickstoffgehalten der behandelten Baumwollgewebe ein Weiterglimmen statt. Die Nachbehandlung der triazynilierten Baumwollsubstrate mit Phosphoramidat bringt keine LOI-Erhöhung. Die Ionenpaarbildung von Ammoniumpolyphosphat (APP) an kationisiertes Cellulosegarn ist nicht permanent und ist demnach ebenfalls kein einfacher Weg hin zu einem „CottonFR-Garn“.

5) Herstellung reaktiver, biologisch aktiver Cellulosegarne

Die Herstellung von reaktiven Garnen, d.h. von Garnen, die eine biochemische Funktion entfalten können, ist ein hochinteressantes, innovatives Forschungsfeld. Der im Vorhaben ursprünglich geplante Weg zur Anbindung von Enzymen wie z. B. Papain oder Katalase über den Weg von bivalenten Cross-linkern erwies sich als nicht gangbar. Hierfür waren die Temperaturen, die zur Fixierung der thermisch sensiblen Proteinmoleküle notwendig waren, zu hoch. Alternativ wurde mit dem photoreaktiven Cross-linker Sulfo-NHS-LC-Diazirin gearbeitet. Es handelt sich hierbei um eine hochpreisige Verbindung, die nahezu ausschließlich im Medizinbereich eingesetzt wird, um Proteinstrukturen und Wechselwirkungen zu untersuchen. In einer ersten Stufe reagiert der Succinimidester mit dem Protein und in der zweiten Stufe, unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm), mit der Cellulose.

Im Vorhaben konnte am Beispiel einer Peroxidase gezeigt werden, dass es mittels des photoreaktiven Cross-linkers möglich ist, dieses Enzym kovalent an Cellulose anzubinden. Entsprechende Untersuchungen zum Abbau von Peroxid in wässrigen Lösungen waren mit guter Reproduzierbarkeit möglich. Angesichts des hohen Preises des photoreaktiven, wasserlöslichen Cross-linkers ist man jedoch von einer praktischen Umsetzbarkeit noch ein gutes Stück entfernt.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 16644 N 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.

Unser Dank gilt weiterhin den am Projekt über den Projektbegleitenden Ausschuss mitwirkenden Firmen.

Der Abschlussbericht zum Vorhaben „Entwicklung neuer Verfahren zur Permanentausrüstung von Cellulosegarnen“ (AiF 16644 N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf zu beziehen.

Ansprechpartner

Dr. Frank Gähr (frank.gaehr@itcf-denkendorf.de)