

Hydrophilierung und Küpenfärbung von Polypropylen (AiF 17337N)

Autoren Rainer Gutmann

Erschienen 12.03.2014

Ausgangssituation

Der jährlich weltweit noch immer steigende Bedarf an Textilien aus Polypropylen (PP) wäre in dieser Form sicherlich nicht festzustellen, wäre es nicht gelungen, die ursprünglich nicht funktionalisierte, wasserabweisende Faseroberfläche der PP-Produkte so zu modifizieren, dass als Folge davon Trage- und Komfoteigenschaften resultieren, die mit Fasern aus anderen polymeren Rohstoffen vergleichbar sind. Aus diesem Grund lag und liegt der Fokus bei der Weiterentwicklung von PP-Garnen noch immer auf der Funktionalisierung, die entweder am polymeren Rohstoff d.h. am chemischen Grundgerüst erfolgt und damit in der Faser über deren gesamtes Volumen verteilt ist oder sie wird nur an der Faseroberfläche durchgeführt, was auf die Strukturbildung in der Faser und die dadurch bedingten mechanisch-physikalischen Eigenschaften im Gegensatz zur ersteren Variante keinen entscheidenden Einfluss hat. Nach dem heutigen Stand der Technik wird in der Regel eine Modifizierung der PP-Oberfläche von Fasern bzw. Textilien durchgeführt. So werden z.B. durch Einwirkung energiereicher Strahlung im Wesentlichen an der Polymeroberfläche reaktionsfähige Radikale erzeugt, die mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, im einfachsten Falle Wasser, reagieren können und so zur Bildung von Hydroxygruppen an der PP-Oberfläche [1-4] führen. Als Quellen zur Eintragung der nötigen Strahlungsenergie in das Textil werden

Seite 1 von 23

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der
Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Forschung vom Molekül zum Material

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

dazu heute vielfach UV-, Röntgen- oder γ -Strahlen sowie Elektronenstrahlen (β -Strahlung) eingesetzt. Daneben werden aber auch häufig Behandlungen mit verschiedenen Gas-Plasmen durchgeführt, die je nach eingesetztem Gas neben Hydroxygruppen auch andere reaktionsfähige funktionelle Gruppen erzeugen können [5, 6]. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass sie üblicherweise am fertigen Textil angewendet werden und dass dafür eine spezielle Anlage zur Strahlen- bzw. Plasmabehandlung benötigt wird.

Neben den beiden oben beschriebenen Möglichkeiten eine Oberflächenmodifizierung der PP-Faser zu erreichen, ist dies prinzipiell auch durch eine direkte Behandlung mit geeigneten Chemikalien, in der Regel meist Peroxiden oder Sauerstoff, möglich [7-14]. Untersuchungen dazu werden schon recht lange angestellt und betreffen sowohl Reaktionen in der Gasphase als auch in Lösung, Allen Arbeiten gemeinsam ist das Ergebnis, dass eine Oxidation des PP nur unter erhöhter Temperatur stattfindet. Die Reaktionen in der Gasphase verwenden Sauerstoff oder Ozon als Oxidationsmittel, wobei als Substrate sowohl Fasern als auch Gewebe zum Einsatz kommen [12-14]. Obwohl für die Behandlung meist Temperaturen von über 100°C angegeben werden, sind die Behandlungszeiten mit mehreren Minuten im Hinblick auf moderne Produktionsverfahren sehr lang, Daher werden mitunter auch oxidationsfördernde Agentien, wie z.B. Metallsalze [11, 13], auf das polymere Substrat aufgebracht, welche die Oxidationsausbeute erhöhen sollen.

In den bekannt gewordenen Versuchen die Oxidation einer PP-Oberfläche über die flüssige Phase zu erreichen, werden meist Wasserstoffperoxid [10, 11, 13, 14] oder organische Peroxide eingesetzt [8,13]. Auch dabei wird die Reaktion durch erhöhte Temperatur unterstützt, aufgrund der wässrigen Systeme liegen diese aber unter 100°C. Obwohl sich dabei u.U. ATR-FTIR-spektroskopisch kein Sauerstoff auf der PP-Oberfläche nachweisen lässt, zeigen Kontaktwinkelmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen eine Veränderung an [10]. Wird die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und gleichzeitig das entstehende Wasser entfernt, so kann der Prozess verbessert und auf eine Vielzahl von organischen Substraten angewendet werden [7].

Aus diesem Abriss wird deutlich, dass die oxidative Behandlung von Polypropylen mit dem Ziel der Verbesserung vorzugsweise der Hydrophilie und der Färbbarkeit seit langem ein brennendes Thema ist, das zwar technische Lösungen gefunden hat, welche die gewünschten Veränderungen ausschließlich an der Faser- bzw. Gewebeoberfläche erzeugen [9], dass dem PP aber bisher aufgrund des maschinentechnischen Aufwands und der damit einhergehenden höheren Kosten ein breiterer Erfolg versagt blieb.

Durchgeführte Arbeiten

Bei der Bearbeitung dieses Vorhabens spielen zwei Teilaspekte eine gleichrangige Rolle: die Chemie der Modifizierung und die Position im Prozessablauf, an der die Modifizierung stattfinden muss. Beide sind speziell im Schmelzspinnprozess direkt miteinander verbunden, denn die Position bestimmt die Faden- bzw. Reaktionstemperatur, die an der Applikationsstelle zur chemischen Modifizierung der Faseroberfläche ausgenutzt wird, und damit die Reaktivität und den Umsatz.

Im Hinblick auf den ersten Aspekt soll die chemische Modifizierung der PP-Faseroberfläche über eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Entscheidend für einen späteren praktischen Einsatz ist dabei aber, dass diese Oxidationsreaktion hier einzig und allein mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂) erfolgt. Normalerweise reicht diese Randbedingung allein für eine Oxidation der PP-Textiloberfläche in der Praxis nicht aus, weshalb in allen Literaturziten und Patenten der Einsatz eines Initiators in Form von Strahlungs- oder thermischer Energie oder in Form eines Radikalbildners beschrieben wird. Im Rahmen unserer Arbeiten hat sich nun gezeigt, dass eine Initiierung bereits dadurch erreicht werden kann, dass man den Behandlungsschritt vom Stadium der Textilveredlung in das Stadium der Fadenbildung beim Schmelzspinnprozess vorverlegt. Unter den dort vorherrschenden Bedingungen und den sich im und am Faden bildenden Strukturen, die von den Prozessvariablen geprägt sind, wird dabei die angestrebte Funktionalisierung der Faseroberfläche erreicht. Da die Prozessvariablen alle einen direkten oder indirekten Einfluss auf die Fadentemperatur an der Applikationsstelle haben und dadurch die Strukturbildung in der Faser sowie die Morphologie an der Faseroberfläche bestimmen, war die

Charakterisierung ihrer jeweiligen Wirkung im Spinnprozess Inhalt des ersten Teils der Untersuchungen.

Im zweiten Teil wurde dann der Effekt der H₂O₂-Behandlung auf die Weiterverarbeitung und Anwendung der Filamentgarne bzw. der daraus hergestellten Textilien untersucht. Als wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften wurden dabei an den Filamentgarnen u.a. mögliche Veränderungen des Hydroxyendgruppengehalts, der Morphologie sowie der anderen fadenmechanischen Daten analysiert, während am Textilmaterial außerdem das Benetzungsvermögen und insbesondere das Färbeverhalten bestimmt wurde. Gerade beim Färbeverhalten mit Küpenfarbstoffen sind sehr gute Effekte hinsichtlich der Farbstoffaufnahme zu erwarten. Diese Färbungen wurden schließlich auch auf ihr Echtheitsverhalten hin untersucht. Von besonderem Interesse waren dabei neben der Lichtechtheit auch die Waschechtheit.

Spinnversuche unter Variation wesentlicher Prozessparameter

Die Herstellung der Garne erfolgte nach einem POY-Prozess und dabei unter Verwendung folgender Einstellungen. Ausgehend von einem kommerziellen PP-Granulat mit einer Schmelzflussrate von 25 g/min bzw. 33 g/min wurde dieses bei 260°C Schmelztemperatur durch eine Düse (Loch-Ø=300µm) extrudiert und mit einer Spinnengeschwindigkeit von 2500 m/min aufgewickelt. Die Applikation der H₂O₂-Lösung erfolgte in unterschiedlichen Abständen von 70-150 cm unter Düse, wobei eine 3,5%ige oder 10%ige H₂O₂-Lösung aufgetragen wurde. Der hergestellte Spintiter des POY-Garns lagen bei ca. 60 -120 dtex und reduzierten sich beim Nachverstrecken auf ca. 30-60 dtex.

Als wesentliche Variable wurde zunächst der Einfluss der Konzentration der H₂O₂-Lösung untersucht. Dazu wurde diese einmal in 3,5%iger Konzentration und einmal in 10%ige Konzentration eingesetzt. Die Herstellung aller Garne erfolgte unter den gleichen Wickelbedingungen mit 2500 m/min, ein Wert der auch in der industriellen Fertigung von POY-Garnen üblich ist. Die an den hergestellten Garnen jeweils vorgenommenen Messungen der mechanischen Eigenschaften machen deutlich, dass die erlangten Reißfestigkeit und Reißdehnung (Abb. 1) von der Konzentration der aufgetragenen

H₂O₂-Lösung kaum abhängig sind. Insbesondere wird dies bei den verstreckten Garnen sichtbar, deren Festigkeiten erfreulich hoch sind und sich damit zudem deutlich vom Referenzgarn (Ref.) ohne H₂O₂-Applikation unterscheiden.

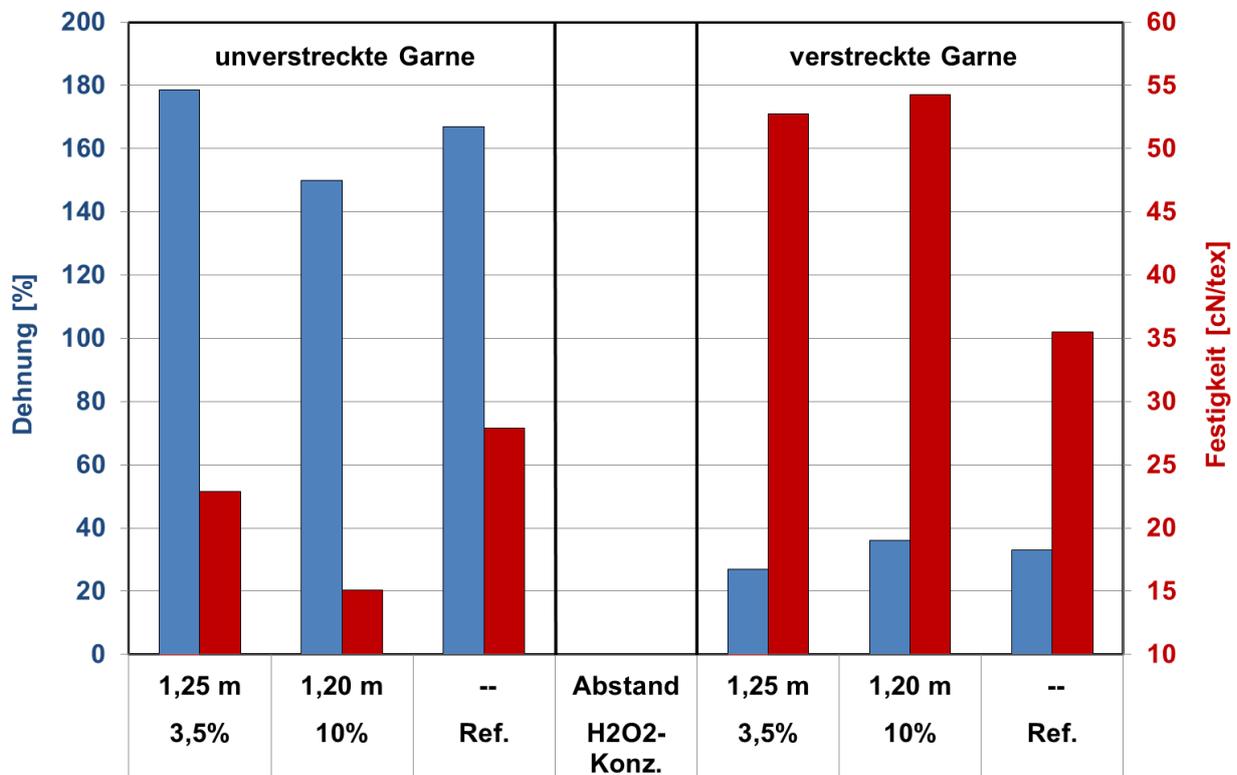


Abb.1: Mechanische Eigenschaften der hergestellten Garne in Abhängigkeit von der Konzentration der H₂O₂-Lösung

Ursache für diese Differenz ist der Abkühleffekt, der von der applizierten H₂O₂-Lösung auf die Strukturbildung ausgeht. Dieser ist für die unverstreckten Garne weniger ausgeprägt, lässt aber beim Verstrecken mehr Spielraum, so dass dort die im Vergleich zur Referenz mit gleichem Filamenttiter deutlich höheren Festigkeiten erreicht werden. Das Abkühlverhalten, d.h. der Wärmeaustausch zwischen dem heißen, schmelzgesponnenen Garn und der Umgebung, dominiert also den Einfluss der H₂O₂-Konzentration. Zwei weitere Parameter, die hier von Bedeutung sind, sind der Applikationsabstand und der Filamenttiter, deren Einflüsse sollen im Folgenden

dargestellt werden. So führt eine Verkürzung des Applikationsabstands zu einer schnelleren Abkühlung, woraus beim Nachverstrecken eine höhere Orientierbarkeit und damit eine höhere Festigkeit resultiert als beim größeren Applikationsabstand (Abb. 2). Wird andererseits der Filamenttiter von 1,5 dpf (dtex pro Filament) auf 3,0 dpf erhöht, so steigt die Endfestigkeit der nicht mit H₂O₂-Lösung behandelten Garne ebenfalls leicht an, während durch die Applikation der H₂O₂-Lösung an vergleichbaren Positionen mit steigendem Filamenttiter die Festigkeit etwas geringer wird (Abb.3).

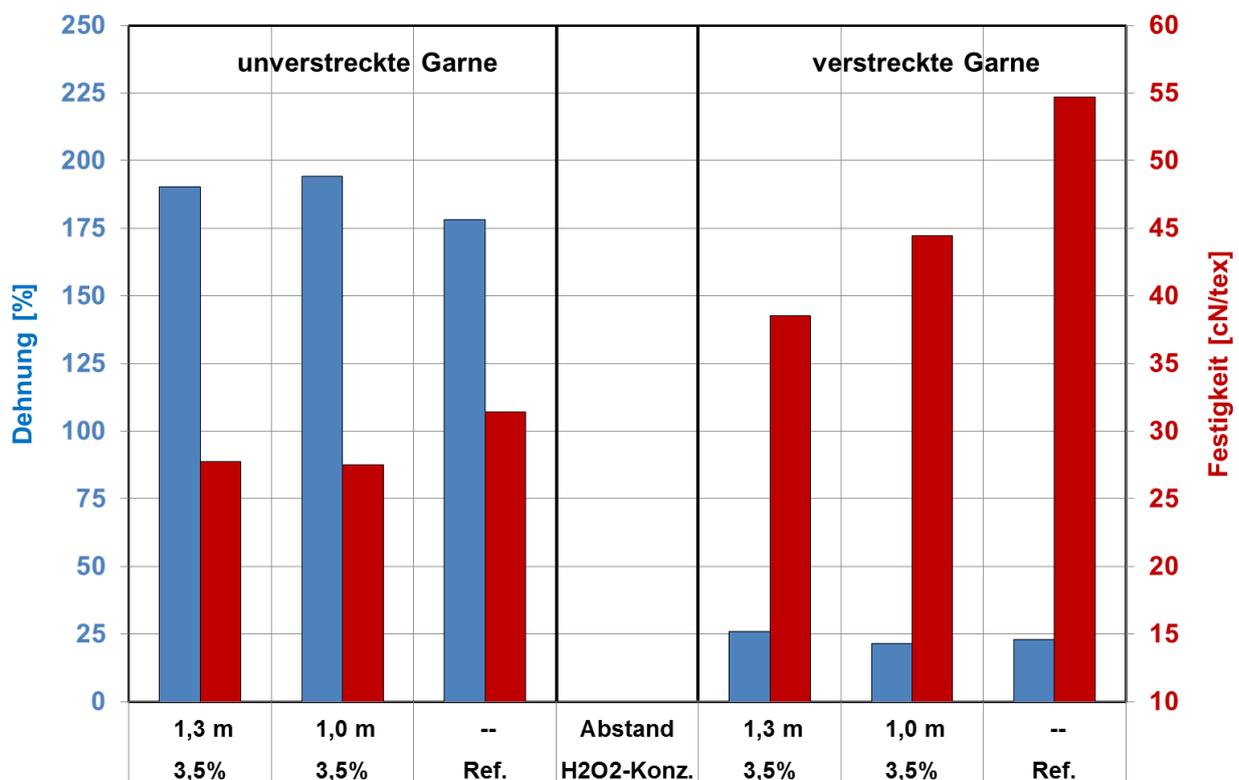


Abb. 2: Mechanische Eigenschaften der hergestellten Garne in Abhängigkeit vom Abstand der Applikationsstelle der H₂O₂-Lösung unter der Spinndüse

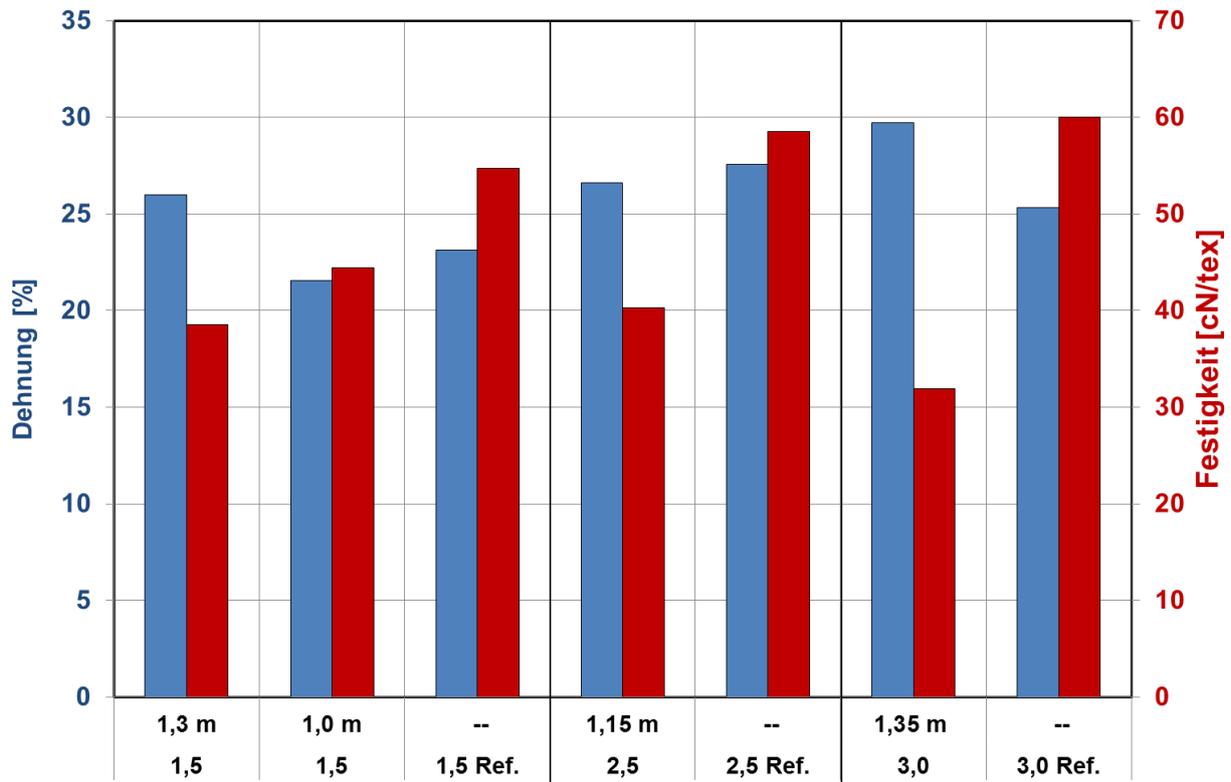


Abb.3: Mechanische Eigenschaften der verstreckten Garne in Abhängigkeit vom Filamenttiter (1,5 – 2,5 – 3,0 dpf)

Im Vergleich mit dem H₂O₂-Auftrag über eine Applikationsdüse führt auch der Auftrag mittels einer Walze zu einem gewissen Verlust an mechanischer Festigkeit, wobei aber für Garne mit einem Filamenttiter, der unter 5 dtex liegt, immer noch Werte für die Festigkeit von ca. 40 cN/tex und darüber erhalten werden, was für eine Anwendung im Textil gute Gebrauchseigenschaften erwarten lässt und somit mehr als ausreichend ist. Bei höheren Filamenttitern, die aufgrund der längeren und höheren thermischen Belastung durch das H₂O₂ eine stärkere Schädigung erfahren haben, liegt die Festigkeit im fertigen Garn jedoch unterhalb von 30 cN/tex. Dieser Wert stellt einen Schwellwert dar, der im Hinblick auf viele textile Anwendung möglichst nicht unterschritten werden sollte (Abb. 4).

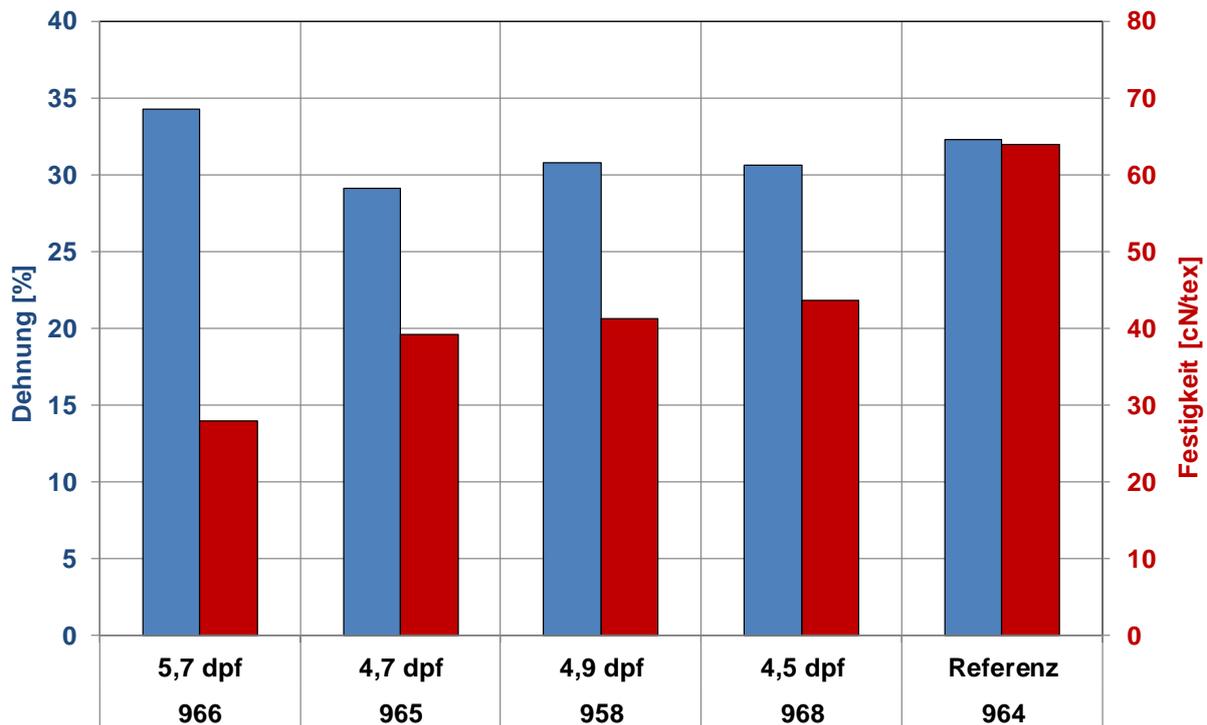


Abb. 4: Mechanische Eigenschaften der verstreckten Garne bei Applikation der H₂O₂-Lösung durch einen Walzenauftrag

Die Untersuchungen zum Einfluss des Filamentiters wurden mit der letzten Versuchsserie in Richtung auf sehr niedrige Filamenttiter von ca. 1 dpf ausgedehnt. Appliziert wurde wieder mittels der Walze. Die aufgrund der schnelleren Abkühlung der dünnen Filamente zusätzlich zu den vorangegangenen Versuch nun auch in einem sehr viel kleineren Abstand von 0,7 m zur Spinn Düse platziert werden konnte. Was die anderen Einstellungen der Versuchsparmeter betrifft, so wurden bis auf die durch die Schmelzepumpe geförderte Polymermenge identische Einstellungen gewählt wie für die vorangegangenen Versuche.

Die unter den angegebenen Bedingungen ersponnenen POY-Garne konnten überaus problemlos hergestellt werden, ebenso einfach ließ sich auch die anschließende Nachverstreckung durchführen.

Insgesamt kann man an dieser Stelle festhalten, dass sich die bereits aufgezeigte Tendenz hin zu höheren Festigkeiten mit abnehmendem Filamenttiter hier fortsetzt, denn es werden beispielsweise bei einem Filamenttiter von 1,1 dtex Werte um 45 cN/tex für die Festigkeit erreicht.

Einflüsse der H₂O₂-Behandlung auf die Faseroberfläche

Die Intention, die mit der H₂O₂-Behandlung der Filamentoberfläche von PP-Garnen verbunden war, ist die Erzeugung einer chemischen/physikalischen Veränderung von deren Oberflächenstruktur. Die Oberfläche der so veränderten Materialien erlangt dabei im Hinblick auf den praktischen Einsatz der Garne, beispielsweise in einem Färbeprozess, eine verbesserte Hydrophilie und somit eine bessere Färbbarkeit, da die Phasengrenzfläche – als Diffusionsbarriere – besser benetzt wird und der Farbstoff leichter in die Faser eindiffundieren kann. Durch die Behandlung mit H₂O₂ wird das Polymer an der Faseroberfläche oxidativ angegriffen und im Zuge der dabei ablaufenden chemischen Reaktion werden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen erzeugt, die zu funktionellen Gruppen führen, die analytisch nachweisbar sein sollten. Mit dem Einsatz etablierter Methoden, mit denen beispielsweise der Gehalt an Hydroxy-Endgruppen in einer PP-Probe bestimmt werden kann, ist es jedoch nicht gelungen, einen gegenüber der Null-Probe erhöhten Wert zu messen. Man muss also davon ausgehen, dass die Empfindlichkeit der nass-chemischen Methode zum Nachweis extrem niedriger Konzentrationen der genannten Endgruppen nicht ausreicht oder dass die Oxidation nicht auf der Stufe der Hydroxyverbindungen stehenblieb.

Eine geeignete Methode, um funktionelle Gruppen an der Oberfläche einer Probe nachzuweisen, stellt jedoch die Ramanspektroskopie dar. Bei dieser Methode wird die Probenoberfläche im IR-Bereich gescannt und auf Schwingungsfrequenzen hin untersucht, die von C-O-Bindungen herrühren. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in

Seite 9 von 23

Abb. 5 dargestellt, worin die Spektren eines unbehandelten und eines mit H₂O₂-Lösung behandelten Garns einander gegenübergestellt sind. Man erkennt zwischen den beiden Spektren deutlich Unterschiede der Resonanzen bei ca. 800 cm⁻¹, ca. 1200 cm⁻¹ und ca. 3000 cm⁻¹, die entsprechenden C-O- bzw. O-H-Schwingungen zugeordnet werden können. Die Intensitäten der behandelten Probe (blaue Kurve) sind dabei signifikant höher als die der Referenz (rote Kurve) und bestätigen damit die postulierte Veränderung.

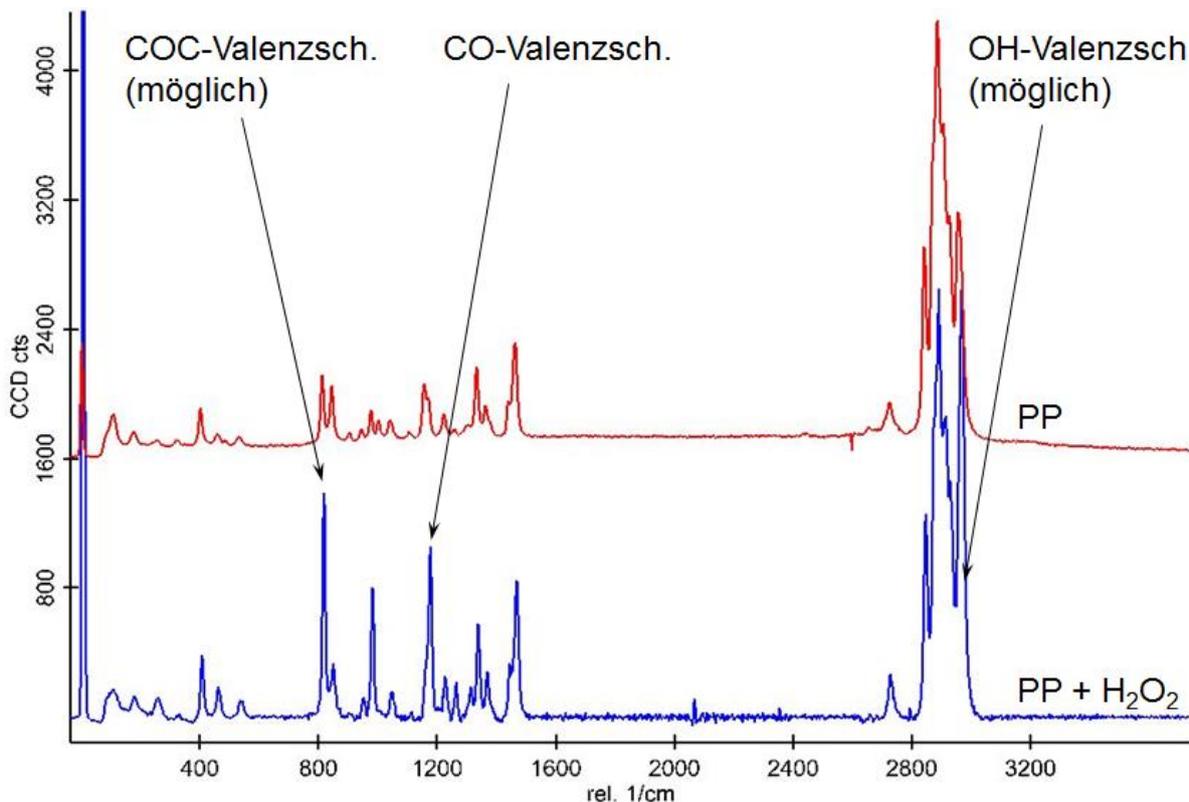


Abb.5: Ramanspektren von Filamentoberflächen, die unter der Spinn Düse keine bzw. eine 10%ige H₂O₂-Behandlung erfahren haben

Ob mit der chemischen Veränderung an der Faseroberfläche auch eine morphologischen Veränderung verbunden ist, wurde mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht. Dabei waren aber keine irgendwie auffälligen oder sichtbaren Spuren zu erkennen, die auf die H₂O₂-Behandlung zurückgeführt werden können. Hingegen war es aber möglich die physikalische Wirkung dieser Behandlung zu erfassen. Dazu diente eine

Tropfenausbreitungstests, in dem ein angefärbter Wassertropfen auf die Textilien aufgebracht und dessen Verlauf und Einsinken auf dem Textil bzw. ins Textil hinein erfasst wird. Im Hinblick auf das Einsinkverhalten erkennt man in den Fotos der Abb. 6 sehr deutlich, dass die auf die nicht mit H_2O_2 behandelten Gestricke aufgebrachten Wassertropfen (obere Reihe in Abb. 6) über lange Zeit stehen bleiben und sich erst ganz allmählich auf dem Filterpapier unter der Probe zu verteilen beginnen. Anders das Verhalten der mit H_2O_2 behandelten Gestricke (untere Reihe der Abb. 6).

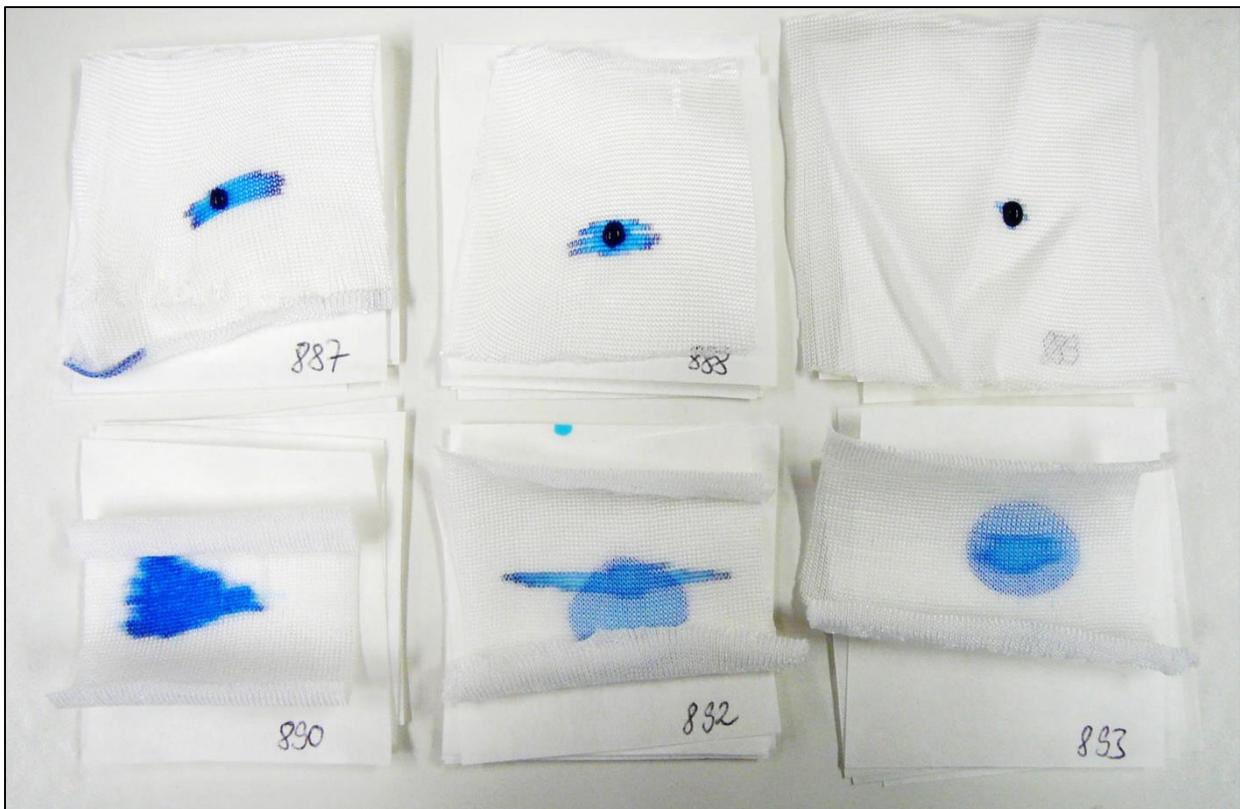


Abb.6: Tropfenausbreitung auf der Oberfläche unbehandelter (obere Reihe) bzw. mit 10%iger H_2O_2 -Lösung behandelter Proben (untere Reihe)

Bei diesen verteilt sich der Tropfen spontan auf dem Gestrick und wird auch unter dem Gestrick unmittelbar vom Filterpapier aufgenommen. Häufig ist dabei zu beobachten,

dass die Ausbreitung der Tropfen auf dem Gestrick bevorzugt in Reihenrichtung des Gestricks stattfindet, was seine Ursache in der niedrigen Gestrickdichte unserer Proben haben dürfte.

Um das Spreitungsverhalten auch quantitativ zu erfassen, wurde der im Benetzungsversuch erzeugte, gefärbte Fleck mittels eines Bildanalyseprogramms in seiner flächenmäßigen Ausdehnung charakterisiert. Die vom Tropfen benetzte Fläche steht dabei in direkter Beziehung zu der zuvor auf das Garn applizierten H₂O₂-Menge und ist somit ein weiterer Nachweis für die an der Garnoberfläche stattgefundenene Veränderung.

Durchführung von färberischen Untersuchungen

Zur Durchführung der Färbeversuche wurden zuvor gewaschene und dann fixierte Schlauchgestricke eingesetzt. Diese wurden nach einem Ausziehverfahren bzw. nach

Flottenverhältnis	1 : 50
Farbstoffkonzentration	2 %
Entlüfter	0,5 g/l Kollasol IND
Dispergiermittel/Netzmittel	10 g/l Avolan IS / 10 g/l Fluowet
Reduktionsmittel	2-3 g/l Na-dithionit
Alkali	6-8 ml/l 32,5% Natronlauge
Glaubersalz	10-15 g/l (portionsweise Zugabe)
Färbetemperatur/-dauer	100°C / 1 Std.
Oxidieren	3-5 g/l Meropan XRN Pearls

einem Klotz-Dampf-Verfahren mit Zwischentrocknung (pad-dry-pad-steam Prozess) unter Verwendung kommerzieller, temperaturstabiler Küpenfarbstoffe gefärbt. Für die Badfärbungen kam folgende allgemeine Rezeptur zur Anwendung, wobei im Becherglas oder im geschlossenen Färbebecher gefärbt wurde.

Eine allgemeine Rezeptur für das zweite Verfahren enthält die folgende Aufstellung, wobei der erste Schritt, das Klotzen mit Pigmentflotte auch zweimal nacheinander durchgeführt werden kann.

Nach erfolgter Färbung wurden die gefärbten Gestricke an der Luft getrocknet und anschließend daran farbmessig vermessen, wobei neben den CIEL*a*b*-Werten auch die Farbtiefe als K/S-Wert erhalten wird, die zur Beurteilung und zum Vergleich der Färbungen verwendet wurde.

So zeigt die folgende Abbildung (Abb. 7) die Ergebnisse der Ausziehfärbungen mit jeweils 2% Bezanthrenrot LGG, Indanthren gelb 5GF sowie Indanthren marineblau G. Darin ist bei allen drei Farbstoffen für die mit H₂O₂ behandelten Proben eine deutliche Zunahme der Farbtiefe zu erkennen. Um eine erste Einschätzung des Echtheitsverhaltens gegeben zu können wurde der normalerweise im Anschluss an die Färbung durchgeführte Seifprozess zeitlich von der Färbung getrennt, so dass diese nach dem Spülen getrocknet und anschließend farbmessig vermessen werden konnten. Danach wurden die

Pigmentklotz	100% Flottenaufnahme (2 bar Anpressdruck)
Farbstoffkonzentration	2 %
Dispergiermittel	2 g/l Avolan IS
Entlüfter	2 g/l Kollasol IND
Zwischentrocknen	120°C / 5 Min.
Chemikalienklotz	100% Flottenaufnahme (2 bar Anpressdruck)
Dispergiermittel	2 g/l Avolan IS
Entlüfter	2 g/l Kollasol IND
Lauge	21-26 ml/l 32,5% Natronlauge
Reduktionsmittel	8-12 g/l Na-dithionit
Dämpfen	Sattdampf 102°C, 1-5 Min.

gefärbten Proben geseift, wiederum getrocknet und farbmetrisch vermessen. Man erkennt unmittelbar, dass durch das Seifen nahezu kein Farbstoff von den Proben entfernt wird, was auch durch die ungefärbte Behandlungsflotte belegt wird. Die zu beobachtende, geringfügige Zunahme des K/S-Werts nach dem Seifen dürfte auf Unterschiede in der Probenvorbereitung für die Farbmessung bzw. auf ein "Ausegalisieren" beim Seifen zurückzuführen sein.

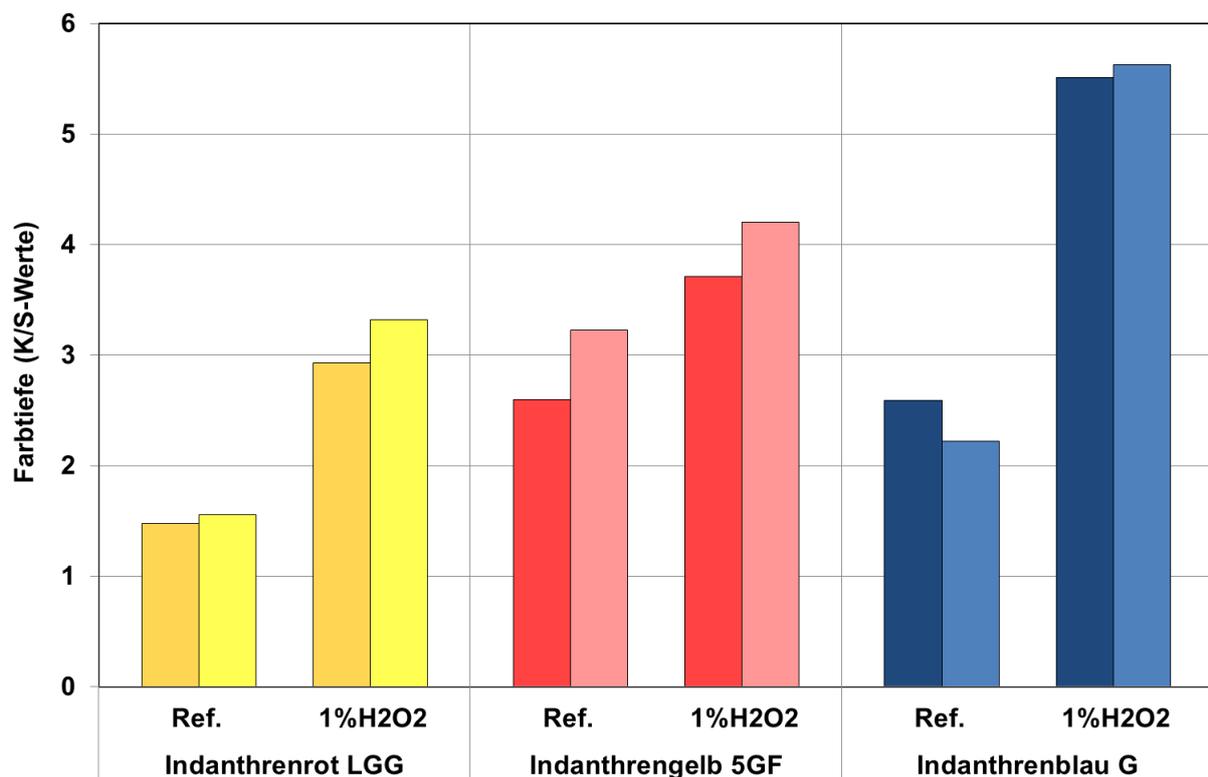


Abb. 7: Farbtiefe von Ausziehfärbungen mit Küpenfarbstoffen vor (dunkle Balken) und nach (helle Balken) dem Seifprozess

Neben den Ausziehfärbungen wurden auch Färbungen nach einem Klotz-Dämpf-Verfahren durchgeführt. Dazu wurden die Farbstoffe mittels Foulard bei einem Abquetscheffekt von 100% jeweils zweimal auf das Gestrick geklotzt und nachdem der Chemikalienklotz durchgeführt war zwei Minuten mit Sattedampf bei 102°C fixiert. Um einen direkten Vergleich im Hinblick auf die Wirkung der H₂O₂-Behandlung anstellen zu können, wurde neben einem unbehandelten Gestrick auch eine gebleichte und

druckvorbehandelte Baumwolle eingesetzt. Für alle verwendeten Indanthrenfarbstoffe zeigen die mit H₂O₂ behandelten Gestricke gegenüber den beiden Vergleichsproben eine zum Teil deutlich größere Farbtiefe. Lediglich beim roten Farbstoff liegen die Ergebnisse dicht beisammen (Abb. 8). Neben der Ausziehfärbung bietet also auch das Klotz-Dämpf-Verfahren eine Möglichkeit zur tiefen Anfärbung H₂O₂-behandelter PP-Gestricke.

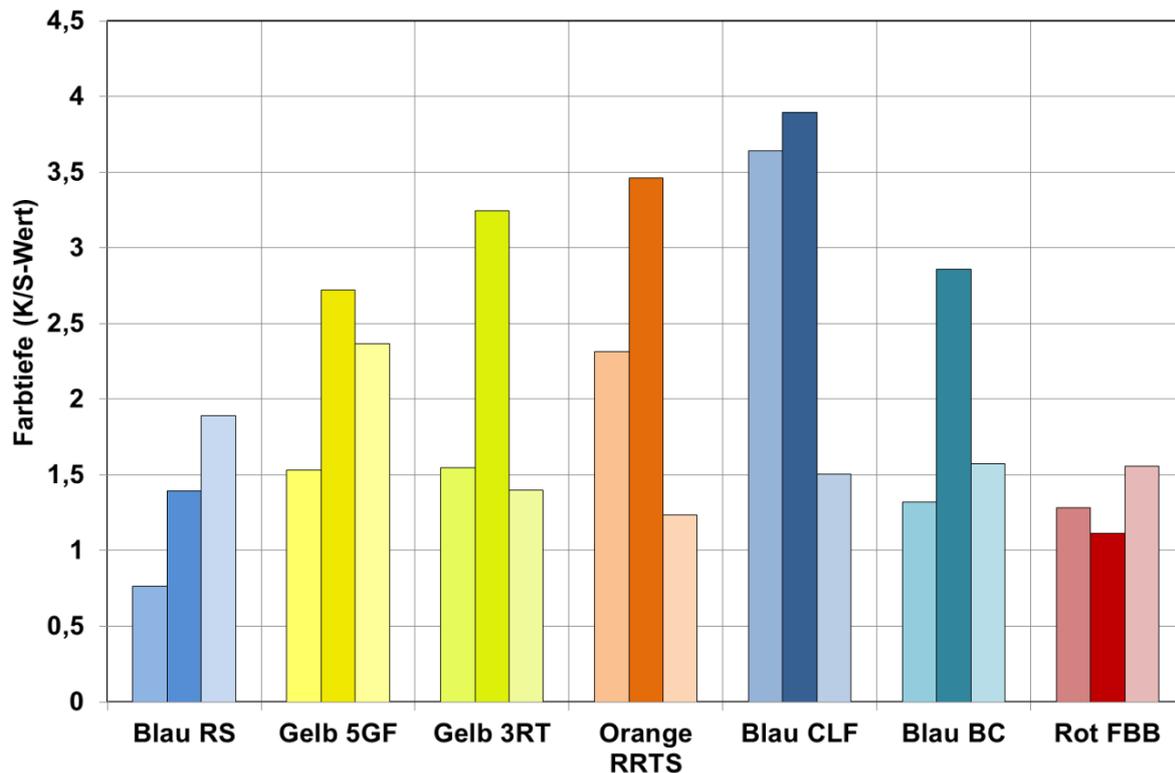


Abb. 8: Farbtiefe von Färbungen nach dem Klotz-Dämpf-Verfahren mit verschiedenen Indanthrenfarbstoffen (2%ig) auf unbehandelten (linke Balken) bzw. H₂O₂-behandelten (mittlere Balken) Gestricken sowie auf Baumwollgewebe (rechte Balken)

Am Ende der Untersuchungen zum Färbeverhalten sollten auch noch einige Ergebnisse zum Echtheitsverhalten der hergestellten Färbungen erarbeitet werden. Während in vielen Arbeiten zur Anfärbbarkeit von Polypropylen in der Vergangenheit durchaus gute Ergebnisse erzielt wurden, erwiesen sich die Echtheiten meist als problematisch. Insbesondere die Lichtbeständigkeit stellt sich dabei als größtes Manko heraus, denn es

zeigte sich, dass bereits unter Einwirkung von Tageslicht ein sehr schnelles Ausbleichen der Färbungen festzustellen ist.

Erste Hinweise darauf, dass dies für die hier hergestellten Färbungen nicht zutreffend ist, lieferte die Tatsache, dass diese auch nach monatelanger Lagerung unter normalem Lichteinfluss keine Ausbleichtendenzen erkennen ließen. Die von uns durchgeführten Lichtechtheitsuntersuchungen beziehen sich auf die zuvor beschriebenen Färbungen nach dem Klotz-Dämpf-Verfahren. Die gefärbten Proben wurden zur Belichtung im Suntest von Original Hanau flach im Probenraum ausgelegt und die Bestrahlung erfolgte unter Einsatz einer 1000W Xenonlampe mit einer dem D65-Licht entsprechenden Strahlungsverteilung und 150kLux Bestrahlungsstärke. Die Temperatur im Probenraum erreicht dabei eine Schwarztafeltemperatur von 40°C. Nach einer Einwirkdauer von 24 Stunden wurden die Proben entnommen und die Farbtiefe im Vergleich zur unbelichteten Probe bestimmt (Abb. 9).

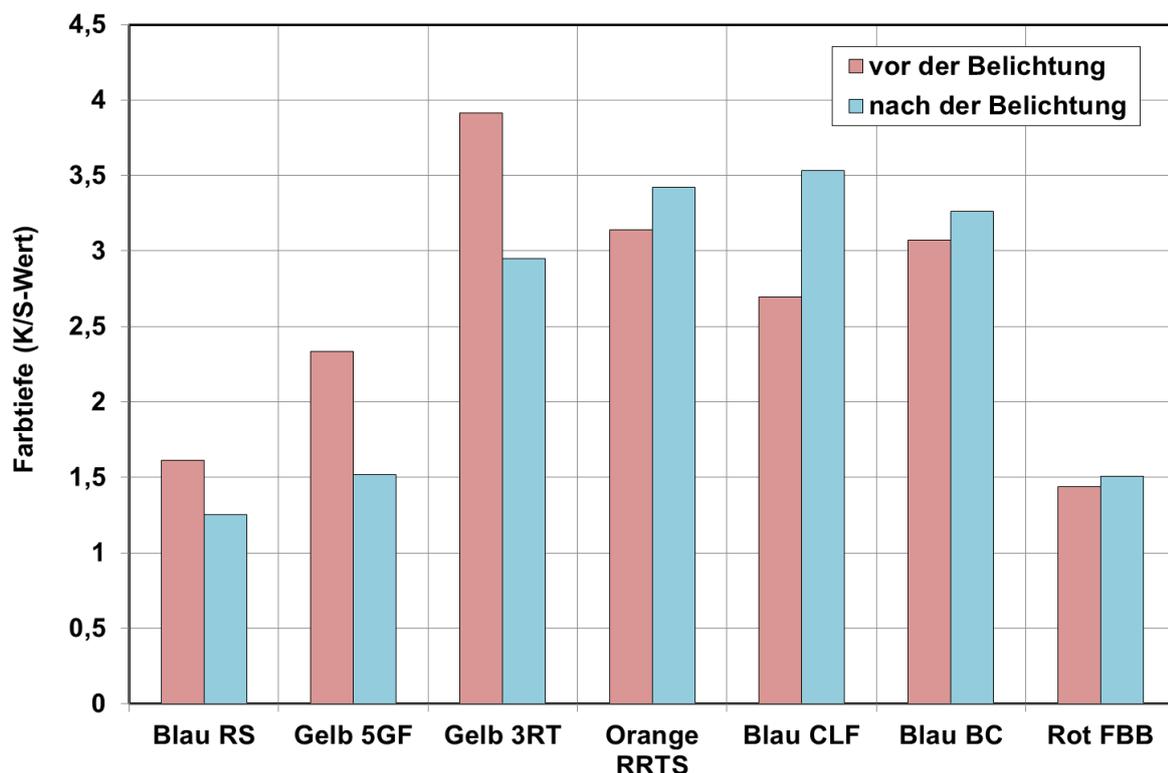


Abb. 9: Farbtiefe vor und nach der Belichtung H₂O₂-behandelter Proben im Vergleich

Die Ergebnisse zeigen, dass nach der Belichtung die Färbungen teils etwas heller teils etwas dunkler geworden sind. Dabei hängt es vom jeweiligen Farbstoff ab, ob die Färbung nach der Belichtung eine größere oder geringere Farbtiefe aufweist. Im Mittel treten etwa genauso viele Abweichungen nach oben wie nach unten auf. So werden zwar durch die Belichtung messbare Unterschiede sichtbar, die sich aber bei einer visuellen Betrachtung nicht als Ausbleicheffekte zu erkennen geben. Man tut sich im Gegenteil eher schwer, nebeneinander vorliegende, belichtete und unbelichtete Proben mit dem bloßen Auge zu unterscheiden.

Als weitere Echtheitsuntersuchung an diesen Färbungen erfolgte die Prüfung von deren Waschechtheiten in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 105-C06 bei einer Waschtemperatur/-dauer von 60°C und 30 Minuten. Danach wird die Änderung der Farbtiefe der gefärbten Proben sowie das Anbluten des Begleitgewebes mittels Echtheitsnoten (Graumaßstab Note 1 bis 5) beurteilt. Generell gilt für die Waschechtheiten, dass die Ergebnisse ein Abbild der Verhältnisse bei der Lichtechtheitsprüfung darstellen. Auch hier ist bei einigen Färbungen eine Zunahme der K/S-Werte nach der Wäsche zu beobachten (Abb. 10), wobei die Größe der Änderungen denen bei der Lichtechtheitsprüfung entspricht und wiederum mit dem Auge kaum zu erkennen ist.

Was die Differenz zwischen den jeweiligen K/S-Werte für die sichtbare Veränderung der weißen Farbe des Begleitgewebes (Anbluten) bzw. für das Ausbluten der gefärbten Probe bedeutet, die jeweils aufgrund der zugehörigen Echtheitsnoten beurteilt wurden, macht die Darstellung in Abb. 11 deutlich. Hier werden in der Regel gute Echtheitsnoten mit 4 bis 4-5 sowohl für das Ausbluten der gefärbten Probe als auch für das Anbluten der Baumwolle erreicht. Obwohl bei zwei Färbungen schlechte Noten für das Ausbluten zu verzeichnen sind, finden diese keine Entsprechung beim Vergleich mit den Ergebnissen für die Farbtiefe. Summa summarum kann man daher das Echtheitsverhalten der untersuchten Färbungen als gut bezeichnen.

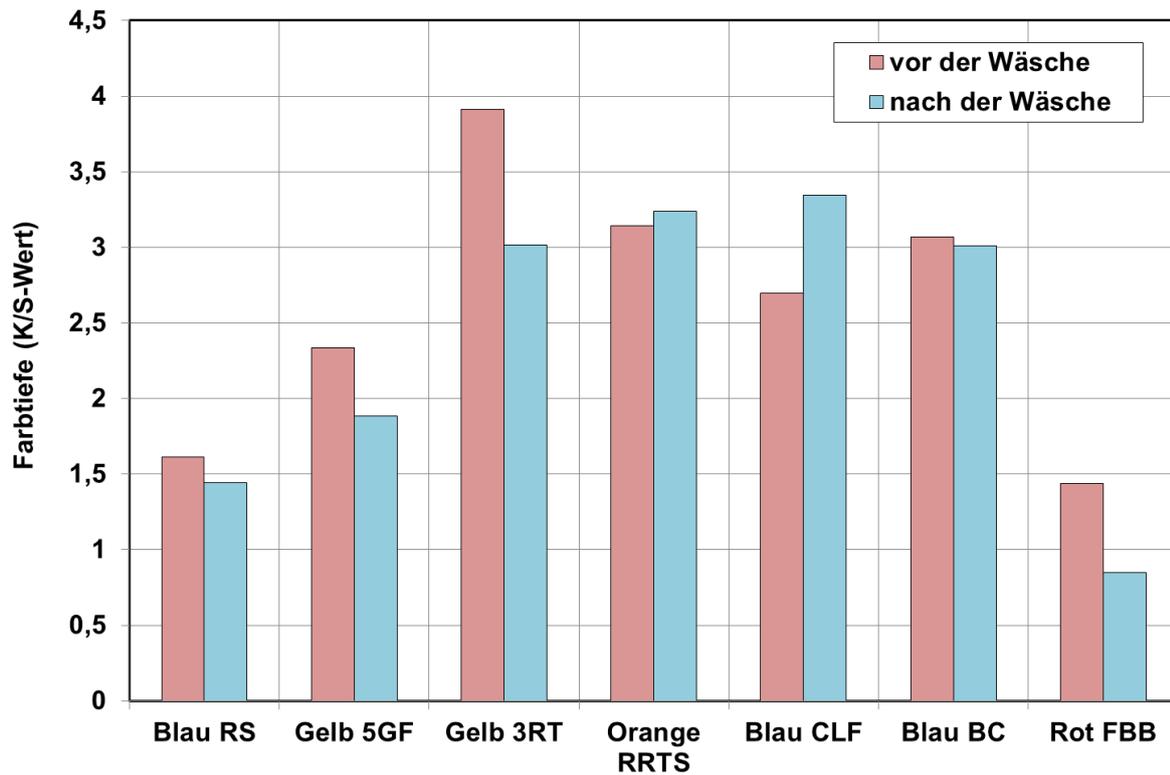


Abb. 10: Farbtiefe vor und nach der DIN-Wäsche der H₂O₂-behandelten und gefärbten Proben im Vergleich

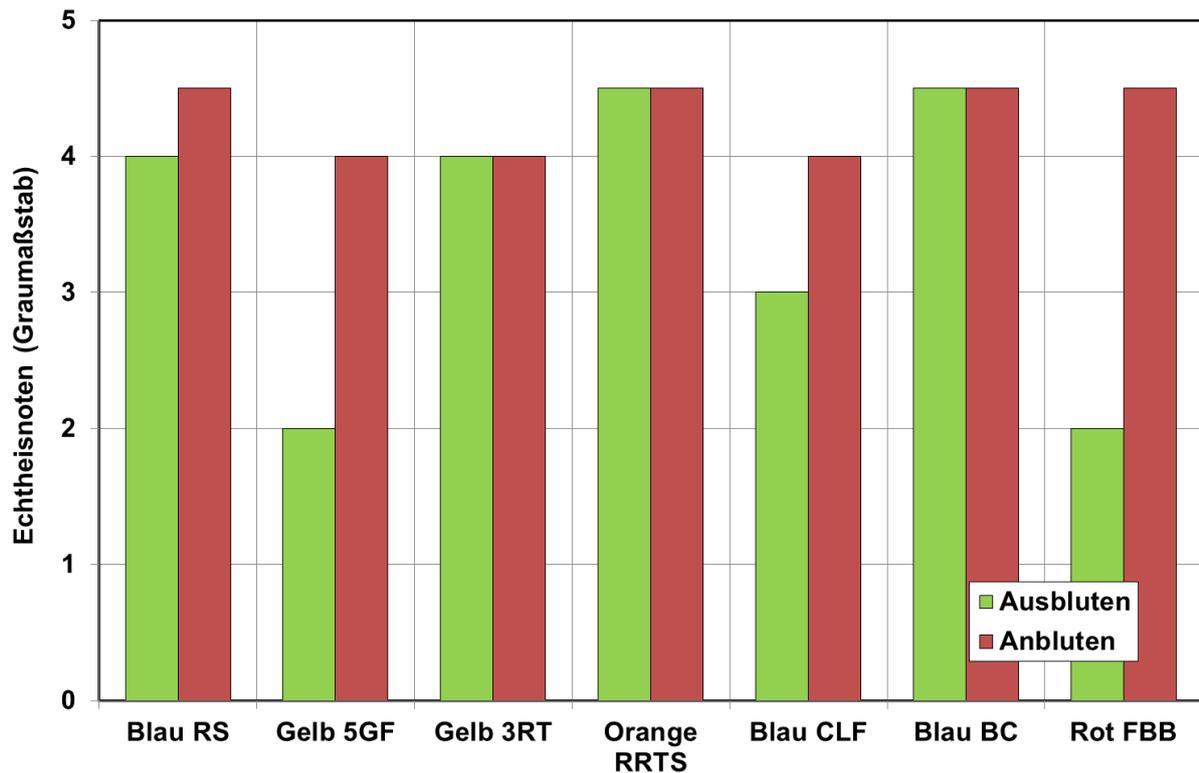


Abb.11: Echtheitsnoten nach dem Graumaßstab für das Ausbluten der gefärbten Proben und das Anbluten der Begleitprobe in einer DIN-Wäsche

Zusammenfassung und Nutzen

Mit den erreichten Forschungsergebnissen eröffnet sich die einfache Möglichkeit, eine bisher nicht verfügbare Variante zur Modifizierung von PP-Fasern direkt und ohne Mehrkosten – wie sie normalerweise in einem Ausrüstungs- oder Veredlungsschritt anfallen – anzuwenden und auf der Stufe des Schmelzspinnens in die existierende Produktionstechnik zu integrieren. Es muss lediglich im Blasschacht etwa 1 -1,5 Meter unterhalb der Spinndüse, d.h. dort wo üblicherweise die Spinnpräparation aufgetragen wird, eine verdünnte H₂O₂-Lösung auf das Filamentbündel appliziert werden. Dadurch wird die Oberfläche der Filamente oxidiert (hydrophiliert) und funktionalisiert ohne die mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Garne wesentlich zu

verschlechtern. Gleichzeitig erreichen die so modifizierten Garne eine bessere Färbbarkeit sowie gute Farbechtheiten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Aslanzadeh, M. Haghghat Kish, "Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations", *Fibers and Polymers* (2010), 11(5), 710-718
- [2] B. O'Donnell, J.R. White, "Stress-accelerated photooxidation of polypropylene and glass-fiber-reinforced polypropylene", *Polymer Degradation and Stability* (1994), 44(2), 211-22
- [3] D.J. Carlsson, C.J.B. Dobbin, J.P.T. Jensen, D.M. Wiles, "Polypropylene degradation by γ -irradiation in air", *ACS Symposium Series* (1985), 280(Polym. Stab. Degrad.), 359-71
- [4] R.L. Clough, K.T. Gillen, "Polymer degradation under ionizing radiation: The role of ozone"
Journal of Polymer Science: Part A-1 27(1989), 2313-2324
- [5] N. Yaman, E. Oezdogan, N. Seventekin, H. Ayhan, "Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff", *Applied Surface Science* (2009), 255(15), 6764-6770
- [6] S.D. Lee, M. Sarmadi, F. Denes, J.L. Shohet, "Surface modification of polypropylene under argon and oxygen-RF-plasma conditions", *Plasmas and Polymers* (1997), 2(3), 177-198
- [7] M. Emsenhuber, G. Kwant, K. Van Straaten, M. Janssen, P. Alsters, H. Hoving, "Process for singlet oxygen oxidation of organic substrates", *Eur. Pat. Appl.* (2004), EP 1403234 A2
- [8] C. Marco, C. Blancas, "Degradation of isotactic polypropylene in solution with organic peroxide"
Revista de Plasticos Modernos (2002), 84(554), 176-184; CAN 138:288070
- [9] C.Q. Yang, L.K. Martin, "Photo- and thermal-oxidation of the nonwoven polypropylene fabric studied by FT-IR photoacoustic spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science* (1994), 51(3), 389-97

- [10] V.E. Caudill, G.W. Halek, "Polypropylene surface characteristics after exposure to hydrogen peroxide and heat processing", *Journal of Plastic Film & Sheeting* (1992), 8(2), 140-54
- [11] D.E. Bergbreiter, N. White, J. Zhou, "Modification of polyolefin surfaces with iron cluster oxidants"
Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1992), 30(3), 389-96
- [12] S. Honda, H. Shimizu, "Surface oxidation of polyolefin fibers with ozone during melt spinning"
Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1973), JP 48018519
- [13] J.R. Caldwell, C.C Dannelly, "Surface oxidation and treatment of polymers", U.S. (1968), US 3418066
- [14] M. Kucharski, A. Szanecka, "Catalytic peroxidation under normal pressure of poly-
olefins polypropylene film", CAN 70:78655

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17337 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 „Hochfunktionale leitfähige Beschichtungen aus
CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtungen für intelligente Textilien“ (AiF 17109 N) ist am Institut
für Textilchemie und Chemiefasern, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner

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