

Textile Fasermodifikation

Physikalisch-chemische Charakterisierung
von Viskosefasern zur Entwicklung eines
umweltschonenden Verarbeitungsprozesses

V. Ribitsch

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

21/2002

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>
oder unter:

Projektfabrik Waldhör
Nedergasse 23, 1190 Wien
Fax 01 /36 76 151 - 11
Email: projektfabrik@nexta.at

Textile Fasermodifikation

Physikalisch-chemische Charakterisierung
von Viskosefasern zur Entwicklung eines
umweltschonenden Verarbeitungsprozesses

Prof. Dr. Volker Ribitsch

Joanneum Research
Institut für Chemische Prozessentwicklung und -kontrolle

Graz, März 2002

Kurzfassung

Die Kombination von Fasern auf der Basis nachwachsender Rohstoffe –(Cellulose) mit synthetischen Fasern oder Wolle ist notwendig, um die erwünschten textilen Gebrauchseigenschaften zu erhalten. Die sehr erwünschte Einbindung diese Faser aus nachwachsenden Material bedingt jedoch zur Zeit einen technologischen Färbeprozess, der aus der Sicht einer nachhaltigen und ressourcenschonenden Entwicklung höchst unerwünscht ist: Die Färbeprozesse dieser Fasermischungen müssen getrennt erfolgen, was einen sehr hohen Mehrverbrauch an Energie, Wasser und Prozesschemikalien mit sich bringt
Ziel des Projektes ist die Entwicklung neuer Fasermaterialien für Textilien auf Cellulosebasis, die dem Prinzipien der Nachhaltigkeit in mehrfacher Weise entsprechen.

- Ø Sie ermöglichen eine vermehrte Nutzung nachwachsender Rohstoffe im industriellen Massstab.
- Ø Die Färbung der neuen Cellulosefasern kann gemeinsame mit anderen Fasermaterialien (Polyester, Polyamid, Wolle).durchgeführt werden. Dadurch kann der zweistufige Färbeprozess mit hohem Energie- Wasser- und Chemikalieneinsatz auf einen einstufigen reduziert werden wodurch ein riesiges Einsparungspotential im Färbeprozess erreicht werden kann.
- Ø Zusätzlich wird bei der Herstellung dieser neuartigen cellulosischen Fasern der nachwachsende Rohstoff Buchenholz stofflich und energetisch mehrfach genutzt („Raffinerie des Holzes“), wobei durch umweltfreundliche Produktionsverfahren eine Minimierung des Schadstoffausstosses erreicht wird.
- Ø Damit die Voraussetzungen geschaffen werden um für eine langen Zeitraum die Standort- und Arbeitsplatzsicherheit bei der Faserherstellung in Österreich deutlich zu verbessern.

Im ersten Projektabschnitt wurde eine Grundlagenstudie zur Anwendbarkeit dieser Fasern durchgeführt und erste grundlegende Erkenntnisse zur Herstellung und zum Färbeverhalten dieser neuen, funktionalen Cellulosefaser gewonnen. Basierend auf diesen Ergebnissen ist zu erwarten, dass aus der entgeltigen Umsetzung dieses Forschungsvorhabens eine neue Fasergeneration geschaffen werden kann, bei deren Veredelung eine Reduktion des Einsatzes von Energie, Wasser und Chemikalien von 40 – 100% zu erreichen ist. Darüber hinaus wird man bei der Herstellung und Veredelung dieser Fasern dem Ziel einer schadstofffreien Produktion bei zusätzlicher Verbesserung der ökonomischen Situation sehr nahe kommen. Berechnet auf die Jahresproduktion in Mitteleuropa (60.000 t) werden eingespart werden können:

12.000 t	Salz	(100%)
750.000 m ³	Wasser	(50%)
180.000 GJ	Energie	(60%)
60 t	Farbstoff	(30%)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Vorwort	1
2	Einleitung	2
3	Theoretischer Teil	6
3.1	<i>Natürliche Zellulosefasern</i>	6
3.1.1	Chemische Struktur der Zellulosefasern	6
3.1.1.1	<i>Zusammensetzung der Zellulose</i>	6
3.1.1.2	<i>Konformation des Zellulosemoleküls</i>	7
3.1.1.3	<i>Intramolekulare Wasserstoffbindungen zwischen Zellulosemolekülen</i>	8
3.1.1.4	<i>Kettensteifigkeit des Zellulosemoleküls</i>	8
3.1.1.5	<i>Kettenlänge (Molmasse) der Zellulose</i>	9
3.1.1.6	<i>Strukturanomalien der Zellulose</i>	9
3.1.2	Supermolekulare Struktur der natürlichen Zellulosefasern	10
3.1.2.1	<i>Fibrillarstruktur der Zellulosefasern</i>	11
3.1.2.2	<i>Kristallmodifikationen der Zellulose</i>	12
3.1.2.3	<i>Intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen Zellulosemolekülen</i>	14
3.1.3	Morphologie nativer Zellulosefasern	15
3.2	<i>Elektrochemische Phänomene an Grenzflächen</i>	18
3.2.1	Die elektrochemische Doppelschicht	18
3.2.1.1	<i>Helmholtz-Modell</i>	18

3.2.1.2	<i>Gouy-Chapman-Modell</i>	19
3.2.1.3	<i>Stern-Modell</i>	20
3.2.2	Charakterisierung elektrischer Eigenschaften durch das Zetapotential	22
3.3	<i>Adsorption an festen Oberflächen</i>	25
3.3.1	Adsorption an Feststoffen	25
3.3.1.1	<i>Adsorptionsgleichgewicht</i>	25
3.3.1.2	<i>Adsorptionsmodelle nach Freundlich und Langmuir</i>	27
3.3.1.3	<i>Adsorption von Polymeren aus der flüssigen Phase</i>	30
3.3.2	Adsorption an Zellulosefasern	32
3.3.2.1	<i>Adsorption von Wasser</i>	34
3.3.2.2	<i>Adsorption von Farbstoffen</i>	35
3.4	<i>Einflussfaktoren auf das Zetapotential</i>	42
3.4.1	Beeinflussung durch Elektrolyte	42
3.4.2	Beeinflussung durch den pH-Wert	43
3.4.3	Beeinflussung durch Tenside	44
3.4.4	Beeinflussung durch Farbstoffe	47
3.5	<i>Lichtechtheit gefärbter Textilien</i>	49
3.5.1	Lichtechtheit auf zellulosischen Fasern	50
3.5.2	Einflussfaktoren auf die Lichtechtheit	52
3.5.2.1	<i>Beeinflussung durch Feuchtigkeit</i>	52
3.5.2.2	<i>Beeinflussung durch Sauerstoff</i>	52
3.5.2.3	<i>Beeinflussung durch Aggregation</i>	52
3.5.2.4	<i>Beeinflussung durch Bindungen</i>	52
3.5.2.5	<i>Beeinflussung durch Substituenten und Additive</i>	53

3.6	<i>Untersuchungsmethoden</i>	55
3.6.1	Methoden zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften der Zellulosefasern	55
3.6.1.1	<i>Bestimmung des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrades mittels AMV</i>	55
3.6.1.2	<i>Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkel-Untersuchungen</i>	57
3.6.1.2.1	<u>Allgemeines</u>	57
3.6.1.2.2	<u>Röntgenkleinwinkel-Messungen</u>	59
3.6.1.2.3	<u>Röntgenweitwinkel-Messungen</u>	65
3.6.1.3	<i>Ermittlung der Wasserdampfadsorption</i>	68
3.6.1.4	<i>Bestimmung des Wasserretentionsvermögens</i>	69
3.6.1.5	<i>Ermittlung des Quellvermögens und des Faserdurchmessers</i>	69
3.6.1.6	<i>Bestimmung der Jodadsorption</i>	70
3.6.1.7	<i>Bestimmung der Menge an Carboxylgruppen</i>	71
3.6.2	Methoden zur Charakterisierung von Fasergrenzflächen und ihre Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase	72
3.6.2.1	<i>Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektro Kinetic Analyzer EKA</i>	72
3.6.2.2	<i>Ermittlung der Ladung mittels Particle Charge Detector PCD</i>	75
3.6.2.3	<i>Bestimmung des Zetapotentials mittels Zeta-Plus</i>	77
3.6.2.4	<i>Untersuchung der Adsorptionskinetik</i>	79
4	Experimenteller Teil	83
4.1	Material	83
4.1.1	Zellulosefasern	83
4.1.1.1	<i>Viskosefaser</i>	83
4.1.1.2	<i>Rainbowfasern</i>	83

4.1.1.2.1 <u>Waschen der Fasern</u>	84
4.1.1.2.2 <u>Quellen der Fasern</u>	84
4.1.1.2.3 <u>Extrahieren der Fasern</u>	84
4.1.1.2.4 <u>Mahlen der Fasern</u>	85
4.1.2 Tenside	85
4.1.2.1 <i>Kationische Tenside</i>	85
4.1.2.2 <i>Anionische Tenside</i>	87
4.1.3 Dispergiermittel	89
4.1.4 Farbstoffe	89
4.1.4.1 <i>Sirius Scharlach K-CF</i>	89
4.1.4.2 <i>Lanasyn Bordeaux RL 200</i>	90
4.2 Durchführung und Ergebnisse	91
4.2.1 Allgemeine physikalische Eigenschaften von Zellulosefasern	91
4.2.1.1 <i>Molekulargewicht und Polymerisationsgrad mittels AMV</i>	91
4.2.1.2 <i>Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkel-Untersuchungen</i>	93
4.2.1.2.1 <u>Kleinwinkel-Messungen</u>	93
4.2.1.2.2 <u>Weitwinkel-Messungen</u>	96
4.2.1.3 <i>Wasserdampfadsorption</i>	103
4.2.1.4 <i>Wasserretentionsvermögen</i>	104
4.2.1.5 <i>Quellvermögen und Faserdurchmesser</i>	106
4.2.1.6 <i>Jodadsorption</i>	108
4.2.1.7 <i>Menge an Carboxylgruppen</i>	110
4.2.1.7.1 <u>Ermittlung der COOH-Gruppen durch Adsorption von Metylenblau</u>	110
4.2.1.7.2 <u>Ermittlung der COOH-Gruppen durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA</u>	111
4.2.2 Charakterisierung von Fasergrenzflächen und ihre Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase	112

4.2.2.1	<i>Zetapotential mittels Elektro Kinetik Analyzer EKA</i>	112
4.2.2.1.1	<u>Zeitabhängigkeit des Zetapotentials, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit</u>	112
4.2.2.1.1	<u>Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert</u>	120
4.2.2.1.3	<u>Umladung der Rainbowfaser mit Tensiden</u>	133
4.2.2.1.4	<u>Behandlung der Rainbowfaser mit Dispergiermitteln</u>	135
4.2.2.1.5	<u>Bestimmung der optimalen Elektrolytkonzentration für die EKA-Messungen</u>	138
4.2.2.1.6	<u>Vergleich der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern</u>	141
4.2.2.2	<i>Ladung mittels Particle Charge Detector PCD</i>	144
4.2.2.2.1	<u>Adsorption von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC)</u> <u>an der Rainbowfaser</u>	144
4.2.2.2.2	<u>Adsorption von N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) an der Rainbowfaser</u>	147
4.2.2.2.3	<u>Adsorption von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa)</u> <u>an der Rainbowfaser</u>	149
4.2.2.2.4	<u>Adsorption von Persofal L an der Rainbowfaser</u>	151
4.2.2.2.5	<u>Adsorption von Na-Dodecylsulfat (SDS) an der Rainbowfaser</u>	154
4.2.2.2.6	<u>Adsorption von Na-Tetradecylsulfat (STDS) an der Rainbowfaser</u>	156
4.2.2.2.7	<u>Adsorption von Alkanol XC an der Rainbowfaser</u>	159
4.2.2.2.8	<u>Adsorption von Ultravon GP an der Rainbowfaser</u>	161
4.2.2.2.9	<u>Adsorption von Tensiden an unterschiedlich hoch</u> <u>kationisierten Rainbowfasern</u>	162
4.2.2.3	<i>Zetapotential mittels Zeta-Plus</i>	164
4.2.2.4	<i>Untersuchung der Adsorptionskinetik</i>	165
4.2.2.4.1	<u>Untersuchungen mit Sirius Scharlach K-CF</u>	167
4.2.2.4.2	<u>Untersuchungen mit Lanasyn Bordeaux RL 200</u>	182
5	Diskussion	197
6	Zusammenfassung	208
7	Literatur	215

1 Vorwort

Der vorliegende Bericht ist aus einer Kooperation zwischen der Fa. Lenzing (Viskosefaserforschung), der Universität Maribor (Institut für Textilchemie) und dem Joanneum Research (Institut für Chemische Prozessentwicklung und –kontrolle) entstanden.

Die Entwicklung ökologisch und ökonomisch verbesserter Produkte, bei denen sowohl ein schonender Einsatz von Rohstoffen, die Minimierung des Schadstoffausstoßes sowie ökologisch freundliche Produktionsverfahren eingesetzt werden können, müssen schlussendlich den finanziellen aber auch den Qualitätskriterien der Anwender entsprechen.

Textile Fertigprodukte bestehen oft aus Fasermischungen, deren Veredelung den technologisch, ökologisch und ökonomisch schwierigsten Teil der Verarbeitungskette darstellt. Im Zentralbereich F & E der Lenzing AG liegt daher ein Schwerpunkt bei der Entwicklung einer marktfähigen funktionalen Zellulosefaser, deren Veredelungsprozess wesentlich einfacher sein soll. Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Entwicklung von Viskosefasern, die gemeinsam mit Polyesterfasern in einem Prozessschritt anfärbbar sind.

Die Fa. Lenzing hat alle Faserproben, einige Tenside und die verwendeten Farbstoffe zur Verfügung gestellt.

In Maribor sind am Institut für Textilchemie um Frau Dr. Karin Stana-Kleinschek mehrere Untersuchungen der allgemeinen physikalischen Eigenschaften durchgeführt worden.

Ziel dieser Dissertation ist die Charakterisierung der von der Fa. Lenzing hergestellten kationisierten Zellulosefaser Rainbow. Im ersten Teil der praktischen Arbeit werden die allgemeinen physikalischen Eigenschaften dieser Fasern diskutiert. Im zweiten Abschnitt wird die Charakterisierung von Faser Grenzflächen und ihre Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase durchgeführt.

Neben dem theoretischen Hintergrund beinhaltet dieser Bericht eine Literaturstudie über die Lichtechtheit von unterschiedlich gefärbten Zellulosefasern.

2 Einleitung

Die Entwicklung ökologisch und ökonomisch verbesserter Produkte, bei denen sowohl ein schonender Einsatz von Rohstoffen, die Minimierung des Schadstoffausstoßes sowie ökologisch freundliche Produktionsverfahren eingesetzt werden können, müssen schlussendlich den finanziellen aber auch den Qualitätskriterien der Anwender entsprechen.

Textile Fertigprodukte bestehen oft aus Fasermischungen, deren Veredelung den technologisch, ökologisch und ökonomisch schwierigsten Teil der Verarbeitungskette darstellt. Im Zentralbereich F & E der Lenzing AG liegt daher ein Schwerpunkt bei der Entwicklung einer marktfähigen funktionalen Zellulosefaser, deren Veredelungsprozess wesentlich einfacher sein soll.

Das Ziel der Lenzing AG ist die Entwicklung von Viskosefasern, die gemeinsam mit Polyesterfasern in einem Prozessschritt anfärbbar sind.

Ein wesentlicher Schritt in diese Richtung kann bei der Färbung von Viskosefasern gesetzt werden. Die Entwicklung neuer, funktioneller Fasern ist richtungsweisend für eine wesentliche Verbesserung der grundlegend ökologisch freundlichen Viskosefaser.

In dieser Arbeit sollen die grundlegenden Kenntnisse, die Wechselwirkungen betreffend, gewonnen werden, die den technischen Einsatz einer solchen Faser möglich machen. Aus der Umsetzung des gesamten Forschungsvorhabens ist eine neue Zellulosefaser zu erwarten, bei deren Veredelung eine Reduktion des Einsatzes von Energie, Wasser und Chemikalien von 40 – 100% zu erreichen ist. Die grundsätzliche Machbarkeit dieser Entwicklung ist bereits bewiesen worden.

Die Färbung von Textilien ist technisch sehr kosten- und zeitintensiv, was besonders auf das Färben von Fasermischungen zutrifft, bei denen die Fasertypen unterschiedliche Färbereigenschaften haben, wie bei Polyester/Zellulose oder Polyamid/Zellulose.

Das Färben dieser Mischungen erfolgt in zwei Stufen, was einen besonderen Bedarf an Wasser, Farbstoff, Chemikalien und Energie bedingt und daher eine erhöhte Umweltbelastung verursacht.

Die neuentwickelten Fasern sollen schon durch den Herstellungsprozess bedingte Eigenschaften besitzen, die die weitere Verarbeitung in der textilen Kette vereinfachen und damit kostengünstiger machen. Durch die große wirtschaftliche Bedeutung von Polyester/Viskose-Mischungen ist es ökonomisch sinnvoll, die textile Veredelung dieser Mischungen zu verbessern.

Bisher ist es notwendig, Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen bei 130°C und einem pH-Wert von 4.5 bis 6 und Zellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen bei 60°C und einem pH-Wert von 10 zu färben.

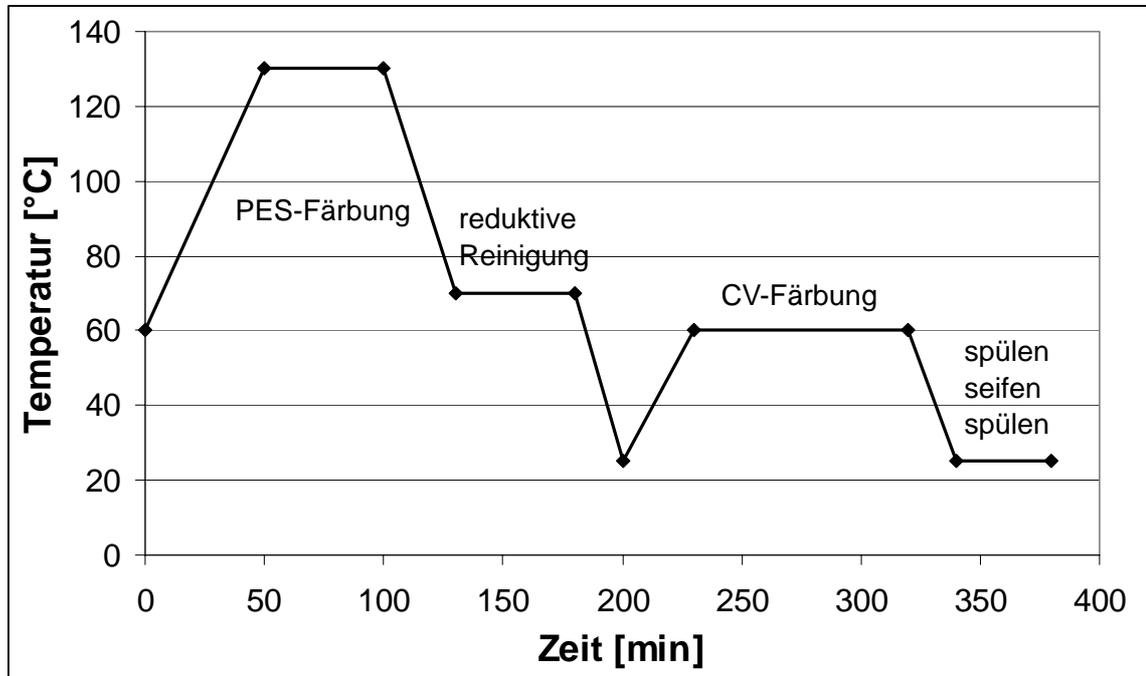


Abbildung 1: Temperatur / Zeit-Kurve zur Färbung von PES / Viskose-Geweben unter Standardbedingungen mit Dispersions- und Reaktivfarbstoffen

Von der Fa. Lenzing ist eine kationische Viskosefaser entwickelt worden, die gemeinsam mit Polyesterfasern in nur einem Prozessschritt anfärbbar ist, bei einem pH-Wert von 5 bis 5.5 und einer Temperatur von 130°C mit Dispersions- und Reaktiv- oder Direktfarbstoffen.

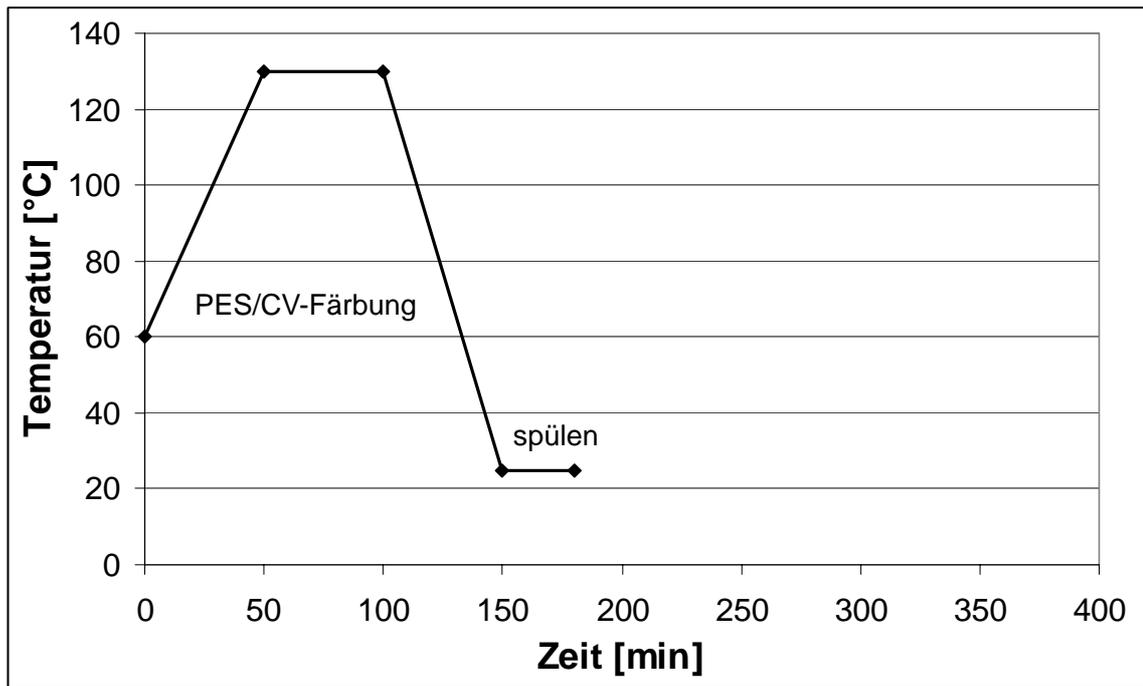


Abbildung 2: Temperatur / Zeit-Kurve zur Färbung von PES / Rainbow-Geweben mit Dispersions- und Reaktiv- oder Direktfarbstoffen

Die veränderten Färbereigenschaften der neuen Faser „Rainbow“ und der daraus resultierende einstufige Färbeprozess von Fasermischungen eröffnet folgendes Einsparungspotential:

- ☞ Die Halbierung der Färbezeit und dadurch die Reduktion der Fixkosten.
- ☞ Die Salzzugabe ist nicht notwendig.
- ☞ Eine Reduktion der Abwasserbehandlungskosten.
- ☞ Eine Reduktion der durch Korrosion verursachten Kosten.
- ☞ Eine deutliche Einsparung von Wasser und Energie.

Das Einsparungspotential pro Tonne Fasergemisch beträgt

- ☞ 100% Salz (200kg)
- ☞ 62% Wasser (12.5m³)
- ☞ 44% Energie (3GJ)
- ☞ 33% Farbstoff (10kg)

Berechnet auf die Jahresproduktion in Mitteleuropa sind dies etwa

€# 12000t Salz

€# 750000m³ Wasser

€# 180000GJ Energie

€# 60t Farbstoff

In dieser Arbeit erfolgte die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der mit Polyelektrolyt modifizierten Rainbowfaser und die Charakterisierung der Fasergrenzflächen und ihrer Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase, wie Tensiden und Farbstoffen.

In einer Literaturstudie sollte die Aufklärung der Ursache für die Beeinflussung der Lichteinheit durch den zugesetzten Polyelektrolyten erfolgen, denn die modifizierte Faser zeigt eine verringerte Lichteinheit.

Ziel dieser Dissertation ist die Charakterisierung der von der Fa. Lenzing hergestellten kationisierten Zellulosefaser Rainbow.

3 Theoretischer Teil

3.1 *Natürliche Zellulosefasern*

Natürliche Zellulosefasern, die von kommerziellem Interesse sind, sind Bast-, Laub-, Samen- und Holzfasern.

3.1.1 Chemische Struktur der Zellulosefasern

In Holzfasern ist die Hauptkomponente Zellulose, doch es sind auch nicht-zellulosische Bestandteile wie Proteine, Pektine und Wachse enthalten. Diese Substanzen kommen zum größten Teil im Lumen und in der Primärschicht vor.

3.1.1.1 *Zusammensetzung der Zellulose*

Zellulose ist sowohl von der Menge als auch von ihrer Verbreitung her das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur.

Staudinger liefert 1932 den endgültigen Beweis für die hochpolymere Natur des Zellulosemoleküls. Die kettenähnliche makromolekulare Struktur der Zellulosemoleküle ist von Haworth vorgeschlagen worden. Payen ist 1838 der Erste, der die elementare Zusammensetzung von Zellulose bestimmt. Diese setzt sich zusammen aus

44.0 – 45.0% Kohlenstoff

6.0 – 6.5% Wasserstoff

48.5 – 50.0% Sauerstoff.

Daraus ergibt sich die formale Bruttozusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Es sind 500 bis 5000 D-Glukoseeinheiten in der Zellulose kettenförmig unverzweigt über $\eta(1,4)$ -glukosidische Bindungen miteinander verknüpft. Dies führt zu durchschnittlichen Molmassen von 50 000 - 500 000g/mol. Zellulose bildet auf Grund der wechselnden räumlichen Anordnung der Sauerstoffbrücken lange Ketten, die zu Bündeln vereinigt sind. (4)

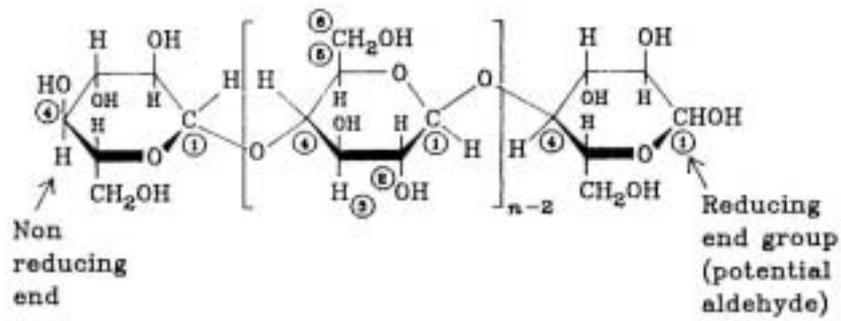


Abbildung 3: Konstitutionsformel des Zellulosemoleküls

3.1.1.2 Konformation des Zellulosemoleküls

Die D, η -Glukose liegt in der $^4\text{C}_1$ -Sesselform, die thermodynamisch die stabilste ist, vor. Abhängig von der relativen Position der Wasserstoffatome in Bezug auf die Ebene des Pyranoserings gibt es zwei mögliche Konformationen. In der axialen Konformation sind die Wasserstoffatome abwechselnd ober- und unterhalb der Ringebene lokalisiert und in der äquatorialen Konformation sind sie in der Ebene des Rings positioniert. Letztere hat den geringeren Energiegehalt und ist folglich die stabilere und wahrscheinlichere Form.

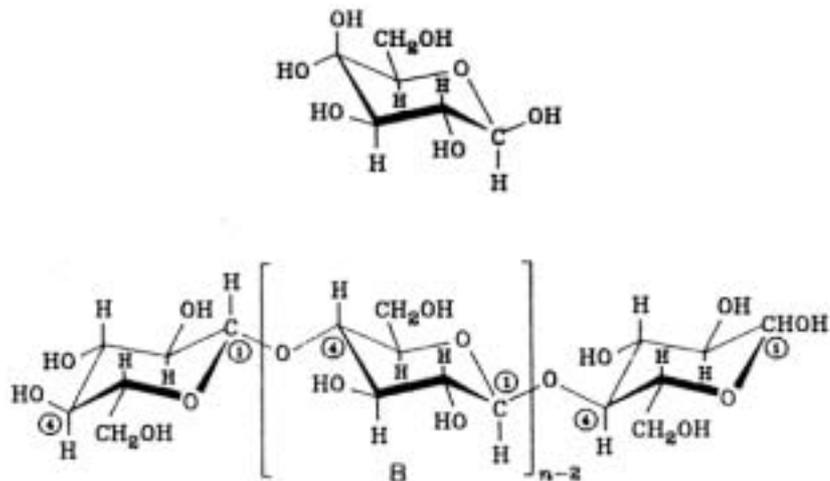


Abbildung 4: Konformation der D-Glukose und des Zellulosemoleküls

3.1.1.3 Intramolekulare Wasserstoffbindungen zwischen Zellulosemolekülen

Neben der Fähigkeit, chemische Reaktionen einzugehen, sind die drei Hydroxylgruppen in jeder Glukoseeinheit des Zellulosemoleküls in der Lage, miteinander zu reagieren, wobei sekundäre Valenzbindungen gebildet werden. Die Stärke dieser Wasserstoffbindungen liegt bei etwa 25kJ/mol. Dies ist ca. 100mal stärker als die Van der Waals Kräfte (0.15kJ/mol), aber weniger als ein Zehntel der kovalenten O–H Bindungsstärke (460kJ/mol). Die Hydroxylgruppen haben zwei Möglichkeiten, Wasserstoffbindungen im Zellulosemolekül zu bilden. Dies kann sowohl durch Wechselwirkung zwischen geeignet positionierten Hydroxylgruppen im selben Molekül (intramolekular) als auch durch Wechselwirkung zwischen Hydroxylgruppen in benachbarten Zellulosemolekülen (intermolekular) erfolgen.

Intramolekulare Wasserstoffbindungen werden zwischen der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C(3) und dem Ringsauerstoffatom O(5') aus dem Pyranosering der in der Molekülkette benachbarten Glukosegrundeinheiten gebildet. Von Blackwell wird die Existenz einer weiteren intramolekularen Wasserstoffbindung diskutiert, die vom Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C(6) zur Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C(2') der benachbarten Glukosegrundeinheiten geht. (5)

3.1.1.4 Kettensteifigkeit des Zellulosemoleküls

Die intramolekularen Wasserstoffbindungen sind für die relative Steifigkeit des Zellulosemoleküls und für die Fixierung der Helixanordnung der Zellulosemoleküle im Kristallgitter der kristallinen Anteile verantwortlich. Die Kettensteifigkeit wird auch durch die η -glukosidische Bindung begünstigt. Dies spiegelt sich in der hohen Viskosität in Lösung, der hohen Tendenz zur Kristallisation und der Fähigkeit, Stränge zu bilden, wieder.

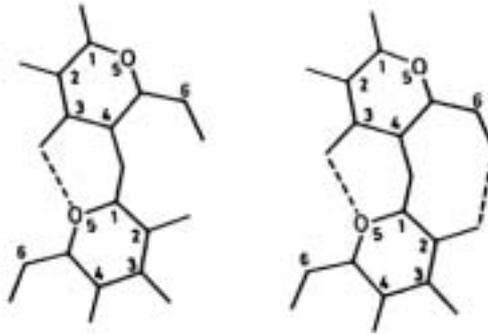


Abbildung 5: Intramolekulare Wasserstoffbindung gemäß Liang und Marchessault (links) und Blackwell et al (rechts)

3.1.1.5 Kettenlänge (Molmasse) der Zellulose

Das n in der Formel der Zellulose (Abbildung 3 und 4) bezeichnet die Anzahl der Glukoseeinheiten, die durch η -glukosidische Bindungen in einem langen Zellulose-Kettenmolekül miteinander verbunden sind und wird als Polymerisationsgrad bezeichnet. Natürlich auftretende Zellulose hat Polymerisationsgrade über 10000, also ein Molekulargewicht von 2000000g/mol. Zellulose hat, je nach der Methode ihrer Isolierung, einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 800 bis 3 000 und durchschnittliche Molekulargewichte von 130000 - 500000g/mol.

3.1.1.6 Strukturanomalien der Zellulose

Als ein natürliches Polymer beinhaltet Zellulose neben über 99% Glukose geringe Mengen anderer Bestandteile. Diese können bereits teilweise in oder an den Zellulosemolekülen während der Photosynthese gebildet werden. Die meisten Veränderungen in der molekularen Struktur haben ihren Ursprung in Sekundärreaktionen, die während der Isolierung der Zellulose aus ihrer natürlichen Quelle auftreten. Aus morphologischen Gründen treten solche chemischen Veränderungen bevorzugt in Molekülen an den Oberflächen der Fibrillen oder an den Molekülsegmenten in den zugänglichen, miteinander verbundenen Bereichen zwischen den Kristalliten in den Elementarfibrillen auf.

3.1.2 Supermolekulare Struktur der natürlichen Zellulosefasern

Neben der Verantwortlichkeit für die chemische Reaktivität der Zellulose ist auch die Fähigkeit der Hydroxylgruppen, sekundäre Valenzbindungen miteinander zu bilden, ein Grund für die starke Tendenz der Zellulose sich in parallelen Anordnungen von Kristalliten und kristallinen Bündeln, den grundlegenden Elementen der supermolekularen Struktur der Zellulosefasern, zu ordnen.

Einzelne Zellulosemoleküle neigen dazu, sich selbst auf hoch organisierte Art anzuordnen, was zu einem „parakristallinen“ Zustand führt. Der sehr regelmäßige Aufbau des Zellulosemoleküls, die Steifigkeit der Molekülkette und die ausgiebige Wasserstoff-Bindungskapazität begünstigen den molekularen Anschluss und die Gruppierung.

Ausgangspunkt der Betrachtungen über den Strukturzustand zellulosischer Fasern bildet das von Nägeli und Schwendener vorgeschlagene „Mizellarmodell“. In dieser Vorstellung sind die natürlichen Gerüststoffe aus Teilchen der Bausubstanz kolloidaler Größe, den sogenannten „Mizellen“, aufgebaut. Diese werden von quellfähigen Kittsubstanzen zusammengehalten. Nachdem der Bau der Zellulose als Oligomeres der Glukose mit ca. 100, möglicherweise ringförmig verknüpften, Gliedern erkannt worden ist, entstand ein modifiziertes „Mizellarmodell“, wie es Hengstenberg, Meyer, Mark und Seifritz vertreten.

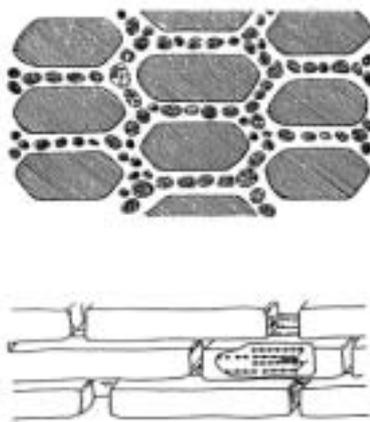


Abbildung 6: Mizellarmodelle gemäß Nägeli und Schwendener (oben) und Hengstenberg, Meyer, Mark und Seifritz (unten)

Mit der Durchsetzung der grundlegenden Erkenntnisse von Staudinger über die makromolekulare Natur der Zellulose entwickelt sich die „Fransenmizellar“-Vorstellung.

Gemäß diesem Strukturmodell des festen Zustandes polymerer Substrate lagern sich die kettenförmigen Makromoleküle über gewisse Segmentlängen in kristallinen Bereichen zusammen. Auf Grund ihre Länge sind sie, mehrfach alternierend, Teil dieser kristallinen Bereiche und einer weniger geordneten, amorphen Matrix. (26)

3.1.2.1 Fibrillarstruktur der Zellulosefasern

Von lichtmikroskopischen Studien ist bekannt, dass Fasern aus fibrillären Bausteinen aufgebaut sind. Mittels Elektronenmikroskop konnte erkannt werden, dass die lichtmikroskopisch beobachteten „Makrofibrillen“ selbst Aggregate von noch kleineren fibrillären Elementen, den sogenannten „Elementarfibrillen“, sind. Diese weisen im Falle der Zellulosefasern Querdimensionen von etwa 2–3nm und Längen von mehreren 100nm auf.

Entsprechend der Vorstellung von Hess, Kratky und Frey-Wyssling lagern sich die einzelnen Zellulosemoleküle aufgrund ihrer geringen Kettenflexibilität über gewisse Segmentlängen und der intermolekularen Wechselwirkung der Hydroxylgruppen untereinander bzw. mit den Pyranose- oder Glukosidsauerstoffatomen in geordneter Weise in „Elementarkristalliten“ zusammen.

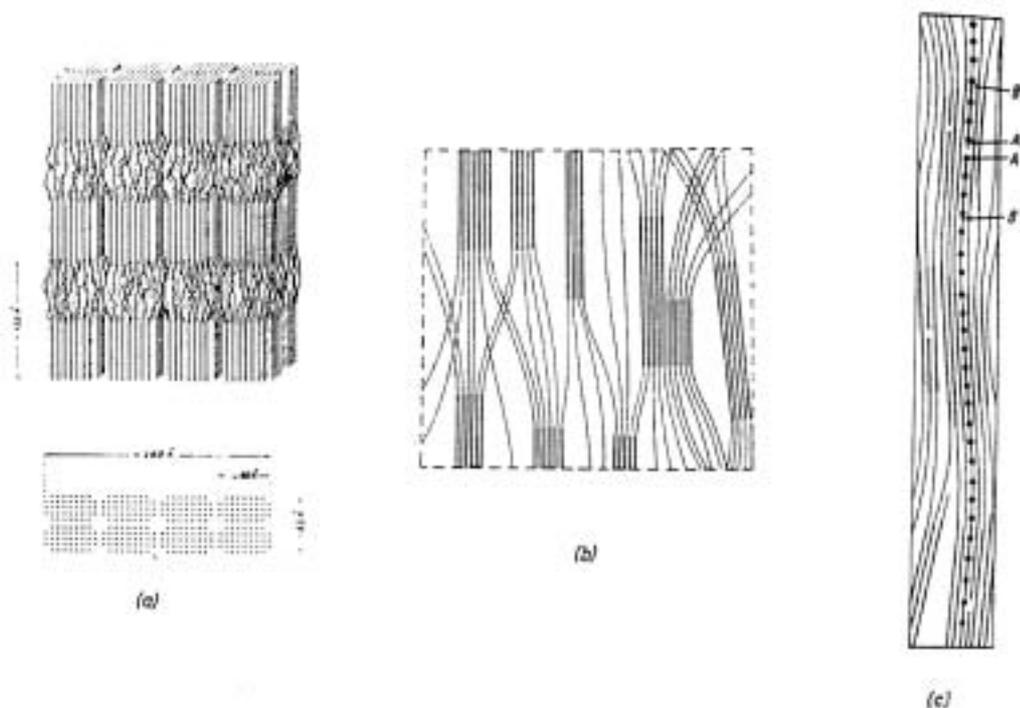


Abbildung 7: Feinstruktur von Zellulosefasern nach (a) Hess, (b) Frey-Wyssling und (c) Kratky

Die wegen ihrer Länge aus den Enden der einzelnen Kristallite herausragenden Fortsätze der Makromoleküle gehen zum Großteil in anschließende Kristallite über, wodurch das „Perlenband“ der Elementarfibrille entsteht. Zwischen den Kristalliten gehen die Moleküle durch weniger geordnete Verknüpfungsbereiche. Molekulare Übergänge von einer Elementarfibrille zu benachbarten können, in ungeordneter Anzahl, auftreten. Aus dieser Vorstellung über den Bau der Elementarfibrille entstehen Modelle für die supramolekulare und morphologische Struktur zelluloseischer Fasern, die zur Annahme der „Fransenfibrillarstruktur“ führen, die erstmals 1964 von Hearle erwähnt wird.

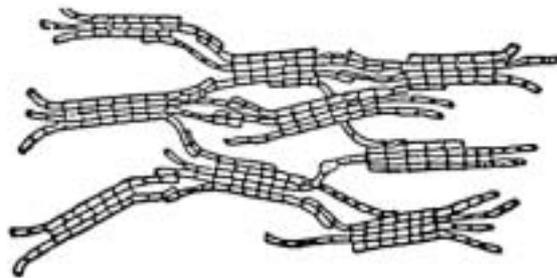


Abbildung 8: Fransenfibrillarmodell der Faserstruktur

Nach dieser Strukturvorstellung ist der Aufbau von Fasern als Netzwerk von Elementarfibrillen bzw. von mehr oder weniger zufälligen Zusammenlagerungen derselben zu verstehen. Die molekularen Übergänge von Elementarkristallit zu Elementarkristallit innerhalb der Elementarfibrillen ist für den Zusammenhalt dieser verantwortlich.

3.1.2.2 Kristallmodifikationen der Zellulose

Die Elementarkristallite der nativen Zellulose weisen eine einheitliche Gitterstruktur, die der Zellulose I, auf. Die Kristallgitterstruktur der Zellulose I ist 1926 von Meyer, Mark und Misch vorgeschlagen worden. Nach deren Vorstellung enthält diese dem monoklinen Gittertyp zugeordnete Kristallgitterstruktur in jeder Elementarzelle zwei Zellulosesegmente, die antiparallel, also gegenläufig, angeordnet sind.

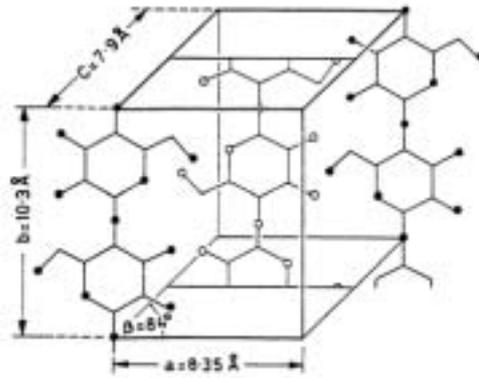


Abbildung 9: Struktur Einheitszelle der Zellulose I von nativer Zellulose nach Meyer, Mark und Misch

Ein bezüglich der Lage der Zellulosemoleküle grundsätzlich vom Meyer-Mark-Misch Modell abweichendes Elementarzellenkonzept ist 1974 von Gardner und Blackwell entwickelt worden. Die Besonderheit liegt im Vorschlag paralleler, also gleichgerichteter, Anordnung der Zellulosemoleküle.

Zellulose I kommt in zwei unterschiedlichen Modifikationen, der I_{ζ} (triklin) und der I_{η} (monoklin) Modifikation, vor.

Wenn native Zellulosefasern mit Alkalilaugen erhöhter Konzentration behandelt oder aus Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln ausgefällt werden, entsteht eine andersgeartete Zellulosemodifikation, die als Zellulose II bezeichnet wird. In diesem Fall liegen im Kristallgitter die Zellulosemoleküle in antiparalleler Ausrichtung vor. (Siehe Tabelle 1)

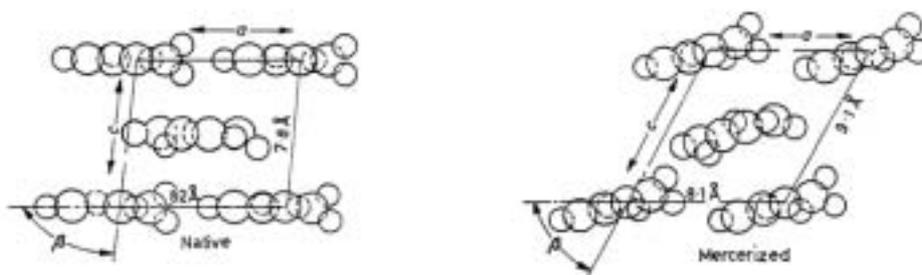


Abbildung 10: Die Einheitszelle der nativen (Zellulose I) und der merzerisierten (Zellulose II) Zellulose nach Meyer, Mark und Misch und Andress

Tabelle 1: Kantenlängen und Winkel der Elementarzellen von Zellulose I und Zellulose II

Zellulose I		Zellulose II	
Kante [Å]	Winkel [°]	Kante [Å]	Winkel [°]
a = 8.21	$\zeta = 90.0$	a = 8.02	$\zeta = 90.0$
b = 10.30	$\eta = 83.3$	b = 10.36	$\eta = 62.8$
c = 7.90	$\nu = 90.0$	c = 9.03	$\nu = 90.0$

3.1.2.3 Intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen Zellulosemolekülen

Im Kristallgitter der Zellulose-I-Modifikation liegen innerhalb der 002-Gitterebenen intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen benachbarten Zellulosemolekülen vor, an denen die Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatome C(3) des einen Moleküls bzw. am Kohlenstoffatome C(6) eines in der gleichen Ebene benachbarten Moleküls beteiligt sind. (8)

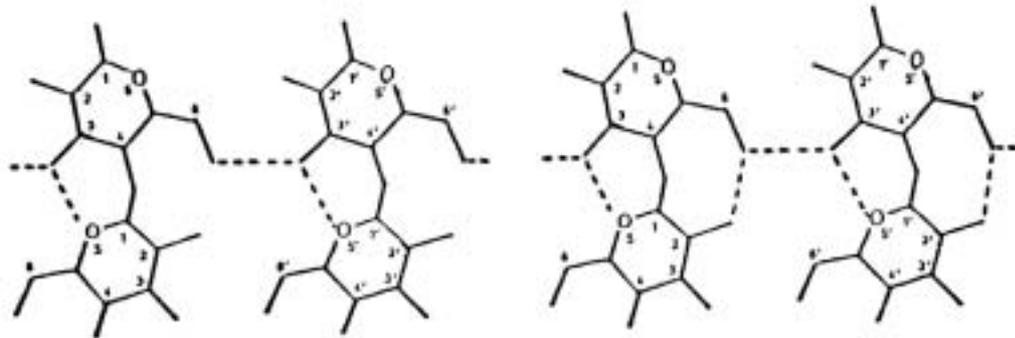


Abbildung 11: Intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen Molekülen, die in den 002-Gitterebenen des Zellulose I Kristallgitters liegen, nach Liang und Marchessault (links) und Blackwell (rechts)

Nach Liang und Marchesault, die nur eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung annehmen, ist daneben noch eine interplanare Brückenbindung zwischen benachbarten 002-Ebenen möglich, an der die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C(6) eines Glukosemoleküls in einer zweiten Funktion und der glukosidische Sauerstoff eines in der benachbarten 002-Ebene günstig gelagerten Moleküls beteiligt sind. Blackwell hingegen, der

zwei intramolekulare Brücken erwähnt, nimmt für den interplanaren Zusammenhalt das Vorliegen starker Dispersionskräfte zwischen den Glukoseringen an.

Im Kristallgitter der Zellulose-II-Modifikation ist eine noch dichtere Verknüpfung durch intra- und interplanare Wasserstoffbrückenbindungen möglich. An den Bindungen innerhalb der 002-Gitterebenen sind die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen C(3) und C(6) und zum Teil auch die an den C(2)-Kohlenstoffatomen beteiligt. An Bindungen zwischen den 002- und 101-Gitterebenen sind nach Liang und Marchesault Hydroxylgruppen an den C(6)-Atomen und die Ringsauerstoffatome beteiligt, während Blackwell Bindungen unter günstig gelagerten Hydroxylgruppen an C(2)-Kohlenstoffatomen annimmt. Die mittlere Bindungslänge im Zellulose-II-Gitter ist nach Blackwell mit nur 2.72Å deutlich kürzer als bei der Zellulose-I-Modifikation, in der sie bei 2.80Å liegt.

Neben der Verknüpfung der Moleküle durch intra- und interplanare Wasserstoffbrückenbindungen entwickeln die Glukoseringe im Zellulose-I- und auch Zellulose-II-Gitter starke Van der Waalssche Dispersionskräfte, die im ersten Fall zwischen den 002-Gitterebenen und im zweiten Fall zwischen den 101-Ebenen zur Wirkung kommen.

Die intra- und interplanaren Bindungen unter den Zellulosemolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen und Van der Waalssche Kräfte sind ein wichtiger Faktor für den inneren Zusammenhalt der Elementarkristallite innerhalb der Elementarfibrillen und für die sekundären Zusammenlagerungen letzterer.

Die Dichte und Bindungsstärke dieser Wechselwirkungen unter den Molekülen und den Gitterebenen kontrolliert zu einem großen Teil die Einwirkung von Quellungsmitteln und das Einwirken von Reaktionspartnern auf die Faser. Die Beteiligung der verschiedenen Hydroxylgruppen an den intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst auch die relative Reaktivität. Aus der geringen Beteiligung der Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatom C(2) lässt sich deren beobachtete bevorzugte Reaktivität verstehen. (5), (8), (26)

3.1.3 Morphologie nativer Zellulosefasern

Der morphologische Aufbau nativer Zellulosefasern bestimmt deren Verhalten bei technologisch bedeutenden Behandlungen.

Holzfasern sind aus einzelnen Pflanzenzellen aufgebaut, welche in Bäumen durch Lignin zusammengehalten werden. Die Holzfasern werden durch den Sulfit- oder Sulfataufschluss

isoliert. Durch das Hydrolysieren und Lösen des Lignins werden die Fasern herausgelöst. Hoch verfeinerte Holzbreie sind das Rohmaterial für regenerierte Zellulosefasern und -filme und für die Herstellung von Zellulosederivaten.

Die Architektur von nativen und man-made Zellulosefasern basiert auf Elementarfibrillen und auf Mikro- und Makrofibrillen. Die letzteren zwei sind mehr oder weniger zufällige Gruppierungen von Elementarfibrillen. Der grundlegende Unterschied zwischen nativen und man-made Zellulosefasern liegt in der Natur der Anlagerung der fibrillären Elemente, besonders in ihrer Position zu den Faserachsen.

Die individuellen Holzzellen der Bäume werden durch Mittellamellen zusammengehalten, welche die Zellen einschließt und hauptsächlich aus Lignin bestehen.

Die separate äußere Schicht aus Wachs und Pektin bezeichnet man als Kutikula. Unter dieser befindet sich die äußere Schicht der Holzzellen, die Primärschicht (P). Sie wird im frühen Stadium der Zellentwicklung gebildet und umgibt das Protoplasma, sie ist sehr dünn und besteht aus nur 1 - 4% der Gesamtmasse der Holzfaser. Die Kutikula ist aus mehreren Lamellen zusammengesetzt, in denen die Orientierung der Zellulosefibrillen unregelmäßig ist, was in einer netzähnlichen Struktur resultiert. Dadurch ist sie in der Lage, sich während des Zellwachstums auszudehnen.

Während der Wachstumsperiode nimmt die Dicke der Zellwand von Tag zu Tag zu. Diese Sekundärwand besteht aus konzentrischen Zelluloseringen, deren Anzahl direkt mit dem Alter der Fasern in Tagen in Relation steht. Die erste Schicht der Sekundärwand (S1) ist dünner als 0,1 μm . Diese Schicht ist aus eng gepackten, parallel liegenden Fibrillen aufgebaut, die um einen Winkel von 25 – 35° zur longitudinalen Faserachse spiralförmig gewunden sind. Direkt unter dieser Schicht befindet sich eine zusätzliche Sekundärwand (S2), welche die Mehrheit der Zellulose in der Faser beinhaltet. Diese dicht gepackte Region von Fibrillen ist einige Mikrometer dick. Die Fibrillen winden sich um die Faserachsen in etwa 25°. Eine dritte Schicht der Sekundärwand (S3) hat etwa die Dicke der ersten Sekundärschicht.

Unter diesen Sekundärschichten befindet sich die Tertiärschicht (T).

In der innersten Region der Faser ist das Lumen. Hier sind die Reste des Zellgehalts deponiert. Dieser Kanal, welcher von der Basis der Faser bis zu deren Spitze reicht, kann verschiedene Dimensionen annehmen. Das Lumen enthält neben protoplastischem Material auch Mineralsalze, die für das Zellwachstum wesentlich sind. (9)

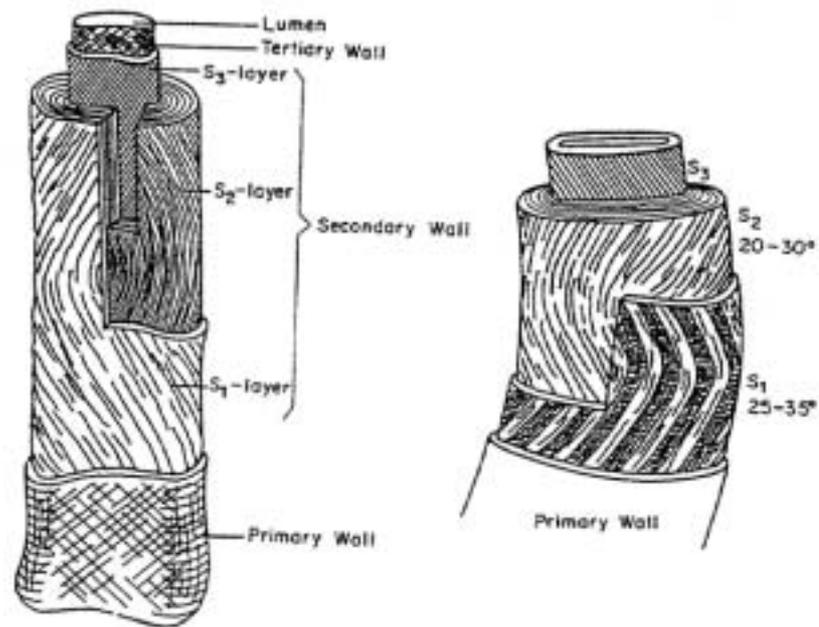


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Holzfaser. Schichtstruktur (links) und Orientierung der Fibrillen in der Sekundärwand (rechts) nach Rollins und Tripp

3.2 Elektrochemische Phänomene an Grenzflächen

Elektrokinetische Messungen sind eine wichtige Methode, um eine elektrochemische Charakterisierung von Polymeroberflächen zu erreichen. Ihr Beitrag zur Charakterisierung der Oberfläche von Zellulosemolekülen ist sehr wichtig, denn die Gegenwart elektrischer Ladungen bestimmt oft die technologisch relevanten Wechselwirkungsphänomene mit Bestandteilen der flüssigen Phase (Ionen, Tenside, Farbstoffe).

3.2.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Eine an der Phasengrenze entstandene Ladungsverteilung, bei der sich zwei entgegengesetzt geladene Schichten von Ladungsträgern gegenüberstehen, heißt elektrochemische Doppelschicht. Für die komplizierte Struktur dieser Doppelschicht werden mehrere Modelle diskutiert.

3.2.1.1 Helmholtz-Modell

Dieses Modell der starren Doppelschicht beruht auf dem Bild eines Plattenkondensators, bei dem sich zwei entgegengesetzt geladene Schichten an der flüssigen und an der festen Seite der Phasengrenze gegenüberstehen, die ihre Ladungen gegenseitig kompensieren. Die eine Kondensatorplatte wird durch die Festkörpergrenzfläche gebildet, die andere Platte läuft durch die Ladungsschwerpunkte der hydratisierten Gegenionen, deren Radius r_1 den Plattenabstand bestimmt. Zwischen den Kondensatorplatten soll sich ein ladungsfreier Raum befinden. Die Potentialänderung senkrecht zur Festkörperoberfläche kann mit Hilfe der Poissonschen Gleichung

$$\frac{\epsilon}{z} \frac{\partial^2 \pi}{\partial z^2} = 0$$

π Galvani-Potential

z Abstand von der Festkörperoberfläche

bestimmt werden. Daraus ist zu erkennen, dass sich das Galvani-Potential innerhalb der Helmholtz-Schicht linear ändert.

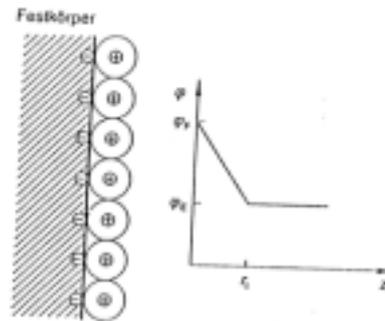


Abbildung 13: Helmholtz-Modell der starren Doppelschicht (π_F Galvani-Potential des Festkörpers, π_E Galvani-Potential des Elektrolyten, z Abstand von der Festkörperoberfläche, r_1 Radius der hydratisierten Ionen)

Das Modell der starren Doppelschicht stellt nur einen Grenzfall dar, da sich auf Grund der thermischen Bewegung der Lösungsmittelmoleküle und der Ionen eine statistische Verteilung der Ionen einstellt.

3.2.1.2 Gouy-Chapman-Modell

Im Gouy-Chapman-Modell wird nun diese starre Schicht auf der flüssigen Seite der Phasengrenze durch eine diffuse Schicht ersetzt. Zur mathematischen Beschreibung des Potentialverlaufs geht man von einer Boltzmann-Verteilung der Ionen aus, in der das Wechselspiel zwischen elektrostatischer und kinetischer Energie als Folge der Wärmebewegung berücksichtigt ist. Die Konzentration der Ionen wird als Funktion des zur Grenzfläche senkrechten Abstandes beschrieben. Das Potential $\Phi(z)$ ist die Differenz zwischen dem inneren Potential $\pi(z)$ in der Entfernung z und in unendlicher Entfernung von der Phasengrenze.

$$\Phi(z) = \Phi_0 e^{-4\rho z}$$

.. Φ_0 ist die Potentialdifferenz zwischen dem Galvani-Potential π_F an der Festkörpergrenzfläche und dem Galvani-Potential π_E im Elektrolytinneren, der Parameter ρ wird als die reziproke Dicke der diffusen Doppelschicht bezeichnet. Die Dicke dieser Doppelschicht entspricht der

Entfernung z von der Festkörpergrenzfläche, nach der die Potentialdifferenz $\psi(z)$ auf den e-ten Teil von ψ_0 abgefallen ist. Mit steigender Elektrolytkonzentration verringert sich $1/\rho$ und nimmt bei mehrwertigen Ionen besonders kleine Werte an.

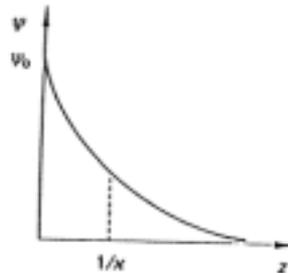


Abbildung 14: Gouy-Chapman-Modell der elektrischen Doppelschicht (ψ_0 Galvani-Spannung zwischen Festkörper und Elektrolyt, z Abstand von der Festkörperoberfläche, $1/\rho$ Dicke des diffusen Teils der Doppelschicht)

3.2.1.3 Stern-Modell

Keines der beiden bereits behandelten Modelle gibt den Aufbau der Doppelschicht sehr gut wieder. Beim Helmholtz-Modell wird die Stabilität der lokalen Struktur überbewertet, beim Gouy-Chapman-Modell wird sie unterschätzt. Eine Kombination dieser beiden Modelle stellt das Stern-Modell dar. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die Struktur und den Potentialverlauf an einer Doppelschicht des Stern-Modells für eine negativ geladene Festkörperoberfläche.

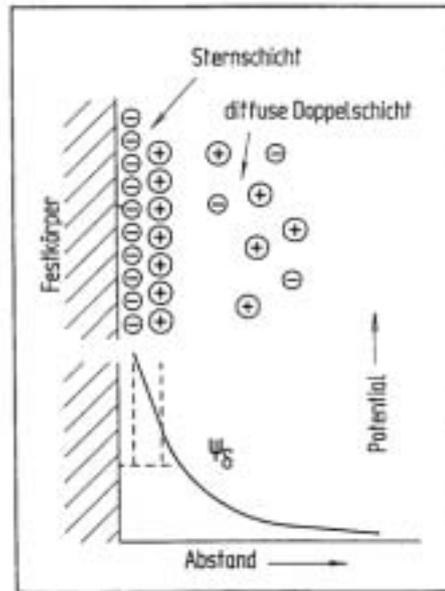


Abbildung 15: Potentialverlauf für die elektrische Doppelschicht nach dem Stern-Modell (... Stern-Potential)

Auf der flüssigen Seite ist zunächst eine Schicht positiv geladener, solvatisierter Ionen fest angelagert, die die negative Oberflächenladung teilweise kompensieren. Diese fest haftende Schicht mit der Dicke τ , die dem Radius der hydratisierten Kationen entspricht, heißt Stern- oder Helmholtz-Schicht. Innerhalb der Stern-Schicht fällt die Potentialdifferenz an der Festkörpergrenzfläche linear auf den Wert des Stern-Potentials U_s ab. Die durch Van der Waals Wechselwirkungen bedingte spezifische Adsorption teilweise dehydratisierter Anionen kann die Verhältnisse im starren Teil der Doppelschicht komplex gestalten. Man unterscheidet in diesem Fall zwischen einer inneren und einer äußeren Helmholtz-Schicht. Dabei bilden die unmittelbar an der Festkörpergrenzfläche spezifisch adsorbierten Anionen die innere Helmholtz-Schicht, die Ladungsschwerpunkte der hydratisierten Kationen stellen die äußere Helmholtz-Schicht dar. In etwas größerem Abstand von der festen Oberfläche ist die Konzentration der positiven Ionen immer noch größer als die mittlere Kationenkonzentration in der flüssigen Phase. Dieser Bereich bildet den diffusen Teil der Doppelschicht, der die restliche negative Überschussladung der Grenzfläche kompensiert. (2)

3.2.2 Charakterisierung elektrischer Eigenschaften durch das Zetapotential

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften disperser Teilchen verwendet man das sogenannte elektrokinetische Potential oder Zetapotential, das sich mit relativ einfachen Mitteln bestimmen lässt.

Das Zetapotential ist jene elektrochemische Größe, die Wechselwirkungen dispergierter Teilchen untereinander (Anziehung, Abstoßung, Adsorption) und mit Komponenten des Dispergiermittels wesentlich beeinflusst.

Ausgehend vom Stern-Modell nimmt das Potential der elektrochemischen Doppelschicht mit der Entfernung nach folgendem Zusammenhang ab

$$\Phi_x = \Phi_0 e^{-\rho x}$$

- .._x Potential an der Stelle x von der Oberfläche
- ..₀ Potential an der Oberfläche
- ρ Abklingkonstante, jene Distanz nach der das Potential auf 1/e vom Anfangswert ..₀ abgesunken ist
- 1/ ρ Dicke der Doppelschicht, Debye-Länge

Wird nun die feste Phase relativ zur Lösung - oder umgekehrt - bewegt, so bleiben zumindest die Ionen der Stern-Schicht an der Oberfläche haften, während die Ionen der diffusen Schicht – oder auch nur ein Teil davon – abgeschert werden. Demnach existiert eine Gleitschicht zwischen fest adsorbierten und beweglichen Ionen, innerhalb der sich das Potential bei Relativbewegung nahezu sprunghaft ändert. Bei dieser Relativbewegung von fester zu flüssiger Phase werden die Ladungsträger der starren Schicht am Festkörper bewegt. Dabei entsteht das Strömungspotential (Abbildung 16 a) bzw. das Sedimentationspotential (Abbildung 16 b). Wird umgekehrt an das System fest/flüssig ein elektrisches Feld angelegt, dann wandert aufgrund der Überschussladungen dieser starren Schicht der Festkörper gegenüber der Flüssigkeit, d. h. es tritt eine elektrophoretische Wanderung dispergierter Partikel (Abbildung 16 c) bzw. eine elektroosmotische Flüssigkeitsüberführung durch ein fixiertes Kapillarsystem (Abbildung 16 d) auf. (154)

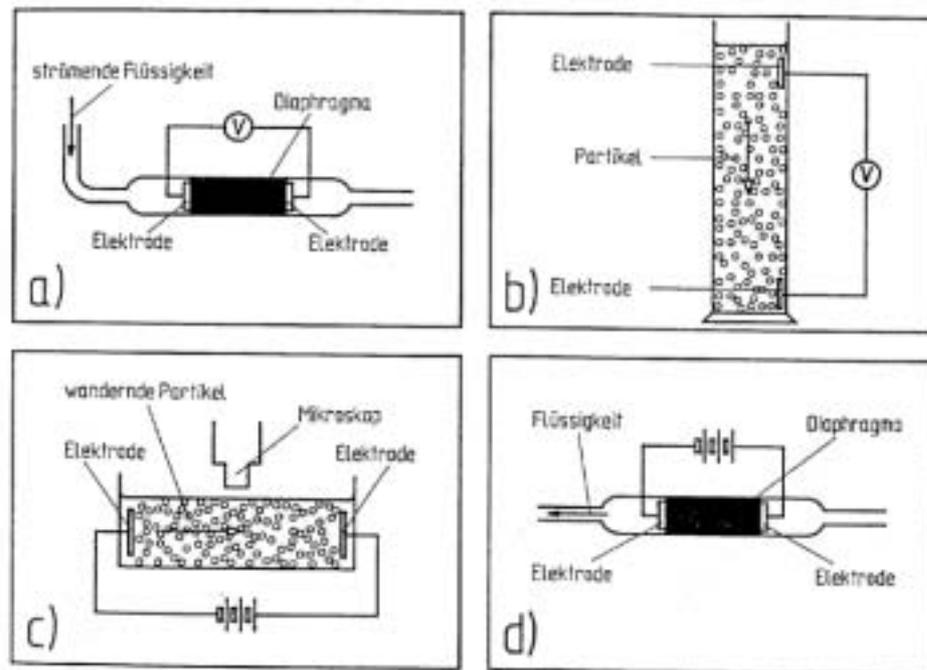


Abbildung 16: Elektrokinetische Messmethoden a) Strömungspotential, b) Sedimentationspotential, c) Elektrophorese, d) Elektroosmose

Man kennt aber die genaue Lage der Gleitebene nicht, man kann nur vermuten, dass sie in der Regel ungefähr im Abstand der Sternschicht von der Festkörperoberfläche liegt und mit der Grenze zwischen Stern-Schicht und diffuser Schicht zusammenfällt. Vom Zetapotential kann nur unter Hilfe von Näherungen auf das Oberflächenpotential geschlossen werden, da der Potentialverlauf in der Stern-Schicht unbekannt ist. Es existiert keine unabhängige Methode zur Messung des Zetapotentials, weshalb experimentell elektrokinetische Effekte ausgenutzt werden, aus denen das Potential berechnet wird.

Die Größe und das Vorzeichen des Zetapotentials sind abhängig von

- ≠ dem Oberflächenpotential,
- ≠ der Elektrolytkonzentration und
- ≠ der spezifischen Adsorption von Ionen an der Festkörperoberfläche.

Die Dicke der Ionenschicht und in Folge auch der elektrostatische Einflussbereich sind von der in der Lösung vorhandenen Ionenkonzentration abhängig. Eine hohe Konzentration an Ionen komprimiert die Gegenionenwolke und verringert den ersten Abschnitt der Potentialkurve, so dass das Zetapotential nur noch einen Bruchteil des wirklichen Potentials

an der Feststoffoberfläche repräsentiert. Diesen Effekt bezeichnet man als Ionenkompensation. Eine Verminderung der Ionenkonzentration führt dagegen zur Ausbildung einer dickeren Doppelschicht und eines höheren Zetapotentials.

Die Stärke der Doppelschicht ist auch eine Funktion der Wertigkeit der vorliegenden Ionen. So verursacht beispielsweise die gleiche Konzentration an Aluminiumionen einen deutlich stärkeren Effekt auf die Ladungsneutralisation als jene an Natriumionen.

Bei geringeren Ionenkonzentrationen ist die Abklingkonstante klein und die Wechselwirkungen besitzen eine große Reichweite. Die Dicke der Doppelschicht ist in diesem Fall groß, der Potentialabfall in der Gegenionenschicht flacher und das Zetapotential hoch. Bei hohen Ionenkonzentrationen ist die Abklingkonstante groß, die Wechselwirkungen sind von kurzer Reichweite und das Zetapotential ist klein.

3.3 Adsorption an festen Oberflächen

3.3.1 Adsorption an Feststoffen

Die Adsorption von Teilchen aus einer flüssigen Phase an festen Oberflächen ist von sehr großer Bedeutung. Sie weist die folgenden Besonderheiten auf.

- ⚡ Da die Anreicherung eines Stoffes im wesentlichen nur an der Festkörperoberfläche stattfindet, ist die Lage der Grenzfläche genau bestimmt.
- ⚡ Die für die Adsorption zur Verfügung stehende spezifische Oberfläche kann nicht nur durch die Größe, sondern auch durch die Gestalt und die Oberflächenstruktur der Feststoffteilchen modifiziert werden.
- ⚡ Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Feststoffoberfläche sind vielfältig variierbar.
- ⚡ Vor allem Anziehungskräfte bewirkt Adsorption, so dass der Vorgang exotherm verläuft.
- ⚡ Neben einer physikalischen Anlagerung ist die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Molekülen der flüssigen Phase und der Feststoffoberfläche möglich (Chemisorption).
- ⚡ Die an der Phasengrenze angereicherten Moleküle bilden eine Schicht, die relativ stabil gegen das Ablösen durch strömungsmechanische Vorgänge ist.

3.3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Das Adsorptionsgleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht, welches aus den gegenseitig kompensierenden Prozessen der Adsorption und der Desorption resultiert. Als Adsorption bezeichnet man die Anlagerung von Teilchen an die Oberfläche, die Ablösung der Teilchen von der Oberfläche nennt man Desorption. Werden die thermodynamischen Bedingungen wie Temperatur, Druck oder Konzentration in der flüssigen Phase geändert, dominiert einer der beiden Prozesse so lange, bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist.

Das schematische Konzentrationsprofil in der Umgebung der Oberfläche und ein Teilchenbild der Adsorption sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

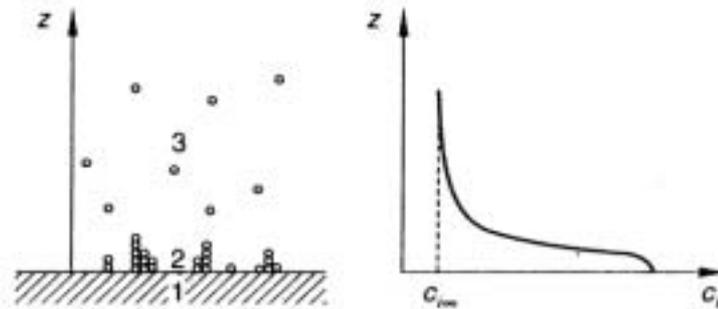


Abbildung 17: Adsorption an der Feststoffoberfläche mit Konzentrationsprofil (1 Adsorbens, 2 Adsorpt, 3 Adsorptiv, z Höhe über der Feststoffoberfläche, c_i Teilchenkonzentration, $c_{i\leftarrow}$ Teilchenkonzentration in der flüssigen Phase)

Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorbens, die zu adsorbierenden Teilchen in der flüssigen Phase werden als Adsorptiv und die bereits adsorbierten Teilchen als Adsorpt bezeichnet. Adsorpt und Adsorbens zusammen nennt man Adsorbat.

Die Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Adsorption ist zweckmäßig, aber nicht immer eindeutig möglich. Im Falle der chemischen Adsorption sind neben den Van der Waals Kräften die sehr viel stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatischen Wechselwirkungen und die Polarisierung für die Anlagerung verantwortlich. Im Extremfall können sogar kovalente Bindungen zwischen Adsorbat und Adsorbens auftreten. Es treten Adsorptionsenergien in der Größenordnung der chemischen Bindungsenergien (bis zu 400kJ/mol) auf. Physikalische Adsorption liegt vor, wenn die Bindung des Adsorbats ausschließlich durch Van der Waals Kräfte erfolgt. Die Adsorptionsenergien sind in der Regel nicht größer als 40kJ/mol.

Die energetischen Effekte und Ordnungseffekte werden durch die molaren Größen der Standardadsorptionseenthalpie und der Standardadsorptionseentropie quantitativ beschrieben. Die Adsorptionseenthalpie kann aus den Temperaturableitungen der Gleichgewichtskonzentration bei konstanter Adsorptkonzentration entsprechend

$$\ln \left(\frac{c_i}{c_{i\leftarrow}} \right) = \frac{H_{is}^N}{RT^2} + k_i$$

c_i	Gleichgewichtskonzentration
T	Temperatur
k_i	Adsorptkonzentration
ΔH_{is}	molare isostere Standardadsorptionsenthalpie

Für die Adsorption aus der flüssigen Phase bestimmt werden. Wegen der Konstanz der Adsorbensbeladung heißt die Enthalpie molare isostere Standardadsorptionsenthalpie.

Als Maß für die adsorbierte Stoffmenge dient die Oberflächenkonzentration, die entweder auf die Adsorbensfläche oder auf die Adsorbensmasse bezogen wird. Für die Adsorption aus Flüssigkeiten ist die Oberflächenkonzentration eine Funktion der Temperatur und der Konzentration in der Flüssigkeit.

Am häufigsten werden experimentelle Untersuchungen unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Die Gleichgewichtskonstante bei konstanter Temperatur bezeichnet man als Adsorptionsisotherme. Diese kann für verschiedene Systeme sehr unterschiedliche Gestalt annehmen. Für alle Adsorptionsisothermen gilt aber, dass bei niedrigen Temperaturen die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Flächeneinheit und damit auch die Oberflächenkonzentration größer ist als bei höheren Temperaturen.

3.3.1.2 Adsorptionsmodelle nach Freundlich und Langmuir

Zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen sind Modellvorstellungen entwickelt worden, nach denen auf einer meist als eben gedachten Oberfläche eine oder mehrere Teichenschichten adsorbiert sind. Gibt es nur eine Adsorptionsschicht, spricht man von monomolekularer Bedeckung, bei mehreren Schichten von multimolekularer Bedeckung. Die Schichten können vollständig oder unvollständig aufgefüllt sein. Auch unterscheiden sich die Modelle durch die lateralen Wechselwirkungen, die zwischen den in einer Schicht befindlichen Teilchen existieren. Wechselwirkungen zwischen Teilchen unterschiedlicher Adsorptionsschichten können ebenfalls in diese Modelle eingehen.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme bei physikalischer Adsorption ist von Freundlich theoretisch begründet worden. Durch die folgende Gleichung wird der Verlauf der Freundlich-Adsorptionsisotherme wiedergegeben.

$$a \propto b \cdot c^{\frac{1}{k}}$$

- a Gewichtsverhältnis adsorbierte Teilchen zur Masse an Adsorbens
- c Konzentration
- b, k Stoffkonstanten

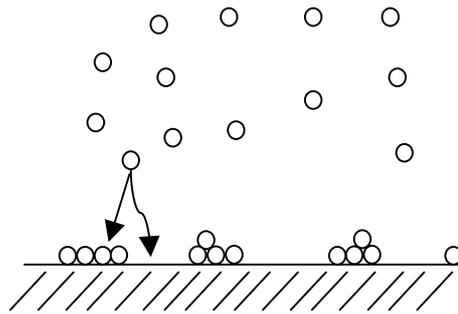


Abbildung 18: Physikalische Adsorption an einer Feststoffoberfläche

Die Anlagerung der Teilchen erfolgt bei physikalischer Adsorption in mehreren Schichten.

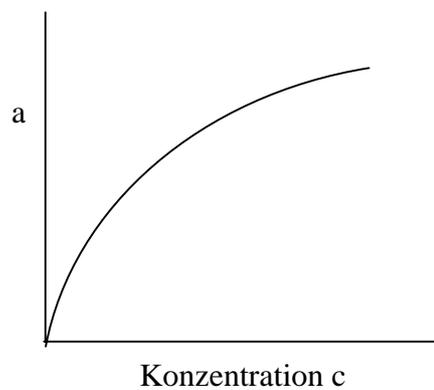


Abbildung 19: Verlauf der Adsorptionsisotherme nach Freundlich

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme bei chemischer Adsorption ist von Langmuir theoretisch begründet worden. Durch die folgende Gleichung wird der Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisotherme wiedergegeben.

$$a = a_{\leftarrow} \cdot \frac{c}{b + c}$$

- a Gewichtsverhältnis adsorbierte Teilchen zur Masse an Adsorbens
- a_{\leftarrow} Sättigungskonzentration
- c Konzentration
- b Stoffkonstante

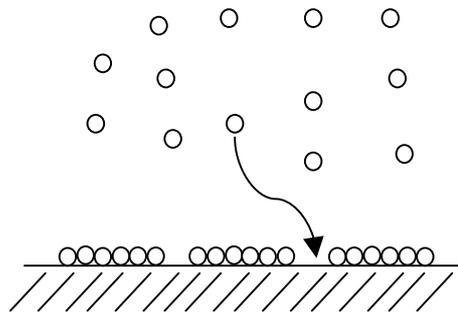


Abbildung 20: Chemische Adsorption an einer festen Oberfläche

Die Anlagerung der Teilchen erfolgt bei chemischer Adsorption in einer monomolekularen Schicht. Durch Polarisierung der adsorbierten Moleküle kann sich eine weitere Adsorptionsschicht mit geringerer Adsorptionsenergie ausbilden.

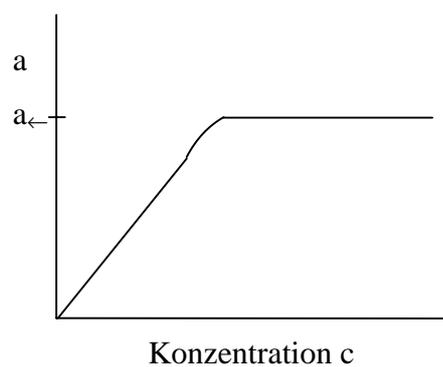


Abbildung 21: Verlauf der Adsorptionsisotherme für chemische Adsorption nach Langmuir
(a_{\leftarrow} Sättigung der Oberfläche)

3.3.1.3 Adsorption von Polymeren aus der flüssigen Phase

Im Vergleich zu kleinen Molekülen haben Polymere bei der Adsorption eine größere Vielfalt von Anordnungsmöglichkeiten. Es sind drei verschiedene Situationen für die Adsorption von Polymeren aus Lösungen an der Feststoffoberfläche zu unterscheiden: die Adsorption, die Depletion und die chemische Fixierung.

Im Falle der Adsorption sind viele Kettensegmente direkt physikalisch an die Feststoffoberfläche gebunden. Die Konzentration des Polymeren in der Nähe der Oberfläche ist höher als in der flüssigen Phase.

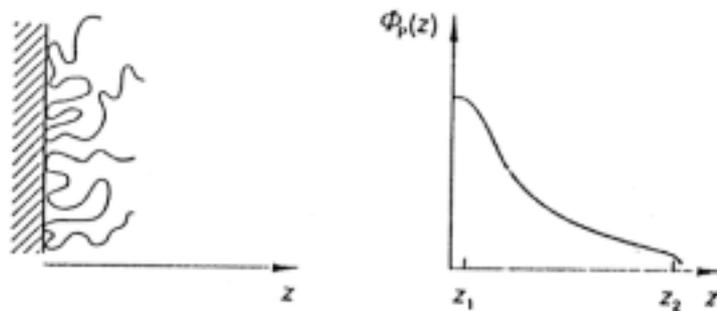


Abbildung 22: Polymeradsorption (z Abstand von der festen Oberfläche, A_p Volumenbruch des Polymeren)

Bei der Depletion meiden die Polymermoleküle die Oberfläche, das freie flüssige Volumen wird bevorzugt. Die Polymerkonzentration ist in unmittelbarer Nähe der Oberfläche geringer als im Volumen.

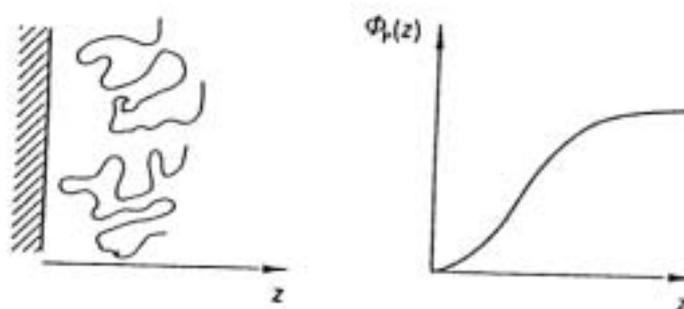


Abbildung 23: Polymerdepletion (z Abstand von der festen Oberfläche, A_p Volumenbruch)

Bei der chemischen Fixierung kommt es durch Reaktion funktioneller Gruppen an der Feststoffoberfläche mit den Kettenenden zu einem Aufpfropfen der Polymere. Wenn relativ

wenige Ketten auf diese Weise an die Oberfläche geheftet sind, können sich diese knäueln. Die als „Pilzregime“ bezeichnete Situation wird beobachtet, wenn der Abstand zwischen den Pfropfstellen größer ist als der doppelte Trägheitsradius. Bei einer dichten Abfolge der Pfropfstellen stören die Polymerketten gegenseitig die Ausbildung geknäuelter Konformationen, und das „Bürstenregime“ stellt sich ein.

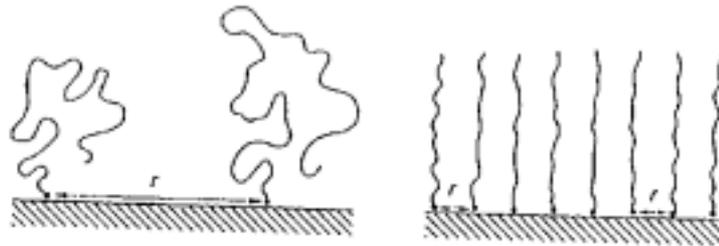


Abbildung 24: Chemische Polymerfixierung. links: Pilzregime, rechts: Bürstenregime (r Pfropfstellenabstand)

Pfropft man Blockkopolymere an die Oberfläche, so kann man viele andere Strukturen erhalten. Besteht die Kombination aus einem lyophilen und einem lyophoben Teil, ragen die lyophilen Teile in die Lösung hinein, während die lyophoben Teile an der Oberfläche adsorbiert sind.

Für die Beschreibung der Kinetik der Polymeradsorption lassen sich drei Stadien unterscheiden

- ☞ Andiffusion an die Oberfläche
- ☞ Konfigurationsänderungen zur Erreichung des Gleichgewichts
- ☞ Verdrängung ursprünglich adsorbierter Moleküle und Polymersegmente

Zu den thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften, die auch für die Adsorption kleinerer Moleküle von Interesse sind, kommen bei Polymeren noch strukturelle und dynamische Aspekte hinzu. Bei einer adsorbierten Polymerkette sind drei verschiedene Segmentarten zu unterscheiden. Die direkt mit der Oberfläche kontaktierenden Segmente werden Züge (train) genannt. Segmente, die mit einem Ende frei in das Volumen ragen und am anderen Ende durch einen Zug fixiert sind, heißen Schwänze (tail). Schlaufen (loop) sind Segmente, die in das Volumen der flüssigen Phase hineinreichen, jedoch von beiden Seiten durch Züge begrenzt sind.

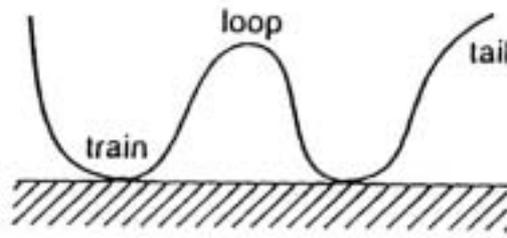


Abbildung 25: Adsorbierte Polymerkette

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten kommen drei weitere Parameter ins Spiel

- ⚡ die Ladungsdichte der Polymerkette,
- ⚡ die Nettooberflächenladung des Adsorbens und
- ⚡ die Ionenstärke der Lösung.

Bei großer Ionenstärke und kleiner Ladungsdichte verhalten sich die Polyelektrolyte wie neutrale Polymere. Im anderen Fall wird das Adsorptions- und Depletionverhalten durch die Oberflächenladung des Feststoffs beeinflusst. Durch starke lyophile und lyophobe Wechselwirkungen lassen sich die Ladungseffekte überkompensieren, so dass in einigen Fällen sogar anionische Polyelektrolyte an negativ geladenen Oberflächen adsorbiert werden. Auch der pH-Wert hat Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten.

3.3.2 Adsorption an Zellulosefasern

Das Volumen und die innere Oberfläche der Poren in der Zellulose sind ein entscheidender Faktor für die Zugänglichkeit, Reaktivität und Adsorptionseigenschaften von Fasern.

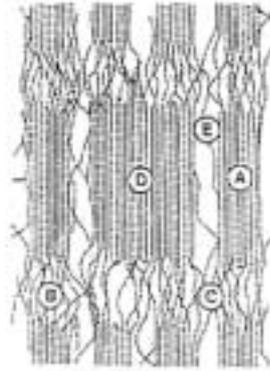


Abbildung 26: Supermolekulare Struktur von Zellulosefasern – schematisch: (A) kristalliner Bereich, (B) amorpher Bereich, (C) interfibrilläre Moleküle, (D) Clusterbildung, (E) Poren

Die physikalisch-chemischen Eigenheiten von Zellulose sind eine starke Adsorptionskraft und die hohe Adsorptionskapazität. Die Zugänglichkeit der Zellulosefasern im gequollenen Zustand ist für viele industrielle Prozesse von größerer Bedeutung als die Zugänglichkeit im trockenen Zustand. Die Adsorptionseigenschaften an einer Faser werden durch die molekulare (chemische Struktur, Molmasse, Anzahl der funktionellen Gruppen) und durch die supermolekulare Struktur der Fasern (Orientierungsgrad, Kristallinitätsgrad, Kristallitdimensionen, Menge an amorphen Bereichen, Größe und Gestalt der Poren, etc.) beeinflusst.

Ein bedeutender Einflussfaktor auf die Adsorptionseigenschaften von Fasern ist, wegen der Anzahl an Hydroxylgruppen und der Menge an amorphen Bereichen, in denen die Adsorptionsprozesse stattfindet, die Molmasse. Weder Wasser noch wässrige Farbstofflösungen können in die kristallinen Bereiche der Faser eindringen. Die Hydroxylgruppen der Glukoseeinheit wechselwirken mit Wasser und wässrige Lösungen, weshalb die Zellulosefasern hydrophilen Charakter haben.

Die Zugänglichkeit von funktionellen Gruppen ist für die Wechselwirkung von Zellulose mit Komponenten der flüssigen Phase sehr wichtig. Sie wird durch das Verhältnis der intra- und intermolekularen Wasserstoffbindungen beeinflusst. Zellulose/Wasser-Wechselwirkungen können am besten als Konkurrenz von Wasserstoffbrückenbildung zwischen Hydroxylgruppen des Polymers und zwischen Hydroxylgruppen des Polymers und einem Wassermolekül oder Wassercluster beschrieben werden. Wasser dringt in Form von Dampf oder in flüssiger Form in die Faser ein. Dabei brechen teilweise die sekundären

Wechselwirkungen in den amorphen Bereichen zwischen den inneren Oberflächen der Zellulose-Makromoleküle. Dabei wird Wasser über Wasserstoffbindungen adsorbiert, was ein Quellen der Faser verursacht. (25), (47)

3.3.2.1 Adsorption von Wasser

Um die Zugänglichkeit von Zellulosefasern zu charakterisieren, wird die Wechselwirkung mit Wasser untersucht. Dabei können die schwächeren Wasserstoffbindungen zerstört werden, aber das Wasser ist nicht in der Lage in die höher geordneten Bereiche einzudringen. Durch Wasserquellung kommt es zu einer Aufweitung der amorphen Zonen. Die Zugänglichkeit ist in den kristallinen Bereichen geringer, sie wird jedoch durch Quellungsprozesse erhöht. Das Porensystem kann durch Quellungsvorgänge an Störzonen zwischen den Kristalliten und den Mikro- und Makrofibrillen entstehen. Für Wasser zugängliche Grenzflächen sind die Fibrillenoberflächen. Zellulosefasern quellen in Wasser und wässrigen Lösungen durch Hydratation der nichtkristallinen Abschnitte der Zelluloseketten. Bei der Quellung im Wasser erfahren die Fasern eine Volumenzunahme, die sich im wesentlichen in einer Querschnittsvergrößerung und nur zu einem ganz geringen Teil in einer Faserverlängerung auswirkt. Diese Anisotropie der Quellung ist eine Folge der Orientierung der Zelluloseketten und fibrillären Bündel in Richtung der Faserachse.

Die adsorbierte Menge an Wasserdampf bei einer bestimmten Temperatur und die relative Feuchtigkeit sind daher sehr wichtige Parameter für die Beschreibung der Eigenschaften von Zellulosefasern.

Die Feuchtigkeitsadsorption von Zellulosefasern wird durch zwei gleichzeitig auftretende Prozesse bestimmt. Der vorherrschende Prozess bei einer relativen Feuchtigkeit unter 50 - 60% ist die selektive Adsorption von Wasser durch Wasserstoffbindungen an zugänglichen Hydroxylgruppen in weniger geordneten Bereichen. Zuerst werden Wassermoleküle direkt auf die hydrophilen Gruppen als monomolekulare Schichten adsorbiert. Bis zu dieser relativen Feuchtigkeit nimmt die Adsorptionsisotherme linear mit steigender relativen Feuchtigkeit zu. Höhere relative Feuchten (65 - 100%) und schnellere Wasserdampfadsorption verursachen als Folge der Kapillarkondensation physikalische Adsorption, d. h. Adsorption in multimolekularen Schichten. Wassermoleküle werden in diesen Schichten ähnlich zu Wassermolekülen in Eis gebunden. Die Bindungen sind schwächer als jene in der ersten Schicht, aber sie sind stärker als die zwischen freien Molekülen im flüssigen Wasser.

Das Eindringen von Wassermolekülen in die Faser ist nicht so einfach zu beschreiben wie das Eindringen von Wasserdampf, in dem die Moleküle sich frei in der Gasphase bewegen und nicht mit Wasserstoffbindungen verbunden sind. Das Wasserretentionsvermögen wird durch Messung der Menge an flüssigem Wasser, das von der gequollenen Faser behalten wird, erhalten. Er kann als Kriterium für die Zugänglichkeit von Zellulosefasern verwendet werden. Durch das Abschleudern des Wassers ist allerdings nicht gewährleistet, dass sämtliches Kapillarwasser aus den kleineren Poren entfernt wird. (23), (24), (40), (47)

3.3.2.2 Adsorption von Farbstoffen

Zellulose wird meist mit Direkt-, Reaktiv-, Küpen- oder Azofarbstoffen gefärbt. Direktfarbstoffe sind anionisch, haben Diazo- oder Triazostruktur und haben meist sehr hohe Molekulargewichte. Die Anionen der Direktfarbstoffe sind planar und sehr groß.

Bei der Färbung von Zellulose finden Anionentransfer und Diffusionsprozesse aus wässriger Elektrolytlösung statt. Diese Vorgänge sind von einem bestimmten Grad an Wechselwirkung zwischen den farbtragenden Färbegedanionen und den nichtionischen Zellulosefasern abhängig. Für diese Anziehung sind Wasserstoffbindungen verantwortlich. Zellulose ist aber so stark mit Wasserstoffbindungen an Wasser gebunden, dass Wasserstoffbindung mit Amino-, Hydroxy- oder anderen Gruppen der Direktfarbstoffe fast unmöglich sind. Die wahrscheinlichste Ursache für die Anziehung scheint die Kombination von relativ schwachen Kräften zu sein. Dazu zählen die Van der Waals Kräfte, die mit ihrer geringen Reichweite zur Bildung von Aggregaten aus den einzelnen Farbstoffionen beitragen.

Die Zugänglichkeit von Zellulose für Wasser und folglich in Wasser gelöste Farbstoffe variiert mit der Größe und der Verteilung der kristallinen und amorphen Bereiche und den dazwischenliegenden Zonen geringerer Ordnung. Auf Grund seiner kleinen Molekülgröße hat Wasser Zugang zu Plätzen, zu denen die viel größeren Farbstoffanionen nicht gelangen können. Färbeprozesse in Fasern mit wasserlöslichen Farbstoffen in wässrigen Färbegädern sind immer Verteilungsprozesse zwischen zwei Phasen, dem Färbegad und dem Substrat. Zwei Parameter spielen dabei eine wichtige Rolle, die Färbekinetik, z. B. die Geschwindigkeit des Transfers von einem Farbstoff in Lösung aus dem Färbegad in das Substrat, und das Färbegleichgewicht, in dem ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Adsorptions- und Desorptionsprozess vorliegt. Für die Adsorption sind in einem Färbesystem die verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen verantwortlich.

Es müssen vier Typen dieser Wechselwirkungen berücksichtigt werden

- ☞ elektrostatische Kräfte
- ☞ Van der Waals Kräfte
- ☞ Wasserstoffbindungen
- ☞ hydrophobe Wechselwirkungen

Das kinetische Verhalten eines Farbstoffs im Laufe seines Transfers vom Färbebad in die Faser setzt sich aus drei Schritten zusammen.

- ☞ Diffusion des Farbstoffmoleküls an die Faseroberfläche
- ☞ Adsorption an die Faseroberfläche
- ☞ Diffusion des Farbstoffs in die Faser

Diffusion ist ganz allgemein ein Prozess, bei dem Material als Ergebnis zufälliger molekularer Bewegung von einem Teil eines Systems zu einem anderen transportiert wird. Die Adsorption ist viel rascher als es die beiden Diffusionsschritte sind. Die Diffusion im Färbebad ist normalerweise viel schneller als die Diffusion in die Faser, so dass die Geschwindigkeit mit der ein Farbstoff adsorbiert wird, auf die Geschwindigkeit der Diffusion von der Faseroberfläche in das Innere der Faser beschränkt ist.

Die Farbstoffinkorporation in eine Polyelektrolytmatrix ist vom Typ des Farbstoffs und des Polymers abhängig und es zeigt sich auch eine Abhängigkeit von der Ionenstärke. Die Steifigkeit des Polymers bei geringer Ionenstärke reduziert das Bindungsvermögen des Farbstoffs. Bei sehr hohen Ionenstärken scheint das Polymer Ionen in der Lösung zu komplexieren und nicht der Farbstoff. Dazwischen gibt es eine optimale Salzkonzentration für den effizientesten Farbstoffeinschluss. (70)

Die Fickschen Gesetze beschreiben den Transfer von Materie. Das erste Ficksche Gesetz legt fest, dass die Geschwindigkeit des Transfers eines diffundierenden Teilchens im stationären Zustand des Flusses (z. B. bei konstantem Konzentrationsgradienten) entlang des Abschnitts einer einheitlichen Fläche proportional zum Konzentrationsgradienten, der normal zu diesem Abschnitt gemessen wird, ist. Dieses Gesetz ist nur auf isotrope Medien, in denen die Diffusionseigenschaften an jedem Punkt relativ zu allen Richtungen die selben sind, anwendbar.

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

F diffundierendes Teilchen

$\frac{\partial c}{\partial x}$ Konzentrationsgradient

D Diffusionskoeffizient

Das zweite Ficksche Gesetz der Diffusion bezieht sich auf nicht stationäre Bedingungen und beschreibt die Anhäufung von Materie in einem Medium an einem bestimmten Punkt als Funktion der Zeit. Unter einem nicht stationären Zustand versteht man einen Zustand, bei dem sich diffundierende Teilchen unter einem nicht-linearen Konzentrationsgradienten ansammeln.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Für eindimensionale Diffusion, z. B. in x-Richtung, lautet das zweite Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Für anisotrope Medien wie Fasern, die in verschiedene Richtungen unterschiedliche Eigenschaften haben, ist die Annahme, dass die Diffusion normal zur Oberfläche stattfindet, nicht korrekt. Die Geschwindigkeit des Transfers von Materie hängt nicht nur vom Konzentrationsgradienten in x-Richtung, sondern auch von den Konzentrationsgradienten in y- und z-Richtung ab.

$$F_x = -D_{11} \frac{\partial c}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial c}{\partial y} - D_{13} \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$F_y = -D_{21} \frac{\partial c}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial c}{\partial y} - D_{23} \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$4 F_z \mid D_{31} \frac{\epsilon c}{\epsilon x} \quad 2 D_{32} \frac{\epsilon c}{\epsilon y} \quad 2 D_{33} \frac{\epsilon c}{\epsilon z}$$

Durch Umformung erhält man

$$\frac{\epsilon c}{\epsilon t} \mid D_1 \frac{\epsilon^2 c}{\epsilon \bullet^2} \quad 2 D_2 \frac{\epsilon^2 c}{\epsilon \xi^2} \quad 2 D_3 \frac{\epsilon^2 c}{\epsilon \prime^2}$$

- , ξ , \prime Achsen der Diffusion
- D_1, D_2, D_3 Diffusionskoeffizienten

Die Geschwindigkeit des Rührens der Lösung kann die Geschwindigkeit der Diffusion in ein Substrat durch Beeinflussen der Geschwindigkeit, mit der die diffundierenden Moleküle in der Lösung an die Oberfläche der festen Phase gebracht werden, beeinflussen. Auch wenn das Rühren am effizientesten ist, ist es durchaus möglich, dass eine mehr oder weniger stationäre Region um die Faser vorhanden ist. Dieser Bereich wird als Diffusionsgrenzschicht bezeichnet.

Die Auftragung des Quotienten aus der Farbstoffkonzentration an der Faser zu einer bestimmten Zeit und der im Gleichgewicht (c_t/c_∞) gegen die Wurzel aus der Zeit ($t^{1/2}$) sollte linear sein. Die Steigung ist proportional zur Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten. Dies gilt allerdings nicht ganz genau für reale Systeme. In der Praxis können diese Kurven wie folgt aussehen.

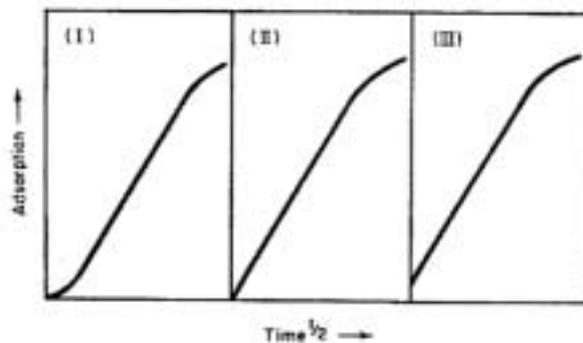


Abbildung 27: Kurven der Färbegeschwindigkeit

Allgemein gelten für Fasern Kurven des Typs I. Eine physikalische Barriere an der Faseroberfläche verursacht die anfängliche Induktionsperiode. Kurven des Typs III repräsentieren einen schnellen Aufbau einer konzentrierten Schicht an der äußeren Oberfläche. Kurven des Typs II kommen durch Bedingungen, die zwischen denen von Typ I und III liegen, zustande.

Unter bestimmten Annahmen kann die Adsorption von Farbstoffen an zylindrischen Fasern durch die Verwendung von verschiedenen Lösungen der Diffusionsgleichungen von *Hill*

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\eta_n^2 Dt / r^2)}{\eta_n^2} \quad (1)$$

- M_t Farbstoffaufnahme zu einem bestimmten Zeitpunkt
- M_∞ Farbstoffaufnahme im Gleichgewicht
- η_n positive transzendente Bessel Wurzeln von $J_0 \eta_n = 0$
- D Diffusionskoeffizient
- t Zeit
- r Radius der Faser

Newman

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\eta_n^2 Dt / r^2)}{\eta_n^2 (1 - 2 \eta_n^2 / L^2)} \quad (2)$$

$$L = \frac{D_m r}{DK t_D}$$

- η_n Wurzeln der transzendenten Gleichung $\eta_n J_1(\eta_n) - 0.4 L J_0(\eta_n) = 0$
- D, D_m Diffusionskoeffizienten des Farbstoffs im externen Medium und im Polymer
- K Koeffizient der Gleichgewichtsverteilung des Farbstoffs zwischen dem externen Medium und dem Polymer

τ_D Dicke der Diffusionsgrenzschicht

Wilson

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4\zeta \exp(-4\zeta^2 Dt/r^2)}{4\zeta^2 q_n^2 J_0^2(\zeta r_0/q_n)}$$

$$\zeta = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{E_\infty}{E_0}}$$

$$E_\infty = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0}$$

q_n positive Wurzeln von $\zeta q_n J_0(\zeta r_0/q_n) = 2 J_1(\zeta r_0/q_n)$

J_0, J_1 Bessel Funktionen nullter und erster Ordnung

E_∞ Badauszug im Gleichgewicht

C_0 Anfangskonzentration

C_∞ Gleichgewichtskonzentration

und Crank

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4 \exp(-X^2) \operatorname{erfc}(X)}{4 X^2}$$

$$X = \frac{\zeta r_0}{\sqrt{Dt/r^2}}$$

erfc ergänzende Fehlerfunktion

beschrieben werden.

Diese mathematischen Lösungen verwenden mehrere Annahmen.

- ⊘ Der Diffusionskoeffizient ist eine konstante und konzentrationsunabhängige Größe.
- ⊘ Der Koeffizient der Gleichgewichtsverteilung des Farbstoffs zwischen der Faser und dem äußeren Medium ist für einen breiten Konzentrationsbereich linear.
- ⊘ Die Fasern sind morphologisch stabile, homogene und gleichmäßig zugängliche endlose Zylinder.
- ⊘ Es existieren keine Oberflächenbarrieren, z. B. existiert keine Diffusionsgrenzschicht in der äußeren Schicht und kein „Mantel-Kern“-Effekt in der Faser.

Im Falle der nicht stationären Diffusion verändert sich die Konzentration nicht linear mit der Eindringtiefe des Farbstoffs. Zu Beginn der Diffusion und an der Diffusionsgrenze kommen Moleküle zu einer Substanz, die frei von Farbstoff ist, während später die Moleküle durch das Substrat, an dem bereits einige Farbstoffmoleküle, die den Diffusionsprozess beeinflussen, angelagert sind, diffundieren müssen. Es müssen daher auch Adsorptionskräfte zwischen dem Farbstoff und dem Substrat in Betracht gezogen werden.

Die folgenden Parameter beeinflussen den Diffusionsprozess und die Geschwindigkeit der Färbung.

- ⊘ Änderungen in der Natur und der Konzentration der ionisierbaren Gruppen im Farbstoff und im Polymer.
- ⊘ Wechselwirkungen zwischen allen Substanzen, die in diesen beiden Phasen vorhanden sind.
- ⊘ Änderungen in der physikalischen Struktur des Polymers.
- ⊘ Änderungen in der Struktur und Molekülorientierung des Lösungsmittels in beiden Phasen und den Grenzschichten.

Wenn diese Parameter miteinander in Wechselwirkung stehen, ist es sehr schwierig ihre individuellen Effekte auf die Geschwindigkeit der Färbung und auf den Diffusionskoeffizienten abzuschätzen.

3.4 Einflussfaktoren auf das Zetapotential

Der Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht an Faserstoffen kann nach zwei sich im allgemeinen überlagernden Mechanismen, der Dissoziation ionogener Molekülgruppen und/oder der unterschiedlich starken Adsorption von Anionen und Kationen an der Grenzfläche Faserstoff/Elektrolytlösung, erfolgen. Als Grenzfläche ist dabei eine sich in das Faserinnere erstreckende Region zu verstehen.

Da es möglich ist, beide Vorgänge getrennt zu erfassen, lassen sich durch die Messung des Zetapotentials Aussagen zur

- ☞ chemischen Zusammensetzung der Oberflächenregion von Faserstoffen,
- ☞ Wechselwirkung zwischen Faserstoffen und den Bestandteilen der Lösungen und
- ☞ Struktur von Adsorptionsschichten am Faserstoff treffen.

Wenn die flüssige Phase eine konstante Zusammensetzung aufweist, ist das Zetapotential von Fasern abhängig von

- ☞ der chemischen Zusammensetzung der Faser
- ☞ der Polarität der Oberfläche
- ☞ der Feinstruktur der Faser
- ☞ der Porosität und spezifischen Oberfläche
- ☞ der Wechselwirkungsenergie mit Wasser
- ☞ dem Quellverhalten in Wasser

3.4.1 Beeinflussung durch Elektrolyte

Das Zetapotential von Zellulosefasern ist in destilliertem Wasser und in Kaliumchlorid Lösungen negativ. Der Einfluss von Elektrolyten auf das Zetapotential von Fasern kann durch ihre unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit erklärt werden. Die meisten Polymeren zeigen eine parabolische Abhängigkeit des Zetapotentials von der Konzentration der KCl-Lösung. Wenn die Anionen teilweise dehydriert sind, adsorbieren sie über Dispersionswechselwirkungen an der inneren Helmholtz-Schicht und die hydratisierten Kationen als Gegenionen an der diffusen Schicht der Doppelschicht zugegen sind, dann soll der Wert des Zetapotentials am Maximum in KCl-Lösungen den Dispersionskräften an festen Oberflächen entsprechen. Adsorption von

Ionen an festen Grenzflächen findet in Konkurrenz zur Adsorption von Wasser statt. Dabei sind die maximalen Zetapotential-Werte umso kleiner, je höher die Hydrophobizität des Feststoffs ist.

Messungen des Strömungspotentials zeigen eine Änderung des Oberflächenpotentials mit steigender Elektrolytkonzentration. (50)

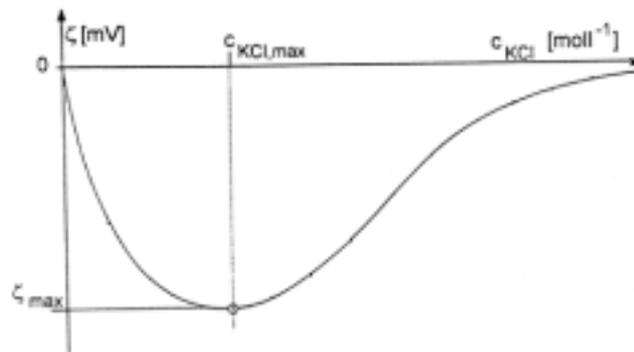


Abbildung 28: Zetapotential von Polymeren als Funktion der KCl-Konzentration

Im Laufe der Zetapotential/Elektrolytkonzentrations-Funktionen wird eine spezielle Ionenadsorption beobachtet. Diese ist sowohl von den Oberflächeneigenschaften des Polymers als auch der Art des Elektrolyten und dem Adsorptionsverhalten des Lösungsmittels abhängig. Das Zetapotential steigt zu Beginn der Ionenadsorption und sinkt dann auf Grund der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht mit steigender Ionenstärke. (92)

3.4.2 Beeinflussung durch den pH-Wert

Messungen des Zetapotentials können auch verwendet werden, um die Acidität bzw. Basicität von Feststoffen zu charakterisieren. Generell korrespondiert die Gegenwart von sauren oder basischen funktionellen Gruppen mit der Auftragung des Zetapotential gegen den pH-Wert.

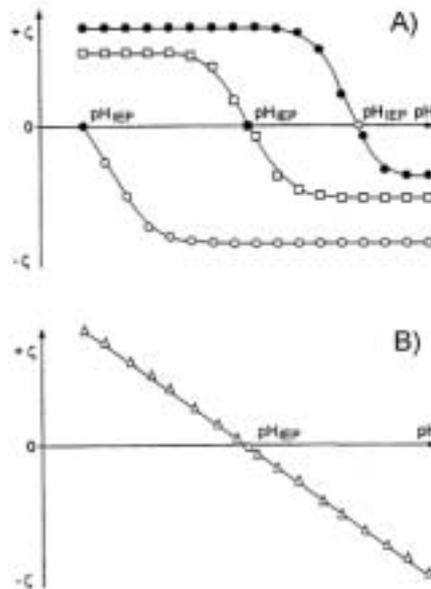


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Zetapotentials von Feststoffen in Abhängigkeit vom pH-Wert: A) ∇ dissoziierbare basische Molekülgruppen, \square dissoziierbare saure und basische Molekülgruppen, \circ dissoziierbare saure Molekülgruppen; B) ∇ nichtpolare Oberfläche ohne dissoziierbare Molekülgruppen

Der isoelektrische Punkt (IEP) ist jener Punkt, an dem keine spezifische Adsorption stattfindet und das Zetapotential den Wert null hat.

Das Zetapotential von Zellulosefasern zeigt auf Grund ihrer sauren dissoziierbaren Gruppen negative Werte. Eine Reduktion des pH-Wertes verursacht Assoziation von sauren Gruppen und/oder Desorption von Anionen und Adsorption von Kationen. (92)

3.4.3 Beeinflussung durch Tenside

Elektrolyt- und Tensidkonzentrationen über 10^{-2} mol/L führen als Folge der „Kompression“ der Doppelschicht zur Abnahme des Zetapotentials.

Die nichtelektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen der Faseroberfläche und den in der Lösung befindlichen Ionen ergibt sich als Näherung

∇ im Falle gleichsinnig geladener Ionen zu

$$A_4 \mid RT \ln v_{\max} \quad 4 F * ' \quad \max$$

≠ für entgegengesetzt geladene Ionen zu

$$A_2 | RT \ln v' | 0$$

A_-, A_+	molare freie Adsorptionsenthalpie für Anionen bzw. Kationen
R	Gaskonstante
T	Temperatur
v_{\max}	Konzentration (Molenbruch) des Maximums v'_{\max} der Zetapotential-Konzentrationskurve
F	Faraday-Konstante
v	Konzentration (Molenbruch), bei der ein Vorzeichenwechsel des Zetapentials auftritt

Während sich die Wechselwirkungsenergien zwischen Faserstoffen und Tensidlösungen aus der Zetapotential-Konzentrationskurve bestimmen lassen, kann die Adsorptions- und Desorptionskinetik bzw. die Diffusion von Ionen in den Faserstoff über die zeitliche Veränderung des Zetapentials untersucht werden.

Die Adsorption von Ionen an der Faseroberfläche kann nicht unabhängig von der Adsorption weiterer Bestandteile der Lösung am Faserstoff betrachtet werden, da die einzelnen Bestandteile in Konkurrenz zueinander adsorbiert werden. Die Adsorption von Ionen wird durch die des Wassers beeinflusst. Je stärker die Hydratisierung der Faseroberfläche ist, desto schwächer ist die Adsorption von grenzflächenaktiven Stoffen.

Die Wechselwirkung der Feststoffe mit den Komponenten der flüssigen Phase ist vom Vorzeichen der Ladung beider Komponenten und nicht elektrostaqtischen Wechselwirkungsenergien abhängig. Überwiegen diese gegenüber der elektrostatischen Abstoßung, so resultiert Adsorption. Die Adsorption von Substanzen mit der gleichen Ladung wie der Feststoff verursacht eine Zunahme des Zetapentials, aber Substanzen mit entgegengesetzter Ladung verringern das Zetapotential. Letzteres führt zu einer Umkehrung der Ladung bei genügend hoher Konzentration. Dieses Phänomen kann dazu verwendet werden, Oberflächen, die keine Unterschiede in der chemischen Natur aber in der Menge an dissoziierbaren Gruppen oder Adsorptionsplätzen zeigen, zu charakterisieren.

Aus dem Vorzeichen und der Höhe des Zetapotentials von Faserstoffen, die mit ionogenen Tensiden behandelt worden sind, lassen sich Aussagen über die Orientierung der auf dem Faserstoff vorliegenden Adsorptionsschichten treffen. (103)

Für die meisten Fasern hat das Zetapotential in Lösungen von anionischen Tensiden bis hin zur kritischen Mizellkonzentration dieselbe Konzentrationsabhängigkeit wie für 1:1-Elektrolyte. Je größer die Kettenlänge des Tensids ist, um so größer ist die Zunahme des negativen Zetapotentials.

Kationische Tenside werden an der Sternschicht adsorbiert und führen zu positiven Zetapotential-Werten. Die Adsorption wird durch elektrostatische- und Dispersionskräfte und durch hydrophobe Wechselwirkungen verursacht.

Für primär negativ geladene, mit kationischen Tensiden behandelte Faserstoffe gilt:

- ⚡ Ein negatives Zetapotential zeigt eine unvollständige Bedeckung der Faseroberfläche mit Tensidkationen an.
- ⚡ Bei einem Zetapotential von null liegt eine Monoschicht adsorbierter Tensidkationen vor. Die positiven Ladungen sind zur Faseroberfläche orientiert.
- ⚡ Ein positives Zetapotential zeigt an, dass mehr Tensidkationen als zur Monoschichtbildung benötigt werden, an der Faseroberfläche vorliegen. Die polaren Tensidteile sind vorzugsweise zur Lösung hin orientiert.

Für den Zusammenhang zwischen dem Zetapotential von Faserstoffen und der Wechselwirkungsenergie gegenüber kontaktierenden Substanzen gelten die folgenden Aussagen.

- ⚡ Gegenüber geladenen kolloiden Teilchen tritt bei Abständen, die größer als die Dicke der Doppelschicht sind, bei gleichem Ladungsvorzeichen elektrostatische Abstoßung, bei entgegengesetztem Vorzeichen elektrostatische Anziehung ein.
- ⚡ Bei Abständen kleiner als 5nm können auch bei gleichem Ladungsvorzeichen Anziehungskräfte auftreten.
- ⚡ Für die elektrostatische, auf ein Mol bezogene Wechselwirkungsenergie zwischen in Lösung befindlichen Ionen und der Faseroberfläche gilt

$$A_{el.st.} - n * F$$

$A_{el.st.}$	elektrostatische, auf ein Mol bezogene, Wechselwirkungsenergie zwischen in Lösung befindlichen Ionen und der Faseroberfläche
n	Anzahl der Ladungen/Ionen
F	Faraday-Konstante

Von Crancaric (83) ist der Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von Baumwollgarnen auf die Adsorption der kationischen Tenside N-Alkyltrimethylammoniumchlorid und N,N-Dialkyldimethylammoniumchlorid untersucht worden. In einer wässrigen Tensidlösung unter der kritischen Mizellkonzentration steigt die Oberflächenadsorption des Tensids mit zunehmender Tensidkonzentration, Temperatur und hydrophober Kettenlänge. Bei der Adsorption der ionischen Tenside über der kritischen Mizellkonzentration liegt das Adsorptionsmaximum meist bei einer höheren Konzentration als der kritischen Mizellkonzentration.

Die Adsorption kationischer Tenside an Baumwollgarnen hängt von der elektrischen Oberflächenladung der Faser ab. Durch Erhöhen des pH-Wertes von vier auf sieben in der Lösung steigt sowohl die negative Ladung der Baumwollfaser als auch die Adsorption der positiv geladenen, kationischen Tenside.

3.4.4 Beeinflussung durch Farbstoffe

Gonzalez hat gefunden, dass das negative Zetapotential von gebleichter Baumwolle, die mit Direkt-Baumwoll-Farbstoffen, die sich im Sulfonatgehalt unterscheiden, gefärbt wird, immer mit der Farbstoffkonzentration in der Lösung steigt. Dieses Verhalten kann durch die Adsorption von Farbstoffanionen an die Faser erklärt werden.

Das Verhalten des Zetapotentials von Baumwollfasern, die zuerst mit Gerbsäure behandelt und anschließend mit kationischen Farbstoffen gefärbt werden, kann durch die Wasserstoff Bindungen, die zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen der Gerbsäure und den Carboxylgruppen der Zellulose gebildet werden, erklärt werden. Die anfängliche Adsorption wird durch elektrostatische Anziehung zwischen dem Farbstoffkation und der Faseroberfläche verursacht.

Es wird auch das elektrokinetische Verhalten von Baumwolle in wässrigen Lösungen von Reaktivfarbstoffen bei unterschiedlichen Temperaturen diskutiert. Der Absolutwert des Zetapotentials der Fasern nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Bis zu Konzentrationen von 10^{-4} mol/L an Reaktivfarbstoffen in der Lösung ist jedoch der umgekehrte Trend zu beobachten.

Fath und Saleh berichten, dass das Zetapotential in realen Färbesystemen (unterschiedliche Substanzen in der Färbelösung) sehr schwer zu bestimmen ist, denn die Adsorption von Farbstoffen korreliert nicht mit dem Aufbau des Potentials an der Faser/Farbstofflösung-Grenzfläche. (8)

3.5 Lichtecktheit gefärbter Textilien

Gefärbte Textilien können durch Lichteinwirkung gebleicht werden. In der Textilindustrie ist daher die Lichtecktheit von Farbstoffen bzw. der damit gefärbten Textilien ein wichtiges Kriterium. In diesem Kapitel wird auf die Lichtecktheit und die Möglichkeiten, wie diese beeinflusst werden kann, näher eingegangen.

Zur Lichtsensibilisierung von Farbstoffen auf einem Substrat tragen die chemische Struktur des Farbstoffs und des Substrats, die physikalische Natur des Substrats, und die Verteilung und Konzentration des Farbstoffs im Substrat bei. Mit zunehmender Lichtintensität nimmt die relative Menge an ausgebleichtem Farbstoff ab. (113)

Für die Lichtecktheit von Farbstoffen auf Fasern sind wichtig

- ☞ Wasseraufnahme, Zugänglichkeit für Sauerstoff und Porosität des Substrates
- ☞ Lichtabsorptionsvermögen und Aggregationszustand der Farbstoffe
- ☞ Anwesenheit von aktivierenden Substraten, z. B. Titandioxid als Mattierungsmittel in Regeneratzellulose oder organische Verbindungen, z. B. Ausrüstungsmittel
- ☞ Verunreinigungen der Atmosphäre (O_3 , SO_2 , NO_x)
- ☞ Temperatur
- ☞ Polarität der Faser

Bedingungen, die hohe Lichtecktheit in gefärbten Substanzen produzieren, sind die Folgenden.

- ☞ Der Farbstoff ist in großer und einheitlicher Partikelgröße vorhanden. Eine große Menge sehr kleiner Partikel wird vermieden, da diese eine schnelle Anfangsabnutzung verursachen.
- ☞ Gruppen, die gegenüber Oxidation resistent sind, sollen in Zellulosefarbstoffen vorhanden sein.
- ☞ Wenn in wässrigen Bädern gefärbt wird, sind unterschiedlich große amorphe Bereiche im Substrat vorhanden. Es werden Hilfsmittel zum Abdichten der Poren des Substrats gegen das Eintreten von Feuchtigkeit ohne Beeinträchtigung seiner mechanischen Eigenschaften verwendet.

- ☞ Oberflächenaktive Mittel, feste Hilfsstoffe und Substanzen, die Wasserstoff binden können, sind im Substrat nicht vorhanden.
- ☞ Es werden Farbstoffe mit einem hoch-symmetrischen Molekül oder mit hohem Molekulargewicht verwendet.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Farbstoff abgenutzt wird, wird von sieben Faktoren bestimmt

- ☞ der Photochemie des Farbstoffmoleküls
- ☞ dem physikalischen Zustand des Farbstoffs
- ☞ der Chemie des Substrates
- ☞ der Feinstruktur des Substrates
- ☞ der Gegenwart fremder Substanzen
- ☞ der Atmosphäre
- ☞ der Bestrahlung

3.5.1 Lichteinheit auf zellulosischen Fasern

Zellulose kann durch direkte Photolyse erst bei Wellenlängen unter 340nm abgebaut werden, dennoch wird sie auch durch Strahlung über 340nm photolytisch abgebaut. Dafür können Verunreinigungen in der Faser oder eine vorausgegangene oxidative oder hydrolytische Bildung von Aldehyd- und Carboxylgruppen, welche auch längerwellige Strahlung absorbieren können, verantwortlich sein.

Völlig anders verhält sich Zellulose, wenn Strahlung oberhalb von 340nm in Gegenwart von bestimmten Metalloxiden (Titandioxid in mattierter Regeneratzellulose) oder organischen Verbindungen (Anthrachinonderivate oder bestimmte Küpenfarbstoffe) einwirkt. Diese Aktivoren absorbieren Strahlung im nahen UV- oder sichtbaren Bereich und verwenden die Energie, um die Zerstörung des Substrates einzuleiten. Die Lichteinheit kann auch durch Sulfonat- und Carbonylgruppen in der Faser beeinträchtigt werden.

Viele Direktfarbstoff/Zellulosefaser-Systeme haben durch Nachbehandlung mit oberflächenaktiven kationischen Mitteln eine verringerte Lichteinheit. Die Farbstoffmoleküle, die normalerweise durch Van der Waals Kräfte an die Zelluloseketten gebunden sind, werden durch Komplexbildung mit dem kationischen Mittel entfernt. Dabei

verlieren sie ihre enge Bindung mit den Fasermolekülen. Sie werden für die Zerlegung durch Licht empfänglicher, weil sie die absorbierte Lichtenergie in Form von Hitze nicht so schnell an die Zellulose weitergeben können. Die Lichteinheit ist bei geringen Farbstärken durch diese Nachbehandlungsmittel meist besser, denn durch diese Mittel wird die Farbstoff - Farbstoff Assoziation begünstigt. Ein vorher monodisperser Farbstoff bildet dann große Partikel. Bei höheren Farbtiefen wird die Assoziation Farbstoff - kationisches Mittel begünstigt, und gemischte Mizellen werden gebildet. Diese sind weniger stabil gegen Licht als reine Farbstoffpartikel. In beiden Fällen können Farbstoffmoleküle von ihren orientierten Lagen längs der Zellulosemoleküle entfernt werden. (113)

Viele saure Farbstoffe haben eine sehr geringe Affinität zu Baumwolle. Zellulose kann mit Sandene, 1,1-Dimethyl-3-hydroxyazetidiniumchlorid und 1,1-Diethyl-3-hydroxyazetidiniumchlorid kationisiert werden. Kationisierte Baumwolle, die chemisch modifiziert ist, kann mit sauren Farbstoffen gefärbt werden. Die sulfonsauren Gruppen in den Farbstoffmolekülen können mit den kationischen Gruppen der modifizierten Zellulose wechselwirken. (125)

Vorbehandlung der Zellulose mit den kationischen Fixierungsmitteln Matexil FC-PN, Matexil FC-ER und Solfix E erhöht die Farbstärke der gefärbten Waren, wenn die Färbung ohne Elektrolyt durchgeführt wird. Die Lichteinheit wird in diesem Fall nur geringfügig beeinträchtigt. (121)

Das Färben von zellulosischen Fasern kann auch mit superkritischem Kohlendioxid (CO_2SCF) als Lösungssystem durchgeführt werden. Die Farbstoffaufnahme wird erhöht, wenn Baumwolle mit Polyethylenglykol vorbehandelt wird. Dieses kann mit den Zelluloseketten Wasserstoff Bindungen bilden und verhindert so das komplette Anschwellen der Fasern während der CO_2SCF -Behandlung. Dadurch wird eine höhere Zugänglichkeit der Baumwolle beibehalten. Die Wascheinheit ist aber sehr gering, da keine Farbstofffixierung erfolgt. Daher wird Benzamid eingesetzt, das Wasserstoff Bindungen mit Polyethylenglykol und Baumwolle bildet. In der Faser tritt höhere Farbstofffixierung auf und die Lichteinheit ist ausreichend. (126)

3.5.2 Einflussfaktoren auf die Lichtechtheit

3.5.2.1 Beeinflussung durch Feuchtigkeit

Feuchtigkeit verringert die Lichtstabilität von Farbstoffen. Die Qualität des verwendeten Wassers hat einen großen Einfluss auf die Abnutzungsgeschwindigkeit. So führen Spuren von Kupferionen im Wasser zu einer Änderung im Farbton und einer geringeren Abnutzungsgeschwindigkeit. Einige Farbstoffe, speziell solche mit ortho-Substituenten, adsorbieren Metallionen des Wassers und bilden Metall-Azofarbstoff Komplexe. Diese metallisierten Farbstoffe sind sehr stabil gegenüber Licht. (113, 116, 120, 130)

3.5.2.2 Beeinflussung durch Sauerstoff

Die Lichtechtheit nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration ab. Abnutzung kann auch in Abwesenheit von Sauerstoff auftreten, denn es werden bei der Verblässung durch Licht Oxidationsprodukte des Farbstoffs auf zellulosischen Substraten gebildet.

Ozon kann schon in sehr kleinen Konzentrationen Oxidation von nasser Zellulose verursachen. (113, 123, 129)

3.5.2.3 Beeinflussung durch Aggregation

Aggregierte Farbstoffe haben eine viel höhere Lichtechtheit als monodisperse Farbstoffe. Farbstoffe in amorphen Polymeren ergeben eine höhere Lichtechtheit als Farbstoffe, die in kristallineren Polymeren vorhanden sind. Hohe Farbstoffkonzentration, hoher Salzgehalt und geringe Temperatur sind Faktoren, die die Aggregation von Farbstoffmolekülen begünstigt.

Die Geschwindigkeit der Abnutzung von Farbstoffen variiert mit $1/a^2$ (a = Radius des Farbstoffpartikels) für große Farbstoffpartikel. Für kleine Farbstoffpartikel neigt sich die Geschwindigkeit nach $1/a$ und für beliebig kleine Farbstoffpartikel ist sie unabhängig von der Partikelgröße. (118, 130)

3.5.2.4 Beeinflussung durch Bindungen

Die Lichtechtheit ist umso besser, je stärker die Farbstoff-Faser Bindung ist und je tiefer der Farbstoff in das Gewebe eingedrungen ist. Die Einführung eines Chlortriazinankers verbessert

die Lichtechtheit, auch wenn es keine chemische Bindung zwischen Farbstoff und Substrat gibt.

3.5.2.5 *Beeinflussung durch Substituenten und Additive*

Farbstoffe, die Substituenten enthalten, welche Elektronen abgeben, werden oxidativ abgenutzt, während Farbstoffe mit Substituenten, die Elektronen aufnehmen können, eine reduktive Degradierung erfahren. Elektronenanziehende Gruppen (z. B. Nitro- und Chlorgruppen) im Farbstoffmolekül steigern, elektronenabstoßende Gruppen (z. B. Ethoxy- und Methoxygruppen) verringern die Lichtechtheit auf Zellulose. Farbstoffe, die die Substituenten m-NO₂, p-NO₂ oder p-COCH₃ beinhalten, haben ungewöhnlich geringe Lichtechtheit.

Die Lichtechtheit von gefärbten Fasern nimmt durch die Zugabe von Additiven wie

- ☞ Amino- und Hydroxytriazinkomponenten
- ☞ Benzophenon- und Benzotriazololderivaten
- ☞ Pyrimidinderivaten
- ☞ Nickelchelaten
- ☞ Zinkoxiden
- ☞ Derivaten von Phenylestern und Zimtsäuren

zu. Als UV-Absorber werden auch substituierte Arylsalicylate, Diarylterephthalate und Isophthalate verwendet.

Zink- und Nickelsalze von 3-Hydroxy-5-benzoyloxy-2-naphthoesäure können die Verblassung unterdrücken. Der Schutzeffekt von Zink- und Nickel-Hydroxynaphthoaten ist besser als jener der monofunktionalen Zink- und Nickelbenzoate, und dem konventionellen Stabilisator Nickel-Dimethyldithiocarbamat. (150)

Die Lichtechtheit von Azofarbstoffen wird durch die Zugabe von Phenolen, bestimmten Aminonaphthol-Sulfonaten, Nitro- und Chlorgruppen verbessert. Schwefelsäure-Substituenten an der koppelnden Komponente erniedrigen die Lichtstabilität, aber die gleichen Substituenten in der Diazokomponente erhöhen die Lichtstabilität. Eine eindeutige Verschlechterung der Lichtechtheit wird durch OH-, NH₂- und NHR-Gruppen, Aniline, Naphthole, und Naphthylamine verursacht.

Die Lichtechtheit von Anthrachinon-Farbstoffen wird durch Bromierung oder Chlorierung als Folge des Schweratom-Effekts verbessert.

Die Degradierung von Chinophthalon-Farbstoffen wird in Gegenwart von Additiven wie 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Nickeldimethyldithiocarbamat (NMC), Nickelbis(dithiobenzil) (NBDB), Nickelbis(N-n-dodecylsalicylaldimin) (BDSAN), Nickelbis(p-toluensulphonat) (NTS), Nickelbis(mesitylensulphonat) (NMS), und dem Nickelsalz von 1,5-Naphthalendisulphonsäure (1,5-NSN) verzögert. Die Zugabe von NBDB, NMC, NTS und NMS zu einem Zelluloseacetatfilm liefert eine beachtliche Steigerung der Lichtstabilität des Farbstoffs. DABCO ist für die praktische Anwendung als Lichtstabilisator ungeeignet, weil es sublimiert.

3.6 Untersuchungsmethoden

3.6.1 Methoden zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften der Zellulosefasern

3.6.1.1 Bestimmung des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrades mittels AMV

Die Anzahl der Glukoseeinheiten, die durch η -glukosidische Bindungen in einem langen Zellulose-Kettenmolekül miteinander verbunden sind, wird als Polymerisationsgrad bezeichnet.

Staudinger hat 1930 erkannt, dass die Viskosität einer Polymerlösung in Beziehung zu der Länge der kettenähnlichen Makromoleküle steht.

$$[\xi] \propto K_m M$$

$[\xi]$ Viskosität

K_m Knäuelaufweitungsparameter

M Molekulargewicht

Kuhn, Mark und Houwink haben kurze Zeit später festgestellt, dass diese Beziehung von Staudinger ein Grenzfall einer allgemeineren Situation ist.

$$[\xi] \propto K_m M^\zeta$$

Der Exponent ζ hat für kugelförmige Teilchen den Wert 0, für unflexible lineare Makromoleküle den Wert 1 und den Wert 0.5 für flexible Ketten, die in Lösung ideale Knäuel bilden. Dieser Wert liegt für Zellulosederivate zwischen 0.75 und 1.

Die Bestimmung des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrades erfolgt nach DIN 54 270 Teil 3: Prüfung von Textilien, Bestimmung der Grenzviskosität von Cellulosen, EWNN_{mod(NaCl)}-Verfahren.

Die Probe wird dazu in einer Eisen(III)-Weinsäure-Natriumkomplex-Salzlösung gelöst. Anschließend wird die Durchflusszeit des reinen Lösemittels EWNN_{mod(NaCl)} sowie die der Faserlösung durch ein Kapillarviskosimeter bestimmt. Als Messergebnis wird die Grenzviskositätszahl mit Hilfe der Schulz-Blaschke Gleichung ausgerechnet.

$$\xi_{rel} = \frac{t_{Probe}}{t_{EWNN}}$$

$$\Psi\beta = \frac{(\xi_{rel} - 1) / c}{12 k_{\xi} (\xi_{rel} - 1)}$$

Daraus können der Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht bestimmt werden.

$$\overline{DP}_{\xi} = \frac{1}{K_p} * \Psi\beta \left(\frac{\Psi\beta}{K_p} \right)^{\frac{1}{\xi}}$$

$$\overline{M}_{\xi} = \frac{1}{K_m} * \Psi\beta \left(\frac{\Psi\beta}{K_m} \right)^{\frac{1}{\xi}}$$

$$K_m = 27.4 * 10^{-3}$$

$$K_p = 51.8 * 10^{-5}$$

3.6.1.2 Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkel-Untersuchungen

3.6.1.2.1 Allgemeines

Röntgenstrahlung tritt als kurzwellige elektromagnetische Strahlung beim Durchgang durch Materie mit Elektronen in Wechselwirkung. Hierbei sind zwei Effekte zu beobachten, Absorption und Streuung.

Durch Absorption kommt es zur Vernichtung von Strahlung. Bei der Streuung werden die Elektronen durch das hochfrequente Wechselfeld der einfallenden Röntgenstrahlung (Primärstrahlung) zu erzwungenen Schwingungen angeregt und senden dabei selbst Röntgenstrahlung in Form von Kugelwellen aus (Sekundär-, Streustrahlung). Wenn die Streustrahlung dieselbe Wellenlänge oder Frequenz aufweist wie die erregende Primärstrahlung, dann liegt kohärente Streuung vor. Die Streustrahlung kann aber auch eine etwas größere Wellenlänge bzw. kleinere Frequenz als die Primärstrahlung besitzen. In diesem Fall spricht man von inkohärenter oder Compton-Streuung.

Die Intensität der Streustrahlung eines Elektrons ist durch die Thomson-Formel gegeben.

$$I_e | I_0 * \frac{T}{a^2} * \frac{(1 + \cos^2 2\chi)}{2}$$

I_e	Intensität der Streustrahlung
I_0	Primärintensität
T	Thomson-Faktor ($7.9 \cdot 10^{-26} \text{cm}^2$)
a	Abstand vom Streuobjekt zum Beobachtungspunkt
2χ	Streuwinkel

Nur die kohärente Streustrahlung ist interferenzfähig. Bei Interferenz überlagern sich die von verschiedenen Elektronen ausgesandten Streuwellen. Je nach dem Gangunterschied kann es zur Verstärkung (konstruktive Interferenz) oder zur Auslöschung (destruktive Interferenz) kommen.

Das Streubild eines Objekts ist ein reziprokes Abbild desselben. Dadurch prägen kleine Abstände zwischen den Streuzentren das Streuverhalten bei großen Streuwinkeln und große Abstände dieses bei kleinen Winkeln. Im ersten Fall spricht man von Röntgenweitwinkelstreuung und im zweiten Fall von Röntgenkleinwinkelstreuung.

Die Fourier-Transformation und Faltung sind zwei für Streuphänomene sehr wichtige Operationen, weil sie in besonderer Weise miteinander verknüpft sind.

$$\text{FT}(F \hat{G}) = \text{FT}(F) * \text{FT}(G)$$

$$\text{FT}(F * G) = \text{FT}(F) \hat{\text{FT}}(G)$$

Dieses sogenannte Faltungstheorem ist für das Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Struktur eines Objektes und seinem Streubild sehr wichtig.

Reflexe können nur bei Streuwinkeln auftreten, bei welchen die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist.

$$n * \zeta \mid 2d * \sin \chi$$

- n ganze Zahl
- ζ Wellenlänge der Primärstrahlung
- d Normalabstand zwischen den Netzebenen
- χ halber Streuwinkel

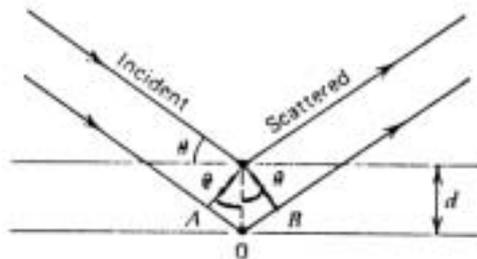


Abbildung 30: Braggsche Reflexionsbedingung

Die Reflexe sind umso schärfer, je größer die Zahl der reflektierenden Netzebenen ist. Im Gegensatz zu Kristallen ergeben nichtkristalline Objekte als Streubild eine kontinuierliche Intensitätsverteilung.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Strukturinformationen aus Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkel-Messungen von Polymersubstanzen sind in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

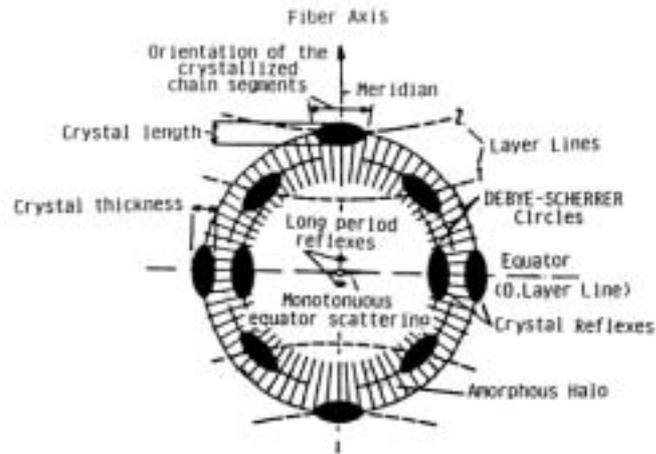


Abbildung 31: Beschreibung des Röntgendiffraktogramms von Fasern

3.6.1.2.2 Röntgenkleinwinkel-Messungen

Röntgenkleinwinkelstreuung tritt auf, wenn in einem Objekt Bereiche kolloidaler Größenordnung (1-100nm) vorliegen, die sich in ihrer mittleren Elektronendichte unterscheiden. Diese Dimensionen sind sehr viel größer als die Wellenlänge der Strahlung, die im Streuexperiment verwendet wird. Bei einem Streuwinkel von null ist die Interferenz aller Streuwellen konstruktiv. Bereits bei sehr kleinen Streuwinkeln setzt durch immer größere Gangunterschiede zwischen den Streuwellen destruktive Interferenz ein, die dominierend wird.

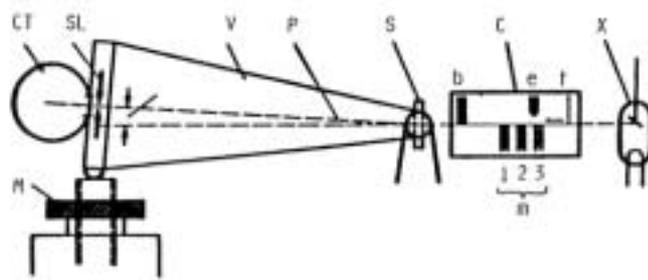


Abbildung 32: Prinzip der Kleinwinkelkamera von Kratky (CT Zählrohr, SL Spalt, V Vakuumanlage, P Ebene, S Probe, b Brücke, C Kollimator, e Kollimator Eintrittsspalt, f Projektion des Brennflecks, X Röntgenröhre)

In der Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung unterscheidet man zwischen zwei Grenzfällen, den verdünnten und den dichtgepackten Systemen.

In einer *verdünnten Partikellösung* bestehen zwischen den von den einzelnen Teilchen gestreuten Wellen keine festen Phasenbeziehungen, die von den einzelnen Teilchen gestreuten Intensitäten addieren sich. Jedes Teilchen streut unabhängig von den anderen, wobei sein Streuverhalten auch von seiner momentanen Orientierung abhängig ist. Das Ergebnis des Streuexperimentes ist in diesem Fall die sogenannte Partikelstreuung, eine isotrope, d. h. um den Primärstrahl rotationssymmetrische, Kleinwinkelstreuung.

In einem *festen, semikristallinen Polymer* liegen zwei Phasen, eine kristalline und eine amorphe Phase, in vergleichbaren endlichen Volumensanteilen vor. In einem solchen dichtgepackten System treten feste Phasenbeziehungen zwischen den Streuwellen verschiedener Inhomogenitätsbereiche auf. Es addieren sich die Streuamplituden und nicht die Streuintensitäten. Durch das Vorhandensein von periodischen Überstrukturen kann es im Kleinwinkelbereich zum Auftreten von sogenannten Langperiodenreflexen kommen. Diese erscheinen bei nicht orientierten Systemen als Debye-Scherrer Ringe, bei orientierten Systemen kann aus der Form der Langperiodenreflexe auf die Textur des untersuchten Materials geschlossen werden.

In *nichtorientierten Systemen* kann nach Porod die Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung eines Zweiphasensystems durch die folgende Formel ausgedrückt werden.

$$I(h) | V * \overline{\xi^2} \int_0^{\infty} 4\phi r^2 v_0(r) * \frac{\sinh r}{hr} dr$$

I(h) Streuintensität in absoluten Einheiten

V durchstrahltes Probenvolumen

$\overline{\xi^2}$ mittleres Schwankungsquadrat der Elektronendichte

r Abstand

v_0 die auf den Wert 1 für $r = 0$ normierte Autokorrelationsfunktion des Systems

h $2\phi s$ ($s =$ Streuvektor)

Nach Porod kann das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte aus dem zweiten Moment der Kleinwinkelstreucurve, der sogenannten Invariante Q, bestimmt werden.

$$Q = \int_0^{\infty} I(h) h^2 dh = 2\phi V \overline{\xi^2}$$

Die Invariante hängt nicht von der Struktur der Probe ab. Sie bleibt bei Strukturänderungen konstant, solange sich das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte nicht ändert.

Die Korrelationsfunktion des Systems wird durch die inverse Fourier-Transformation aus der Streukurve erhalten.

$$\nu_0(r) = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} I(h) h^2 \frac{\sinh hr}{hr} dh$$

Die Wahrscheinlichkeit im Abstand r von einem willkürlich herausgegriffenen Punkt die gleiche Phase anzutreffen wie am Punkt selbst, ist für sehr große Abstände ident mit dem Volumanteil der betreffenden Phase, für sehr kleine Abstände geht sie gegen eins.

Die Korrelationsfunktion ist ein Maß für die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit über den statistischen Durchschnitt bei sehr kleinen bis mittleren Abständen. Die Breite der Korrelationsfunktion ist ein Maß für die Ausdehnung der Inhomogenitäten.

In dem Bereich, in dem $\nu_0(r)$ von null verschieden ist, bestehen zwischen den von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Wellen im statistischen Mittel noch feste Phasenbeziehungen, außerhalb dieses Kohärenzbereichs nicht mehr.

In realen Systemen können Abweichungen vom Porodschen Gesetz auftreten. Zu solchen kommt es durch

- ⚡ Elektronendichtefluktuationen innerhalb der Phase
- ⚡ keine scharfe Phasengrenzfläche
- ⚡ Massen- und Oberflächenfraktalen

In einem Experiment erhaltene Streuintensität kann einen Streuuntergrund enthalten, der auf lokale Elektronendichteschwankungen innerhalb der Phasen zurückzuführen ist. In erster Näherung kann dieser Untergrund als konstant angenommen werden. Das Porodsche Gesetz lautet dann

$$I(h) \sim \frac{K}{h^4} 2 B \quad h \downarrow \leftarrow$$

$$h^4 * I(h) \sim K 2 B * h^4$$

K Auslaufkonstante

B konstanter Untergrund

Wenn es keine scharfe Phasengrenzfläche gibt, gilt für den Auslauf der Streukurve

$$I(h) \sim \frac{K}{h^4} \left(14 \frac{E^2 h^2}{12} \right)$$

E Dicke der Übergangszone

Das Streuverhalten lamellarer Systeme ist zum einen wie das von Blättchen, es können diese Systeme aber auch periodische Elektronendichteschwankungen in Richtung der Lamellennormalen aufweisen. Das äußert sich im Auftreten von Kleinwinkelreflexen (Langperiodenreflexen). Das ideale Lamellenmodell geht von der Annahme aus, dass sich Stapel lateral unendlich ausgedehnter, paralleler Lamellen (zumeist kristallin) bilden, die durch ebenfalls unendlich ausgedehnte und parallele Zwischenlagen (amorph) getrennt sind. Lamellen und Zwischenräume bilden Pakete. Die Dicke der Lamellen sowie der Zwischenlagen darf statistisch schwanken. Die Größe der Stapel in Richtung der Lamellennormalen wird als unendlich angenommen.

Die Streufunktion des Pakets spiegelt die (quasi-) periodische Anordnung von Lamellen und Zwischenräumen wider. D.h., dass sich der Streufunktion einer einzelnen Lamelle bzw. eines einzelnen Zwischenraums die Streufunktion eines eindimensionalen Gitters überlagert.

Da im idealen Lamellenmodell die Elektronendichteverteilung nur entlang der Lamellennormalen schwankt, ist es zweckmäßig, nur die dieser Schwankung entsprechende lineare Streufunktion $I_1(h)$ bzw. die mit dieser über eine Fourier-Transformation verknüpfte eindimensionale Korrelationsfunktion $v_1(x)$ zu untersuchen. Die lineare Streufunktion enthält Informationen über die Dicke der Lamellen („Dickenfaktor“) und die periodische Anordnung der Lamellen und Zwischenräume („Interferenzfunktion“).

Die folgenden Modellannahmen gelten für die Verteilung der Gitterperiode und / oder der Dicken von Lamellen und Zwischenräumen.

☞ *Einfachstes Modell*

In diesem Modell sind alle Lamellen identisch und die Gitterperiode schwankt um einen Mittelwert. Die Abstände zu den nächsten Nachbarn, d. h. die Dicken der Zwischenräume, sind durch die Differenz zwischen der schwankenden Gitterperiode und der konstanten Lamellendicke bestimmt.

☞ *Gittermodell*

Dieses Modell hat zwei unabhängige Verteilungsfunktionen für die Dicke der Lamellen und die Gitterperiode. Die Dicke der Zwischenräume ist durch die Differenz zwischen der schwankenden Gitterperiode und der schwankenden Lamellendicke bestimmt.

☞ *Stapelmodell*

Dieses Modell hat zwei unabhängige Verteilungsfunktionen für die Dicke der Lamellen und die Dicke der Zwischenräume. Die Gitterperiode wird durch die Summe aus der schwankenden Dicke der Lamellen und der schwankenden Dicke der Zwischenräume bestimmt.

☞ *Modifiziertes Stapelmodell*

In diesem Modell wird berücksichtigt, dass das Lamellenpaket sich nicht im Vakuum, sondern in einer Umgebung mittlerer Elektronendichte befindet.

Dickenverteilungsfunktionen der Lamellen bzw. der Zwischenräume können symmetrisch oder asymmetrisch sein. Im ersten Fall werden sie durch eine Gaußkurve, im zweiten Fall durch eine Exponentialfunktion oder Reinhold-Verteilung dargestellt.

Reale Polymere können vom idealen Lamellenmodell abweichen. Gründe dafür sind

☞ eine fehlende laterale Ausdehnung der Lamellen

☞ eine fehlende Stapelhöhe

☞ Störungen der Gitterperiodizität, einschließlich Uneinheitlichkeit der Lamellen- und Zwischenraumdicken

Nach dem Ansatz von Vonk wird die Korrelationsfunktion und nicht die Streufunktion durch das Modell simuliert. Dieser Ansatz sieht auch die Möglichkeit vor, Abweichungen vom idealen Modell durch endliche Lamellen, endliche Stapelgröße, Verzerrungen, unscharfe Elektronendichteübergänge zwischen den Phasen etc. zu simulieren.

In einem *orientierten System* unterscheidet man zwei Arten von Streuung. Diffuse Streuung bei orientierten Teilchensystemen und bei dichten Systemen und diskrete Streuung, vor allem Langperiodenreflexe, bei lamellaren semikristallinen Systemen.

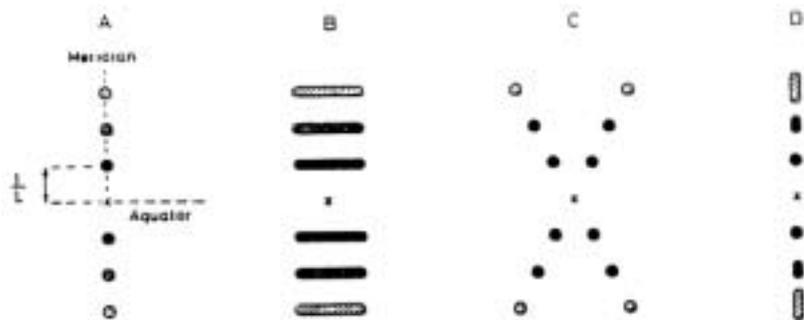


Abbildung 33: Röntgenkleinwinkelstreuung von orientierten Polymeren (schematisch); L Langperiode, Richtung des Primärstrahls senkrecht zur Abbildungsebene: A) Ideales Lamellengitter mit großer seitlicher Ausdehnung der Lamellen, B) Fibrilläres Lamellengitter, C) Schräg zur Vorzugsrichtung orientierte Lamellen, D) Parakristallines Lamellengitter

Die Kleinwinkelstreuung orientierter Polymere ist anisotrop. Eine eindimensionale Registrierung der Streuintensität ist zur Charakterisierung des Streuverhaltens nicht ausreichend, zweidimensionale Registrierung ist erforderlich. Im Falle uniaxialer Orientierung, wie z. B. bei Fasern, genügt eine Aufnahme, wobei die Symmetrieachse senkrecht zur Richtung des Primärstrahls ausgerichtet wird. Bei mehrachsigen Orientierungen sind Aufnahmen in mehrere Richtungen notwendig. Das Streudiagramm einer orientierten Probe ist ein reziprokes Abbild der Form und Anordnung der Inhomogenitäten. Eine besondere Informationsquelle stellen die Kleinwinkelreflexe dar, die bei Proben mit fibrillarer oder lamellarer Struktur in meridionaler Richtung auftreten. Die Breite der Reflexe ist abhängig von der Zahl der Netzebenen und den Gitterstörungen. Störungen erster Art bewirken eine Abnahme der Intensität, es kommt zu keiner Verbreiterung der Reflexe. Störungen zweiter Art bewirken eine Verbreiterung der Reflexe.

Für die Simulation von 2D-Diagrammen für partiell orientierte Systeme gibt es zwei verschiedene Ansätze. Der ältere Ansatz beruht auf der Annahme eines linearen parakristallinen Gitters, das aus N endlichen Lamellen aufgebaut ist, welche gegenüber der

Gitterrichtung um einen bestimmten Winkel geneigt sind. Die Gitterrichtung eines individuellen Lamellenstapels ist gegen die Faserachse um einen anderen Winkel geneigt. Die Lamellen werden zylindrisch angenommen. Das Dichteprofil entlang der Gitterrichtung ist entweder scharf oder es enthält Übergangszonen zwischen den Lamellen und den Zwischenräumen. Im jüngeren Ansatz ist die kleinste streuende Einheit ein Cluster. Die Orientierung des Clusters ist um die Strukturnormalen, welche um die Faserachse verteilt sind, rotationssymmetrisch.

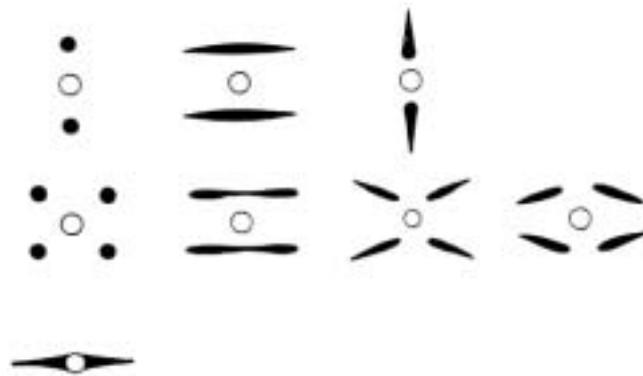


Abbildung 34: Schematische Darstellung von verschiedenen Kleinwinkel-Fasermustern. Die Faserrichtung ist vertikal, der Kreis in der Mitte jedes Musters repräsentiert den Schatten des Strahlengitters. Erste Reihe: 2-Punkt Muster, zweite Reihe: 4-Punkt Muster, dritte Reihe: äquatorialer Streifen

3.6.1.2.3 Röntgenweitwinkel-Messungen

Durch Röntgenweitwinkel-Untersuchungen kann die supramolekulare Struktur der Zellulose bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden der Orientierungsgrad und die Kristallinität ermittelt.

Orientierungsgrad

Bei der Aggregation von faserbildenden Makromolekülen zu Kristallen ist die Ausrichtung dieser morphologischen Einheiten entlang der Faserachsen von großer Bedeutung. In natürlichen Zellulosefasern wird die Lage der gebildeten Elementarfibrillen in den verschiedenen Zellwandschichten durch die Matrix und den Wachstumsmechanismus erklärt. Im Falle von künstlich hergestellten Fasern wird die Ausrichtung von fibrillaren Elementen

entlang der Faserachse durch Dehnung im plastischen oder gelartigen Zustand erreicht. Der Grad der Ausrichtung oder die „Orientierung“ beeinflusst die Gleichförmigkeit der Verteilung einer Beanspruchung, folglich werden die Dehnung und auch andere mechanische Eigenschaften der Faser, wie ihre Stärke, Flexibilität, und Elastizität, beeinträchtigt. Je höher der Orientierungsgrad der fibrillaren Elemente ist, um so höher ist die Packungsdichte und um so geringer ist die Zugänglichkeit der Fasern für Reaktanten. Dadurch wird die Reaktivität der Fasern beeinflusst.

Der Orientierungsgrad kann mit Hilfe von Weitwinkel-Messungen bestimmt werden. Diese Röntgenuntersuchungen basieren auf der Beugung an Bündeln gut ausgerichteter Fasern. Wenn die Orientierung der Kristalle um eine gegebene Achse willkürlich ist, dann erscheint die Weitwinkel-Röntgenbeugung in Form von kontinuierlichen Kreisen. Wenn die fibrillaren Kristallfaserstrahlen entlang der Faserlängsachse orientiert sind, erscheinen die Reflexionen als Bögen. Diese Bögen sind um so schmaler je besser der Orientierungsgrad ist.

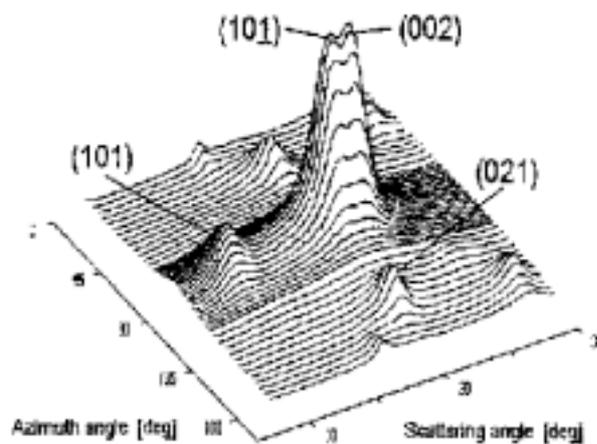


Abb. 35: 2D azimutale Intensitätsverteilung einer Zellulosefaser

Die Intensitätsverteilung entlang dieser Bögen weist auf die Orientierung in den Faserproben hin. Die Auswertung der Röntgenweitwinkel-Untersuchungen erfolgt nach Hermans. Nach dieser Methode kann das Gewichtsmittel des quadratischen Sinus des Winkels η , um welchen die Molekülketten von der Faserachse abweichen, aus den Reflexen 101 und $10\bar{1}$ berechnet werden. Aus diesen Werten des Winkels η kann mit Hilfe der folgenden Formel der Orientierungsgrad berechnet werden. (5)

$$f_r = \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \eta}$$

f_r Orientierungsgrad

$\overline{\sin^2 \eta}$ Gewichtsmittel des quadratischen Sinus des Winkels η

Kristallinität

Zellulosemoleküle haben die Tendenz zu aggregieren und einen parakristallinen Zustand auszubilden. Die ersten Hinweise für dieses wichtige Charakteristikum wurden in den frühen 30er Jahren des 20. Jahrhunderts durch Beobachtung der Röntgenstreuung von Zellulosefasern festgestellt. Die Kristallisationsfähigkeit von polymeren Materialien wird durch deren chemische Zusammensetzung und Konformation bestimmt. Dazu werden die Regelmäßigkeit der Molekülstruktur, die molekulare Flexibilität und die Gegenwart von aktiven Gruppen, welche sekundäre Bindungen wie Wasserstoffbindungen von Molekül zu Molekül bilden, gezählt. Im Falle von natürlicher Zellulose sind die bestimmenden Faktoren für die Entwicklung des Typs und des Grades der Kristallinität die natürlichen Bedingungen, die den Lauf der Biosynthese beeinflussen. Bei man-made Zellulosefasern sind es die faserbildenden Bedingungen.

Die ersten Versuche zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades aus Weitwinkel-Beugungsmustern wurden von Karagin und Michailow und Mark durchgeführt. Ihre Arbeiten basierten auf den Forschungen von Goppel, Hermans und Weidinger. (5)

Für die Bestimmung der Kristallinität gibt es drei verschiedene Ansätze.

⚡ *Ansatz von Hermans und Weidinger:* Auf der Basis der Theorie der Zweiphasen-Struktur (Fransen/Mizellen) und der Annahme der Proportionalität der Intensität oder Amplitude der Streuung der amorphen und kristallinen Phasen haben sie die Kristallinitäten aus den Beugungsmustern sehr unterschiedlicher Zellulosefasern abgeleitet. In diesem Ansatz wird angenommen, dass die Intensität der kristallinen Phase proportional der Kristallinität X_c ist und die Intensität der amorphen Phase proportional der Kristallinität $X_a = (1 - X_c)$ ist.

⚡ *Ansatz von Ruland, später von Vonk modifiziert:* Die Methode von Ruland und Vonk ist eine theoretisch-mathematische. Sie basiert auf dem Zweiphasen-Konzept

(kristallin/amorph) der Struktur und versucht eine absolute, quantitative Messung der kristallinen Gewichtsfraktion zu erreichen. Es wird das zweite Moment der Streukurve ausgewertet, wobei die Gitterstörungen berücksichtigt werden müssen.

☞ *Methode von Wakelin, Virgin und Crystal:* Durch den Vergleich der Streukurve einer Probe mit unbekannter Kristallinität mit den Streukurven von kristallinen und amorphen Standards lassen sich Kristallinitätsindices herleiten.

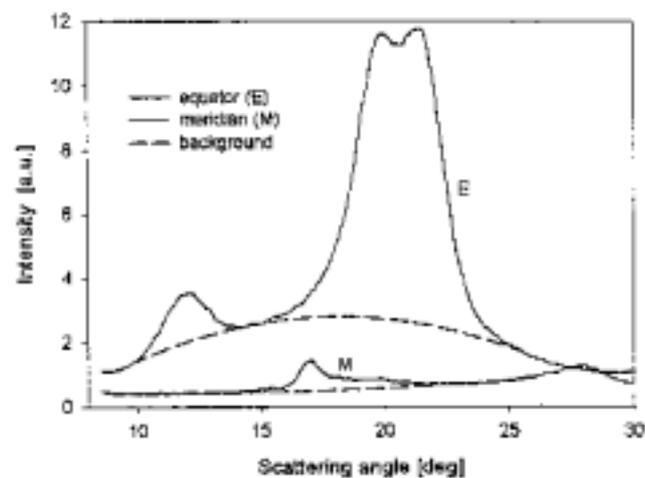


Abb. 36: Intensität der Äquatorstreukurve und der Streukurve am Meridian, jeweils mit Untergrund

In dieser Arbeit wird der Kristallinitätsgrad nach Hermans und Weidinger aus dem Verhältnis der Gesamtstreukurve zur amorphen Streukurve bestimmt.

$$\frac{| \text{Gesamtstreukurve} | - | \text{amorphe Streukurve} |}{| \text{Gesamtstreukurve} |}$$

3.6.1.3 Ermittlung der Wasserdampfadsorption

Die Adsorption von Wasserdampf an Fasern wird entsprechend DIN 54 351 bestimmt. Dazu werden Zellulosefasern 24 Stunden einer Standardatmosphäre von $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $65 \pm 2\%$ relativer Feuchte gemäß DIN 53 802 ausgesetzt. Die Wasserdampfadsorption wird als Massenprozent des absolut trockenen Materials (4 Stunden, 105°C) berechnet. (28), (29)

$$T_m = \frac{m_{tr}}{m_f} * 100\%$$

T_m	Trockengehalt
m_{tr}	Trockengewicht
m_f	Feuchtgewicht

3.6.1.4 Bestimmung des Wasserretentionsvermögens

Das Wasserretentionsvermögen von Zellulosefasern wird nach DIN 53 814 bestimmt. Diese Methode basiert auf der Bestimmung der Wassermenge, die die Faser absorbiert und unter streng kontrollierten Bedingungen festhalten kann. Das Wasserrückhaltevermögen ist das Verhältnis des Gewichts der Wassermenge, die nach zweistündigem Benetzen und 20-minütigem Zentrifugieren in und zwischen den Fasern zurückbehalten werden kann und dem Gewicht der absolut trockenen Probe (4 Stunden, 105°C). (30)

$$W_t = \frac{m_w}{m_{tr}} = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}}$$

W_t	Wasserretentionsvermögen
m_w	Gewicht der von der Faser aufgenommenen Wassermenge
m_{tr}	Gewicht der getrockneten Faser
m_f	Gewicht der feuchten Faser

3.6.1.5 Ermittlung des Quellvermögens und des Faserdurchmessers

Das Quellvermögen der Zellulosefasern wird aus den Messungen des Faserdurchmessers bestimmt. Die Fasern werden in Wasser, Glycerin, 6%iger und 18%iger Natronlauge gequollen. Der Durchmesser der Fasern wurde mit einem Mikroskop Axiotech 25 HD mittels Bildanalysensystem und der Software Kontron KS 300 bestimmt. (48)

3.6.1.6 Bestimmung der Jodadsorption

Diese Methode geht auf Schwertassek (30) zurück, der versucht hat, einen Zusammenhang zwischen der Jodadsorptionszahl und dem kristallinen Anteil von Zellulose zu finden. Er hat dazu absolut kristalline und vollständig amorphe Proben untersucht. Später ist die Jodadsorptionszahl lediglich als Maß für die Zugänglichkeit von Fasern aufgefasst worden.

Die Löslichkeit von Jod in Wasser ist sehr gering, für 25°C liegt sie bei 0.34 Massenanteilen Jod in 100 Teilen Wasser. Eine Zugabe von Jodidionen erhöht die Löslichkeit um das 25fache. Dabei bilden sich Polyjodidkomplexe aus.

Die Bildung von Trijodidanionen beruht auf der Addition eines Jodidions an ein Jodmolekül. Das Halogen fungiert dabei als Lewis-Säure und ist in der Lage, zu einem Elektronendonator, einer Lewis-Base, eine schwache Bindung auszubilden. Ammonium- und Alkalitrijodid fallen in wässriger Lösung nicht aus.

Die klassischen Valenzkonzepte versagen bei der Beschreibung der Bindungsstrukturen in derartigen Polyhalogenid-Verbindungen, da die Existenz symmetrischer und unsymmetrischer Trijodidionen mit der elektrostatischen Wechselwirkung nicht erklärbar ist. Es gibt zwei Alternativen: die Valenzbindungstheorie und eine quantenmechanische Erklärung mittels 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen. (31)

Nelson (35) hat die Einflussgrößen, die sich auf die Jodadsorption auswirken, ermittelt. Dies sind

- ☞ eingewogene Zellulosemenge
- ☞ Konzentration
- ☞ Temperatur
- ☞ Durchmischung
- ☞ Verweilzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung

Die Bindung des Jods an die Zellulose erfolgt über Adsorptionskräfte und Einschlussverbindungen. Die Jodeinlagerung erfolgt nicht flächendeckend. Es wird davon ausgegangen, dass sowohl molekulares Jod als auch Trijodid vorliegen, letzteres wird bevorzugt adsorbiert. Dabei bilden sich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen der Zellulose und der negativen Ladung am Trijodid aus. Als weiterer Beweis für die Adsorption des Trijodids kann die Farbe der jodierten Fasern herangezogen werden. Die braun-schwarze Färbung zeigt die

Aufnahme des Trijodids an. Nach Cramer (30) handelt es sich dabei um Einschlussverbindungen in größeren Hohlräumen, die nicht kettenförmig existieren.

Schwertassek hat festgestellt, dass amorphe Zellulose in der Lage ist, blaue Jodaddukte zu bilden, wenn sie bei höherer Temperatur und im gequollenen Zustand in die kristalline Form übergehen kann. So können sich zwischen den Kristalliteinheiten langgestreckte Kanäle zur Aufnahme der Jodketten bilden.

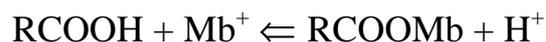
Die Aufnahme des Jods erfolgt zuerst in den amorphen Bereichen. Bei einer Aufnahme von mehr als 12% Jod, bezogen auf die Fasermasse, kann es unter drastischen Adsorptionsbedingungen zu Gitterspaltungen kommen. Das Jod dringt dann auch in die kristallinen Bereiche ein. (31)

3.6.1.7 Bestimmung der Menge an Carboxylgruppen

In den verschiedensten Prozessen während der Faserherstellung können Carboxylgruppen durch Bindung von polyvalenten Kationen stören und Carbonylfunktionen können, vor allem in alkalischen Medien, eine Kettendegradierung verursachen.

Der Gehalt an Carboxylgruppen kann entweder durch eine spezielle Titration nach Umwandlung der Carboxylatfunktionen in freie COOH-Gruppen oder über die Bindung passender Kationen, und das anschließende Bestimmen der gebundenen Menge oder der Abnahme der Konzentration in der Umgebungslösung, bestimmt werden. Diese beiden Prinzipien können in heterogenen Systemen, z. B. in einer wässrigen Suspension von Zellulosefasern, durchgeführt werden.

Für eine schnelle und zuverlässige Bestimmung der Carboxylgruppen wird meist die sogenannte „Methylenblau-Methode“ verwendet. Diese Methode basiert auf der Bindung von Methylenblaukationen (Mb^+) an den COOH-Funktionen der Faser. Diese Absorption resultiert aus einer Austauschreaktion von Kationen.



Die Menge an gebundenem Farbstoff ist von der Konzentration an Farbstoff, Wasserstoffionen und anderen Kationen, die durch ähnliche Gleichgewichtsreaktionen gebunden werden, in der Lösung abhängig.

Die vollständige Reaktion von Metylenblau mit den Carboxylgruppen tritt bei einem pH-Wert um 8 auf, und die Adsorption wird mit steigendem pH-Wert immer geringer. Natrium- und Kaliumionen verringern die Adsorption des Farbstoffs, der Effekt kann aber verringert werden, wenn die Konzentration dieser Ionen im Vergleich zu der der Metylenblauionen hoch ist. Hydroxylgruppen können etwas Farbstoff adsorbieren, so dass die Farbstoffkonzentration im Gleichgewicht relativ gering ist. Aus diesem Grund wird die Adsorption vermieden. Die Konzentration an Farbstoff sollte aber hoch genug sein, um eine vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen zu sichern. (42), (43)

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Carboxylgruppen in der Faser, die in dieser Arbeit verwendet worden ist, ist in Anlehnung an die Methode von Sobue und Okubo entwickelt worden. Dabei wird die Austauschkapazität nach Zugabe einer verdünnten Calciumacetatlösung zur Faser durch Titration mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bestimmt. (44)

3.6.2 Methoden zur Charakterisierung von Fasergrenzflächen und ihre Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase

3.6.2.1 Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektro Kinetik Analyser EKA

Die Anreicherung von Ladungsträgern an der Phasengrenze fest/flüssig, d. h. die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, beruht auf

- der Adsorption von Ionen oder Polyelektrolyten am Festkörper,
- der Dissoziation entsprechender Molekülgruppen an der Festkörperoberfläche und
- dem Herauslösen von Ionen aus dem Gitter spezieller anorganischer Festkörper.

Der Ablauf dieser Vorgänge hängt von der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Struktur des Festkörpers sowie der Zusammensetzung der umgebenden Flüssigkeit ab. Daher wird der Aufbau der Doppelschicht und damit auch die Höhe und das Vorzeichen des Zetapotentials durch diese Festkörper- bzw. Flüssigkeitsparameter bestimmt.

Die Höhe und das Vorzeichen des Zetapotentials liefert Aussagen über

- ☞ die chemische und physikalische Struktur von Festkörperoberflächen
- ☞ die Zusammensetzung der Messlösung
- ☞ die Wechselwirkung zwischen den Festkörperoberflächen und den Bestandteilen der Lösungen

Bei der Strömung einer Flüssigkeit durch ein Kapillarsystem entsteht ein Strömungspotential bzw. ein Strömungsstrom, dessen Zusammenhang mit dem Zetapotential der Kapillaren quantitativ durch die beiden folgenden Gleichungen gegeben ist.

$$\xi = \frac{U_p \cdot \xi \cdot L}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot Q \cdot R \cdot \Delta P}$$

$$\xi = \frac{I_p \cdot \xi \cdot L}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot Q \cdot \Delta P}$$

- ξ Zetapotential
- U_p Strömungspotential
- I_p Strömungsstrom
- ξ dynamische Viskosität der Flüssigkeit
- L, Q Länge und Querschnitt der Kapillaren
- ε relative Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit
- ϵ_0 Influenzkonstante
- R elektrischer Widerstand
- ΔP Druckdifferenz zwischen Einström- und Ausströmseite des Kapillarsystems

Die Druckdifferenz zwischen Einström- und Ausströmseite des Kapillarsystems wird durch eine Pumpe erzeugt. Die Erfassung der elektrischen Größen U_p und I_p erfolgt mittels Silber/Silberchlorid-Elektroden. Für Messungen des Strömungsstroms muss die Elektrolytlösung genügend Ionen enthalten, damit sich eine messbare Leitfähigkeit ergibt. Vorzugsweise wird eine Kaliumchlorid-Lösung eingesetzt.

Im festgelegten Messbereich wird der lineare Zusammenhang zwischen $U_p/\div P$ bzw. $I_p/\div P$ durch Detektion von Differenzdruck und Spannung U_p bzw. Strom I_p während des Durchfahrens einer Druckrampe ermittelt. Der Quotient $U_p/\div P$ bzw. $I_p/\div P$ ist die Steigung der im Experiment ermittelten Geraden.

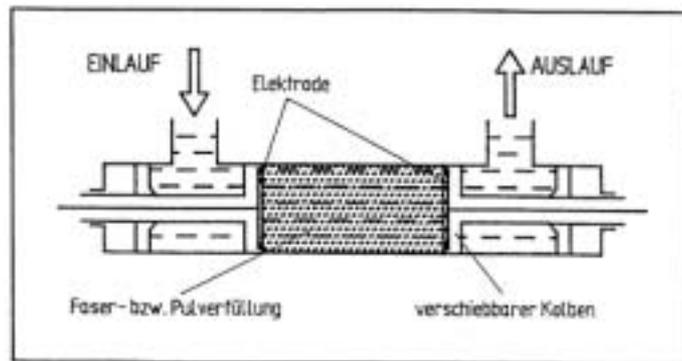


Abbildung 37: Messzelle für Fasern

Diese Faser-Messzelle erlaubt die Herstellung eines Kapillarbündels aus Fasern sowie Messungen an bereits vorgefertigten Kapillarbündeln wie textilen Flächengebilden. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen zwei verschiebbaren, mit feinen Bohrungen versehenen Elektroden. Durch unterschiedliche Elektrodenabstände kann die Packungsdichte des Probenmaterials variiert werden.

Die Bestimmung des Zetapotentials erfolgt am einfachsten durch die Messung des Strömungspotentials und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Messlösung in Anlehnung an Arbeiten von Fairbrother und Mastin. (153) Danach ergibt sich der Quotient L/Q des mit einer Elektrolytlösung gefüllten Kapillarbündels zu

$$L/Q = \kappa \cdot R$$

- L, Q Länge, Querschnitt der Kapillaren
- κ spezifische elektrische Leitfähigkeit
- R elektrischer Widerstand

Bei Elektrolytkonzentrationen über 10^{-3}M kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Messlösung außerhalb des Diaphragmas, κ_B , verwendet werden. Diese Näherung ist für jene Proben zulässig, welche keine oder geringe Oberflächenleitfähigkeit zeigen. (154)

$$\rho = \frac{U_p \cdot \xi \cdot \kappa_B}{C \cdot C_0 \cdot P}$$

Das Strömungspotential kann als Funktion

- des pH-Wertes,
- der Ionenstärke oder
- der Tensidkonzentration

in der Elektrolytphase gemessen werden.

3.6.2.2 Ermittlung der Ladung mittels Particle Charge Detector PCD

Der Methode der Streaming Current Titration liegt das Prinzip der Messung des Strömungspotentials zugrunde. Mechanische Kräfte – Scherkräfte – werden auf das Messmedium übertragen und sorgen dafür, dass es an der Scherfläche zu einer Trennung zwischen Sternregion und Gegenionenschicht kommt, wodurch ein Potential zwischen zwei Elektroden messbar wird.

Die Probe wird in die PCD-03 Kunststoff-Messzelle mit eingepasstem Verdrängungskolben eingebracht. Auf Grund der Van der Waalsschen Kräfte werden höhermolekulare, dissoziierte Moleküle und Teilchen an der Kunststoffoberfläche adsorbiert. Die kleinen Gegenionen bleiben dagegen relativ frei beweglich. Der dünne sich in der Messzelle befindliche Probenfilm wird zwischen einem mit ca. 4Hz oszillierenden Kolben und der Zylinderwand beschleunigt. Die exakte Spaltbreite zur Kunststoffgefäßwand definiert stabile Strömungsverhältnisse. An den beiden im Zylinder integrierten Goldelektroden ist eine Wechselspannung zu messen. Diese Spannung, die in der Größenordnung von wenigen Millivolt liegt, wird gerichtet, verstärkt und als Strömungspotential angezeigt. Aus der Polarität des Signals kann das Vorzeichen des Strömungspotentials bestimmt werden. Die detektierte Potentialhöhe stellt keinen Absolutwert dar und wird von vielen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören

- ☞ die Ionenstärke der Dispersion (elektrische Leitfähigkeit),
- ☞ das Adsorptionsvermögen der Teilchen an der Zellwand (keine Adsorption bei $M_w < 300$),
- ☞ die Viskosität der Probe,
- ☞ das Molekulargewicht bzw. die Teilchengröße der Probe und
- ☞ die Temperatur.

Aus diesem Grund erhält man durch die Messung des Strömungspotentials nur Aussagen über das Vorzeichen der Ladung, nicht aber über die Ladungsmenge. Um die Ladungsmenge in der Probenvorlage zu ermitteln, wird eine Polyelektrolyttitration durchgeführt, bei der das Strömungspotential zur Detektion des Endpunktes herangezogen wird.

Zur Probenvorlage wird ein entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt (Titrationsmittel) gegeben, von dem die Ladungsdichte bekannt ist. Die Ladungen des Titrationsmittels neutralisieren die vorhandenen Ladungen in der Probe. Ist der Ladungsneutralpunkt – der isoelektrische Punkt – erreicht, wird die Titration beendet. Der Verbrauch des Titrationsmittels in Milliliter stellt den eigentlichen Messwert dar, mit dem die Berechnung der Ladungsmenge durchgeführt wird. Als Standard-Titrationslösungen werden 0.001n N-Cetylpyridiniumchlorid und 0.001n polyethylensulfonsaures Natrium verwendet. (153)

Zur Berechnung der spezifischen Ladungsmenge wird die folgende Formel herangezogen.

$$q \mid \frac{V_E * c * F * 10^{43}}{V_P}$$

- q Ladungsmenge
- V_E Verbrauch an Polyelektrolytlösung
- c Normalität des Polyelektrolyten
- F Faradaykonstante (96487C/mol)
- V_P Probeneinwaage

3.6.2.3 Bestimmung des Zetapotentials mittels Zeta-Plus

Die Bestimmung des Zetapotentials der gemahlene Faserproben erfolgt mit dem Gerät Zeta-Plus der Fa. Brookhaven. Als elektrokinetischer Effekt der Ermittlung des Zetapotentials dient die Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld.

Auf Grund ihrer Oberflächenladung bewegen sich Partikel in einem elektrischen Feld. Dieses Phänomen ist als Elektrophorese bekannt. Die Partikel bewegen sich mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Bei geringen Feldstärken ist die Geschwindigkeit proportional zum elektrischen Feld, wobei die Proportionalität durch die folgende Gleichung gegeben ist.

$$V_s \mid \sigma_e * E$$

V_s Geschwindigkeit

σ_e elektrophoretische Mobilität

E elektrisches Feld

Die Beziehung zwischen dem Zetapotential und der Mobilität hängt von der Wahl des theoretischen Modells ab. Es ist weder eine Standardsubstanz mit einem zertifizierten Zetapotential noch eine Methode zur Kalkulation des Zetapotentials bekannt, welche mobilitätsunabhängig bei Ausnützung elektrophoretischer Techniken ist. Deshalb ist man gezwungen, auf theoretische Modellrechnungen zurückzugreifen. Hierzu existieren zwei klassische Modelle, die in zwei klassischen Limits resultieren: die Hückel und die Smoluchowski Gleichung. Sie beziehen sich auf gegensätzliche Limits, wobei die Limits einen gemeinsamen Ursprung haben, und zwar die Größe des dimensionslosen Produktes ρa .

$$\text{Hückel-Limit: } \sigma_e \mid \frac{2 * \kappa * \zeta'}{3 * \xi} \quad \text{wenn } \rho a \ll 1$$

$$\text{Smoluchowski-Limit: } \sigma_e \mid \frac{\kappa * \zeta'}{\xi} \quad \text{wenn } \rho a \gg 1$$

σ_e	elektrophoretische Mobilität
κ	Dielektrizitätskonstante
ζ	Zetapotential
ξ	Viskosität
ρ	Abklingkonstante
a	Radius der kinetischen Einheit

Generell steht die Mobilität mit dem Zetapotential in folgender Beziehung.

$$\sigma_e \propto \frac{2 * \kappa * \zeta}{3 * \xi} f(\rho a, \zeta)$$

Die elektrophoretische Lichtstreuung dient zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität von Makromolekülen, Mizellen und kolloidalen Partikeln.

In der dynamischen Lichtstreuung wird die Größe der kinetischen Einheit, die sogenannte hydrodynamische Größe, gemessen. Bei diesen Messungen wird der Diffusionskoeffizient der kinetischen Einheit, von der in weiterer Folge der hydrodynamische Durchmesser berechnet wird, genauer gemessen. In dieser Form der Lichtstreuung, bei der der Streuvorgang ein Elastischer ist, kommt es durch die Bewegung der Teilchen zu einer Frequenzverschiebung (Doppler-Effekt). Dabei kommt es auf die Relativbewegung zwischen der Lichtquelle, den Streuteilchen und dem Detektor an. Nur die Bewegung in Richtung des Streuvektors (Winkelhalbierende zwischen Primärstrahl und Streulicht zum Detektor) führt zu einer Frequenzverschiebung. Durch Aufspaltung der Bewegung in zwei Komponenten lässt sich die Frequenzverschiebung als das innere Produkt der beiden Vektoren darstellen.

$$\Delta W \propto 2 * \phi * \Delta v$$

ΔW Frequenzverschiebung

Δv Komponente der Bewegung

Doppler-shifts, welche durch elektrophoretische Bewegungen verursacht werden, sind im Vergleich zur einfallenden Frequenz sehr klein. Mit Hilfe einer Laserlichtquelle kann man durch Überlagerung des gestreuten Lichtes mit dem einfallenden Strahl die Differenzfrequenz

messen. Die Theorie hat sich aus der Berechnung der Effekte der zufälligen oder geradlinigen Diffusion von Streuzentren aus der Autokorrelationsfunktion des gestreuten Lichtes entwickelt.

$$C(K, \vartheta) | A \exp(4i\varpi_0 \vartheta) \exp(4DK^2 \vartheta)$$

$C(K, \vartheta)$ Autokorrelationsfunktion des gestreuten Lichtes

A Konstante

ϑ Zeit

ϖ_0 Anfangsfrequenz

D Diffusionskoeffizient der Streuzentren

K Wellenvektor

Das Spektrum der Lichtstreuung wird durch eine Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion des gestreuten Lichtes erhalten. Das gestreute Licht weist eine Lorentz-Verteilung auf. Der Erfolg dieser Methode ist von der relativen Größe des Dopplershifts, der Doppleraufbreitung und der Auflösung, welche als Verhältnis dieser beiden Größen definiert ist, abhängig.

3.6.2.4 *Untersuchung der Adsorptionskinetik*

Die Kinetik von Färbungen kann anhand der Färbekurven analysiert werden. Dazu wird die Menge an adsorbiertem Farbstoff auf der Faser als Funktion der Zeit bestimmt. Wenn die Färbung lange genug durchgeführt wird, kann der Gleichgewichtszustand der Farbstoffaufnahme, bei dem kein zusätzlicher Farbstoff mehr adsorbiert wird, bestimmt werden.

Die Menge an Farbstoff an einer zellulosischen Faser nimmt mit der Konzentration und der Temperatur immer zu. Daher kann der Gleichgewichtszustand der Farbstoffaufnahme auf Zellulose durch Veränderung der Temperatur, der Anfangskonzentration des Farbstoffs im Färbebad und des pH-Wertes des Färbebades verändert werden. (96)

Die Farbstoffaufnahme wird durch die Bestimmung der Farbstoffkonzentration im Färbebad während der Färbung mittels VIS-Spektroskopie beobachtet. Die Abnahme der Farbstoffkonzentration im Färbebad ist eine Folge der Adsorption des Farbstoffs auf die

Faser. Die Beziehung zwischen der Absorption und der Konzentration wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben.

$$A = \log T = \kappa \cdot c \cdot d$$

- A Absorption
- T Transmission
- κ molarer Absorptionskoeffizient
- c Konzentration
- d optische Länge

In weiterer Folge können

β der Quotient aus der Farbstoffkonzentration an der Faser zu einer bestimmten Zeit und der Farbstoffkonzentration an der Faser im Gleichgewicht

$$F = \frac{c_t}{c_{\leftarrow}} = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_{\leftarrow}}$$

- A_0 Absorption zu Beginn des Experiments
- A_t Absorption zu einem bestimmten Zeitpunkt
- A_{\leftarrow} Absorption im Gleichgewichtszustand

β die Farbstoffkonzentration auf der Faser im Gleichgewicht

$$\beta = \frac{m_{FS}}{m_F} = \frac{(A_0 - A_{\leftarrow}) \cdot V}{\kappa \cdot d \cdot m_F}$$

- m_{FS} Masse des Farbstoffs
- m_F Masse der Faser
- V Volumen

☞ und der Badauszug

$$I \mid \frac{A_0 - A_{\leftarrow}}{A_0} * 100$$

berechnet werden.

Mit der Annahme, dass die Färbung ein Prozess ist, bei dem der Farbstoff in die Fasern, die als einheitliche Zylinder mit demselben Radius angenommen werden, diffundiert, gehorcht die Geschwindigkeit der Färbung einfachen Gesetzen. Wenn die Färbezeit kurz genug ist, kann der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der folgenden Formel bestimmt werden.

$$\frac{c_t}{c_{\leftarrow}} \mid 4 * \sqrt{\frac{D * t}{\phi * r^2}}$$

- c_t Farbstoffkonzentration an der Faser zu einer bestimmten Zeit
- c_{\leftarrow} Farbstoffkonzentration an der Faser im Gleichgewicht
- D Diffusionskoeffizient
- t Färbezeit
- r Radius der Faser

Diese Formel ist die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für die Diffusion durch eine flache Ebene und gilt daher nur für kurze Färbezeiten, also wenn der Farbstoff nur durch eine dünne Oberflächenschicht einer runden Faser wandern muss.

Wenn c_t/c_{\leftarrow} gegen die Wurzel aus der Zeit ($t^{1/2}$) aufgetragen wird, sollte für kurze Färbezeiten eine Gerade zu beobachten sein. Aus ihrer Steigung kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

$$D \mid \frac{b_d^2 * \phi * r^2}{16}$$

- b_d Steigung der Geraden

In weiterer Folge kann auch die Aktivierungsenergie des Diffusion berechnet werden. Dies ist auf zwei verschiedene Arten möglich.

Entweder wird der natürliche Logarithmus der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der erhaltenen Gerade kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. (45) Es kann aber auch der Logarithmus der Zeitpunkte, an denen die halbe Farbstoffmenge von der Faser adsorbiert worden ist, gegen die reziproke Zeit aufgetragen werden. Wiederum aus der Steigung dieser Geraden kann die Aktivierungsenergie berechnet werden.

$$E_a = k * 2.303 * R$$

- E_a Aktivierungsenergie
- k Steigung
- R Gaskonstante (8.134J/molK)

4 Experimenteller Teil

4.1 Material

4.1.1 Zellulosefasern

4.1.1.1 Viskosefaser

Es ist rohe Viskose, die nach dem klassischen Herstellungsverfahren produziert wurde, mit 1.3dtex von der Fa. Lenzing verwendet worden. Das Molekulargewicht dieser Faser liegt bei 44000g/mol und ihr Polymerisationsgrad beträgt 271.

4.1.1.2 Rainbowfasern

Es sind unterschiedlich hoch - mit Polyelektrolyt - kationisierte Rainbowfasern von der Fa. Lenzing verwendet worden.

Um diese Fasern zu erhalten, wird Viskose während des klassischen Herstellungsprozesses kationisiert. Diese Kationisierung ist permanent, kann nicht ausgewaschen werden und ist gegenüber den gängigen Reduktions- und Oxidationsmitteln, die in den verschiedensten Verarbeitungsstufen der Textilindustrie Verwendung finden, stabil. Die kationische Ladung dieser Faser ist über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilt, auf der Oberfläche ist die Kationizität nicht höher als im Inneren.

Rainbowfasern unterscheiden sich von anderen Viskosefasern nur durch ihre Färbereigenschaften. Ihre physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit, Dehnung, Wasseraufnahmefähigkeit, usw. sind im Vergleich zur Viskose ähnlich.

Tabelle 2: Kationizität der Rainbowfasern (*x* steht für eine N^+ Konzentration von 70mmol/kg Faser)

Rainbowfaser	N^+ Konzentration [mmol/kg]
Rainbow 1/30x	2.33
Rainbow 2/30x	4.67
Rainbow 5/30x	11.67
Rainbow 1/3x	23.33
Rainbow 2/3x	46.67
Rainbow 60	60.00
Rainbow 4/3x	93.33
Rainbow 120	120.00
Rainbow 2x	140.00

Die Faser Rainbow 60 ist roh ungequollen, roh gequollen, gewaschen ungequollen und gewaschen gequollen verwendet worden.

4.1.1.2.1 Waschen der Fasern

Die Faser wird mit 2g Sandoclean PC pro Liter Wasser, das mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 8 eingestellt worden ist, 30 Minuten bei 100°C gewaschen. Danach wird die Faser 90 Minuten mit Leitungswasser und anschließend kurz mit destilliertem Wasser gespült. Sandoclean PC flüssig ist ein biologisch abbaubares, APEO- und lösungsmittelfreies Netz-/Waschmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung für die Vorreinigung und das Entfernen mineralöhlhaltiger Verschmutzungen von Textilien.

4.1.1.2.2 Quellen der Fasern

Die rohe bzw. gewaschene Faser wird in 10^{-3} n KCl-Lösung für 100 Minuten gequollen und dann kurz mit destilliertem Wasser gespült.

4.1.1.2.3 Extrahieren der Fasern

Die Faser wird sechsmal je 20 Minuten mit je 100ml Isopropanol bei einem pH-Wert von 3 mittels Soxhlett-Apparatur extrahiert.

4.1.1.2.4 Mahlen der Fasern

Es ist nicht gelungen die Fasern mittels Kugelmühle der Fa. Retsch zu mahlen. Dies ist sowohl mit Keramik- als auch mit rostfreiem Stahlbecher und den entsprechenden Kugeln nicht möglich.

Das Mahlen der Fasern ist in einer Zentrifugalmühle möglich, doch übersteigt die durch die Rotation entstandene Temperatur den Schmelzpunkt der Fasern, wodurch diese z. T. braun werden. Aus diesem Grund werden die Fasern vor dem Mahlvorgang in flüssigen Stickstoff getaucht. Das Mahlen der so vorbehandelten Fasern ist nun möglich, allerdings nur in sehr kleinen Mengen.

Das Mahlen der Fasern ist mittels ULTRA-TURRAX von der Fa. Janke & Kungel KG in 10^{-3} n KCl problemlos möglich.

4.1.2 Tenside

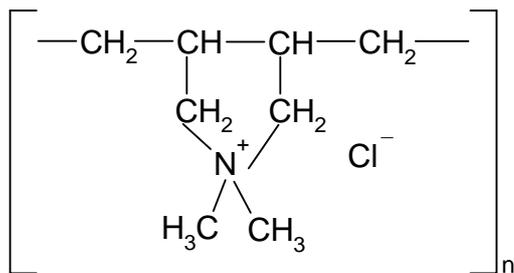
4.1.2.1 *Kationische Tenside*

Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC)

Fa. Aldrich

MG = 100 000 – 200 000g/mol (niedermolekular)

20 Gew% Lösung in 25ml Wasser

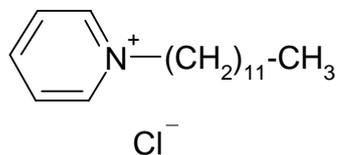


N-Dodecylpyridiniumchlorid (N-DPC)

Fa. Merck, Ø94%

MG = 283.89g/mol

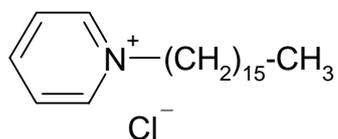
2 – 6% Wasser



N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC)

Fa. Merck

MG = 321.98g/mol

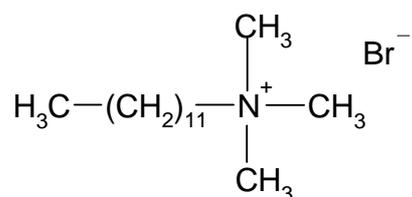


Dodecyltrimethylammoniumbromid

Fa. Fluka, > 98%

MG = 308.35g/mol

Löslichkeit: 1g/10ml Wasser klar

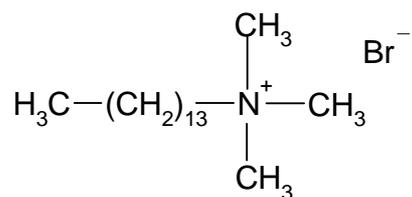


Tetradecyltrimethylammoniumbromid

Fa. Fluka, ≥ 98%

MG = 336.41g/mol

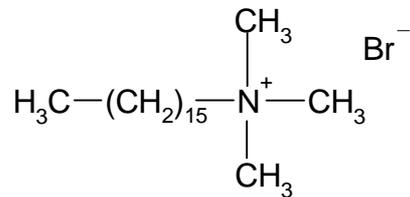
Fp ≥ 250°C



Hexadecyltrimethylammoniumbromid

Fa. Fluka, > 98%

MG = 364.46g/mol

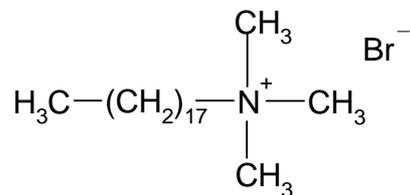


Octadecyltrimethylammoniumbromid

Fa. Fluka, > 97%

MG = 392.52g/mol

Fp \geq 250°C



4.1.2.2 Anionische Tenside

Persoftal L

von der Fa. Lenzing zur Verfügung gestellt

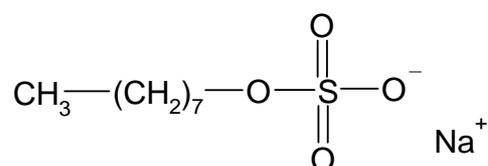
Dabei handelt es sich um eine wässrige Emulsion eines Fettsulfonats. Diese weiße Flüssigkeit hat einen Stockpunkt von 0°C, eine Siedetemperatur ab 100°C und einen Flammpunkt nicht unter 100°C. Die Dichte liegt bei 1g/cm³, die Flüssigkeit ist mit Wasser mischbar und der pH-Wert bei 100g/L Wasser liegt zwischen 9.5 und 10.5.

Na-Octylsulfat

Fa. Aldrich, 95%

MG = 232.28g/mol

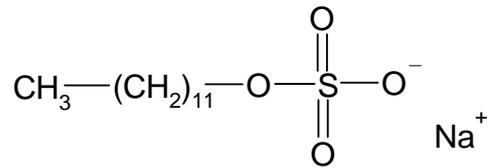
Fp = 210°C



Na-Dodecylsulfat (SDS)

Fa. Merck

MG = 288.38g/mol

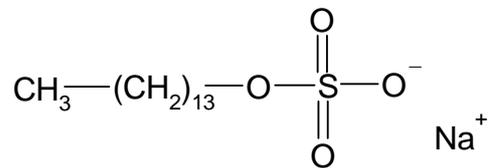


Na-Tetradecylsulfat (STDS)

Fa. Aldrich, 95%

MG = 316.44g/mol

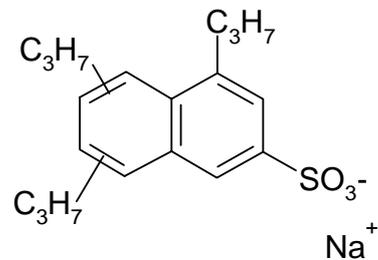
Hygroskopisch



Alkanol XC

von der Fa. DuPont zur Verfügung gestellt

MG = 356.49g/mol



Ultravon GP

von der Fa. Lenzing zur Verfügung gestellt

Dabei handelt es sich um eine polyolhaltige Zubereitung von Alkylarylethoxylaten sowie einer Aralkyl-Sulfoverbindung. Es dient als universelles Netz-, Wasch- und Dispergiermittel mit effektsteigernder Wirkung in allen Entschlichtungs- und Waschprozessen und für Abkoch- und Aufschlussprozesse.

Setamol WS

von der Fa. Lenzing zur Verfügung gestellt

Dabei handelt es sich um ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat. Dieses hellbraune geruchlose Pulver hat einen Flammpunkt über 100°C, eine Zündtemperatur über 200°C und ist staubexplosionsfähig. Die Löslichkeit in Wasser bei 20°C beträgt ca. 550g/L und der pH-Wert bei 100g/L und 23°C liegt zwischen 6.5 und 7.5.

4.1.3 Dispergiermittel

Alle drei verwendeten Dispergiermittel von der Fa. Ciba sind anionisch.

☞ CC

☞ LA 430

☞ REAX 85 A

4.1.4 Farbstoffe

4.1.4.1 Sirius Scharlach K-CF

Der Direktfarbstoff Sirius Scharlach K-CF liefert in Wasser eine klare rote Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 496nm.

Tabelle 3: Eigenschaften von Sirius Scharlach K-CF auf Rainbowfasern

Konzentration	Lichteinheit	Reibeinheit	Reibeinheit	Farbeeinheit	Wascheinheit 60°C
[%]	DIN 54044	trocken	nass		S0 105 C03
		ISO 105 X12	ISO 105 X12		CO PA PES CV
0.5	2	--	--	--	--
2	2	4.5	2	4	2 4.5 4.5 2

Tabelle 4: Eigenschaften von Sirius Scharlach K-CF auf Viskose

Konzentration	Lichtechtheit	Reibechtheit	Reibechtheit	Farbechtheit	Waschechtheit 60°C
[%]	DIN 54044	trocken	nass		S0 105 C03
		ISO 105 X12	ISO 105 X12		CO PA PES CV
1	7	4	2	4	2 4.5 4.5 1.5

4.1.4.2 Lanasyn Bordeaux RL 200

Der Wollfarbstoff Lanasyn Bordeaux RL 200 liefert in Wasser eine trübe bordeauxfärbige Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 556nm.

Tabelle 5: Eigenschaften von Lanasyn Bordeaux RL 200 auf Rainbowfasern

Konzentration	Lichtechtheit	Reibechtheit	Reibechtheit	Farbechtheit	Waschechtheit 60°C
[%]	DIN 54044	trocken	nass		S0 105 C03
		ISO 105 X12	ISO 105 X12		CO PA PES CV
0.5	5	--	--	--	--
2	6	4	2.5	3	4 1.5 4.5 4.5

4.2 Durchführung und Ergebnisse

4.2.1 Allgemeine physikalische Eigenschaften von Zellulosefasern

4.2.1.1 Molekulargewicht und Polymerisationsgrad mittels AMV

Die Herstellung des Lösemittels EWNN_{mod(NaCl)} für 1l Lösemittel erfolgte mit

81.09g Eisen(III)-chlorid * 6 H₂O

217.09g Natriumtartrat * 2 H₂O, reinst

96.00g Natriumhydroxid

1g Sorbit

In ein geschlossenes, lichtundurchlässiges Reaktionsgefäß mit Rührer, Thermometer und Pulver- bzw. Tropftrichter, das in einem Thermostatbad stand, wurde in 550ml destilliertem Wasser das Natriumtartrat unter Rühren gelöst. Das mit dem Mörser zerkleinerte Eisen(III)-chlorid wurde durch einen Pulvertrichter in die Tartratlösung gegeben, das Gefäß und der Trichter wurden mit etwas destilliertem Wasser nachgespült. Nach dem Entfernen des Pulvertrichters wurde die Öffnung mit einem Stopfen verschlossen. Bis zur vollkommenen Lösung wurde ca. 15 Minuten kräftig gerührt. Dann wurde die Lösung auf 10 bis 15°C abgekühlt, indem Eis und Eiswasser in das Kühlgefäß gegeben wurden. Die aus 96.00g Natriumhydroxid in 180ml destilliertem Wasser hergestellte abgekühlte Natronlauge wurde durch einen Tropftrichter tropfenweise bei starkem Rühren der Lösung zugeführt. Die Temperatur durfte dabei 18°C nicht überschreiten. Zuletzt wurde noch 1g Sorbit zugegeben. Die fertige Lösung wurde in einen 1L-Messkolben gefüllt und nach Angleichen auf Raumtemperatur mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und schnell gut durchgeschüttelt. Die Lösung war hellgrün gefärbt und durchsichtig klar.

Für die Herstellung der Zellulose/EWNN-Lösung wurden 0.1g der zu untersuchenden Faser für sechs Stunden bei 40°C im Trockenschrank aufbewahrt. Die getrocknete, abgewogene Faserprobe wurde in das Lösegefäß eingebracht und mit 100ml EWNN_{mod(NaCl)}-Lösung übergossen. Zuerst wurde das gefüllte Lösegefäß etwa 30 Sekunden mit der Hand geschüttelt,

anschließend wurde es in einer Schüttelmaschine ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mit dem Automatischen Mikroviskosimeter AMV-200 der Fa. Paar. Die Dimensionen der verwendeten Kapillare bzw. Kugel waren 1.6 bzw. 1.5mm.

Tabelle 6: Grenzviskositätszahl, Polymerisationsgrad und Molekulargewicht von Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Probe	GVZ [ml/g]	DP	M [g/mol]
Viskose	216.7 ± 3.2	271	44000
Rainbow 60	193.7 ± 7.0	235	38000
Rainbow 120	194.7 ± 5.6	237	38000

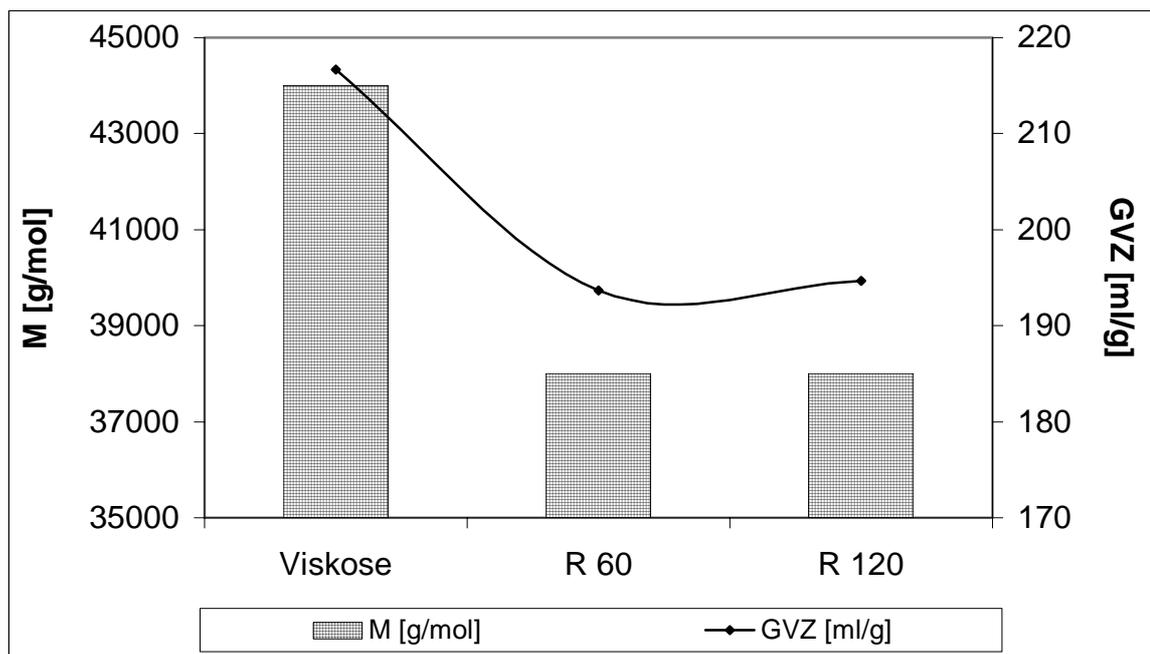


Abbildung 38: Molekulargewicht und Grenzviskositätszahl

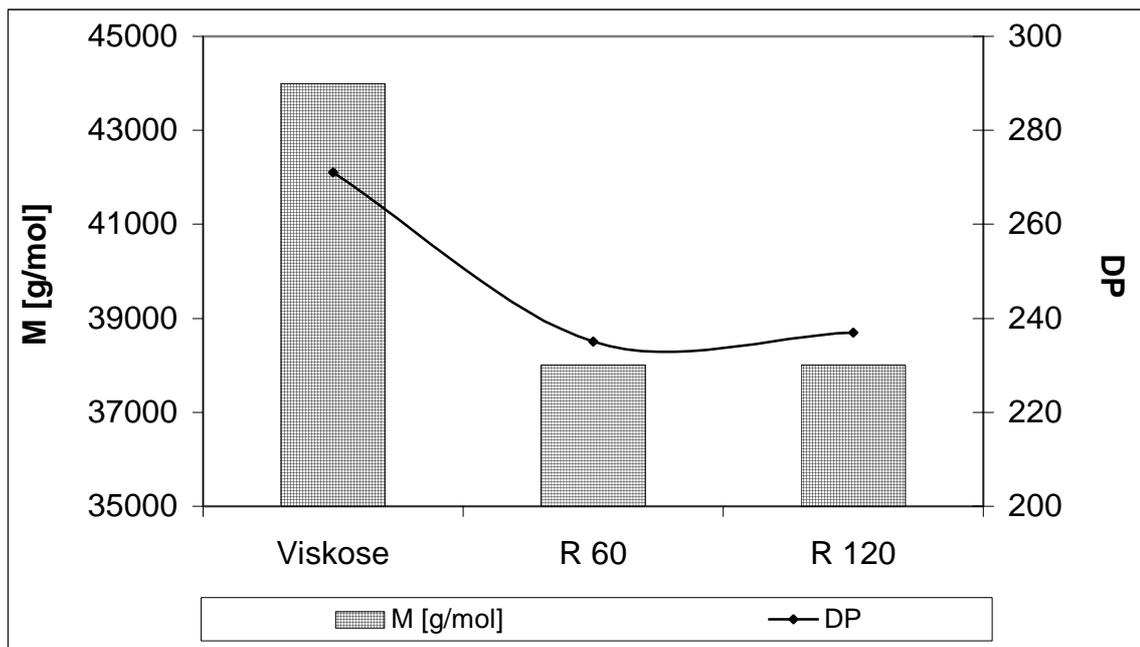


Abbildung 39: Molekulargewicht und Polymerisationsgrad

Die Grenzviskositätszahl, der Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht der kationisierten Zellulosefasern sind deutlich kleiner als von Viskose. Ein unterschiedlicher Grad an Kationizität (R 60, R 120) hat keinen signifikanten Einfluss auf diese Ergebnisse.

4.2.1.2 Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkel-Untersuchungen

4.2.1.2.1 Kleinwinkel-Messungen

Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre der Fa. Philips (Type PW 2253/11) mit einer Cu-Anode (ζ (CuK_ζ) = 1.5418\AA). Der Primärstrahl (Strichfokus) wurde in einer Kratky-Kompakt-Kleinwinkelkamera kollimiert. Die Röhre wurde mit einem Generator von der Fa. Philips (Type PW 1830/40) mit 50kV und 45mA gespeist. Mit einem Ni-Filter wurde die CuK_η Linie ausgeblendet.

Die Intensität und der Winkel der Streustrahlung wurden mit einem ortsempfindlichen Detektor (Proportionalzählrohr) (M BRAUN PSD 50M) gemessen.

Zur Kalibrierung des Detektors wurde Silberstearat ($d = 48.68\text{\AA}$) verwendet.

Der Winkelbereich, der für die Auswertung herangezogen wurde, lag, ausgedrückt in derm-Skala zwischen 0.05cm und 0.5cm (entspricht 0.13° bis 1.30°).

Die Messungen der Fasern und des leeren Probenhalters (Blindwert) in der Kratky-Kamera dauerten jeweils 14400sec.

Die Bestimmung der Absorption der Fasern erfolgte durch Mittelwert-Bildung aus 25 Einzelmessungen (je 25sec) der Fasern und des leeren Probenhalters mit Hilfe eines „Wanderspalts“ und anschließender Division des Mittelwerts der Faser durch den des leeren Probenhalters.

Tabelle 7: Absorption von roher Viskose und von unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser, Behandlung	Absorption
Viskose, roh	0.685
Rainbow 1/30x	0.560
Rainbow 2/30x	0.515
Rainbow 5/30x	0.486
Rainbow 1/3x	0.676
Rainbow 2/3x	0.671
Rainbow 60	0.716
Rainbow 4/3x	0.896
Rainbow 120	0.703
Rainbow 2x	0.375

Programme für die Auswertung der Kleinwinkel-Messungen:

oedasci: Die Daten werden in das ASCII-Format konvertiert.

subtract: Die Blindkurve wird abgezogen.

Mit Hilfe der Kleinwinkel-Messungen konnten die Langperioden der Fasern bestimmt werden. Eine Langperiode ist eine Art Netzebenenabstand, ein Maß für die Periodizität lamellarer Strukturen. Die Werte sind mit breiten Schwankungen behaftet, da nur eine eingeschränkte Fernordnung vorhanden ist (parakristallines System, die Dicke der Lamellen ist unterschiedlich).

$$L = \zeta / 2\chi = \zeta \cdot a / m^*$$

L	Langperiode
$2\chi = m^*/a$	Streuwinkel im Bogenmaß
m^*	Lage des Maximums des Langperiodenreflexes [cm]
a	Abstand zwischen Probe und Detektor (21.94cm)
ζ	0.154nm (CuK ζ -Linie)

Tabelle 8: Langperioden der rohen Viskose und der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	Langperiode [nm] Erstmessung	Langperiode [nm] Wiederholungsmessung
Viskose, roh	13.5	14.8
Rainbow 1/30x	14.2	--
Rainbow 2/30x	13.3	14.1
Rainbow 5/30x	13.7	14.5
Rainbow 1/3x	14.3	15.3
Rainbow 2/3x	13.5	--
Rainbow 60	13.8	13.9
Rainbow 4/3x	12.1	--
Rainbow 120	12.7	--
Rainbow 2x	14.2	14.4

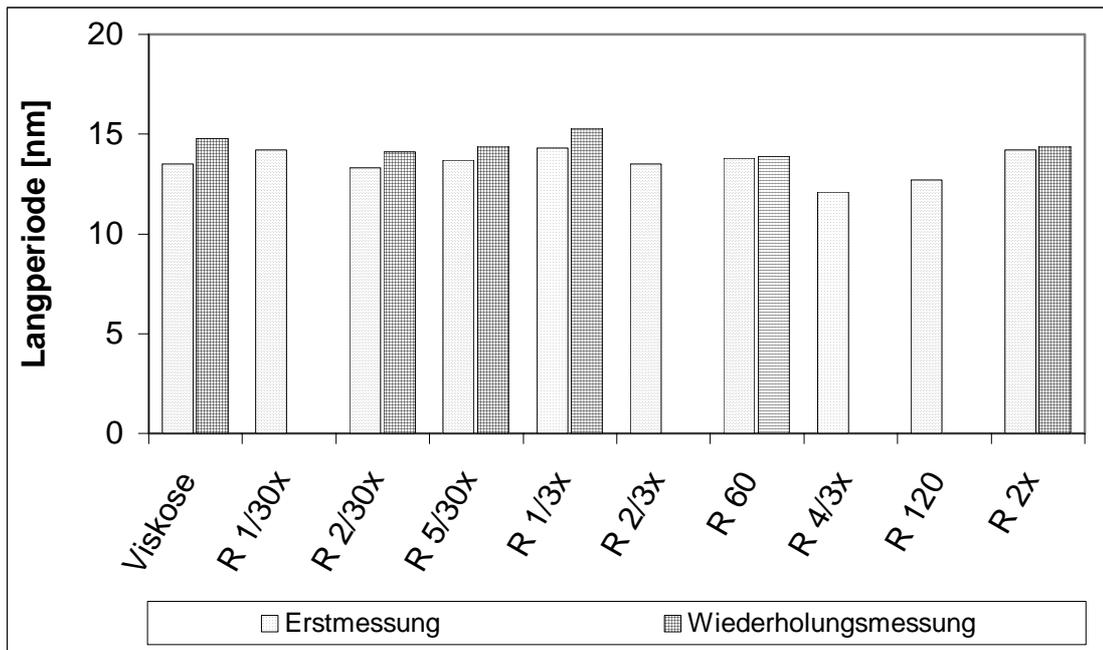


Abbildung 40: Langperioden der rohen Viskose und der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Es wurden rohe Viskose und unterschiedlich hoch kationisierte Rainbowfasern vermessen. Alle Erstmessungen weisen geringere Werte auf als die Wiederholungsmessungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Erstmessungen mit einer alten Röntgenröhre mit mangelhafter spektraler Reinheit gemessen wurden. Diese wurde dann durch eine neue ersetzt und die Fasern wurden abermals vermessen. Die Kleinwinkel-Messungen sind mit einem 2 bis 3%igen Fehler behaftet. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Viskose und den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern zu erkennen.

4.2.1.2.2 Weitwinkel-Messungen

Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre der Fa. Philips (Type PW 2253/11) mit einer Cu-Anode (ζ ($\text{CuK}\zeta$) = 1.5418\AA). Der Primärstrahl (Punktfokus) wurde in einem Pinkol-Kollimationssystem eines Zweikreisgoniometers kollimiert. Die Röhre wurde mit einem Generator von der Fa. Philips (Type PW 1830/40) mit 50kV und 45mA gespeist. Mit einem Ni-Filter wurde die $\text{CuK}\eta$ Linie ausgeblendet.

Die Intensität und der Winkel der Streustrahlung wurden mit einem ortsempfindlichen Detektor (Proportionalzählrohr) (M BRAUN PSD 50M) gemessen.

Zur Kalibrierung des Detektors wurde Polypropylen verwendet.

Bei den Messungen (1600sec) der Proben wurden die Faserbündel senkrecht zur Faserachse durch den Primärstrahl bestrahlt und der Azimutwinkel (Winkel zwischen Faserrichtung und Ausbreitungsebene der Strahlung) wurde in 5°-Schritten von -15° bis 180° variiert. Die Absorption der Faserprobe wurde durch Bestimmung der Abschwächung von gut definierten Reflexen (1200sec, Lupolen-Streukurve im Strahlengang) mit und ohne Probe ermittelt.

Tabelle 9: Absorption von roher Viskose und von unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	Absorption
Viskose, roh	0.695
Rainbow 1/30x	0.526
Rainbow 2/30x	0.451
Rainbow 5/30x	0.497
Rainbow 1/3x	0.557
Rainbow 2/3x	0.533
Rainbow 60	0.519
Rainbow 4/3x	0.707
Rainbow 120	0.542
Rainbow 2x	0.441

Programme für die Auswertung der Weitwinkel-Messungen:

- 1.) *oedasci*: Die Daten werden in das ASCII-Format konvertiert.
- 2.) *plot3d*: Dreidimensionale Darstellung der Kurvenschar.
- 3.) *psdsub2*: Die mit dem Absorptionsfaktor korrigierte Blindkurve wird abgezogen.
- 4.) *celpeak*: Die Kurven der amorphen Phase für die einzelnen Azimutwinkel werden durch Anpassen quadratischer Polynome an die Streukurven bestimmt.
- 5.) *psdfiber*: Über die Azimutwinkel von 0° bis 180° erfolgt gewichtete Mittelung der Streukurven.
- 6.) *graphix*: Aus den gemittelten Intensitäten werden die Maxima aller Streukurven bei 2χ 12° (Winkel des 101-Reflexes) und bei 2χ 20° (Winkel des $10\bar{1}$ -Reflexes) ermittelt.
- 7.) *edit *.fib*: Um jedes Maximum werden drei Winkel bestimmt.

- 8.) *psinysel*: Die Daten der Gesamtkurve und des amorphen Untergrundes werden zu einem file zusammengefasst.
- 9.) *psdmean*: Mittelung der drei Winkel und Verwendung als Maximum
- 10.) *subtract*: Die Maxima und der Untergrund werden ermittelt.
- 11.) *azimut*: Für die Berechnung der azimutalen Intensitätsverteilung des 101-Reflexes sind Beiträge des 021-Reflexes störend, die sich durch Peaks bei den Azimutwinkeln von 30° und 150° äußern. Die Abtrennung dieser störenden Beiträge erfolgt mittels Approximation durch Überlagerung einer Gauß- und Lorenzfunktion. Auf diese Weise wird eine Glättung der verrauschten Intensitätsverteilung erreicht.
- 12.) *orientat*: Gewichtung, Integration und Normierung; Berechnung des kristallinen Orientierungsgrades
- 13.) *wide*: Feinausarbeitung, wobei die Winkelabhängigkeit der Absorption berücksichtigt wird.
- 14.) *cel2peak*: Um die Streubeiträge der amorphen Phase und die inkohärente Streuung von der Gesamtintensität abzutrennen, werden Polynome 4. Ordnung als Untergrundkurven an die Streukurven angepasst.
- 15.) *integral*: Integration, Berechnung des Kristallinitätsfaktors.

Durch die Weitwinkel-Messungen konnten die Orientierung und die Kristallinität der Fasern ermittelt werden. Die Ergebnisse der Orientierung sind stark von der Faserpräparation abhängig, die der Kristallinität nur wenig.

Tabelle 10: Approximierter Orientierungsgrad von roher Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	app. Orientierungsgrad Erstmessung	app. Orientierungsgrad Wiederholungsmessung
Viskose, roh	0.5802	0.5901
Rainbow 1/30x	0.5655	--
Rainbow 2/30x	0.5606	0.7003
Rainbow 5/30x	0.5872	0.6969
Rainbow 1/3x	0.6412	0.6641
Rainbow 2/3x	0.6499	--
Rainbow 60	0.5164	0.6632
Rainbow 4/3x	0.4401	--
Rainbow 120	0.6361	--
Rainbow 2x	0.5303	0.7076

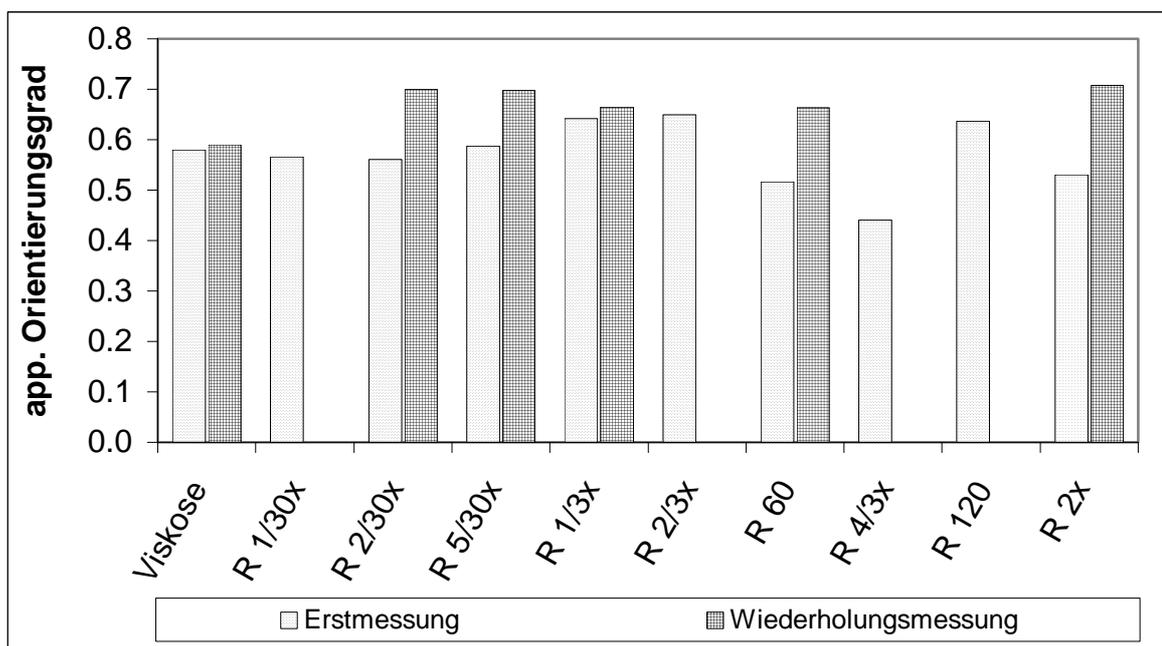


Abbildung 41: Approximierter Orientierungsgrad der rohen Viskose und unterschiedlich hoch kationisierter Rainbowfasern

Es wurden rohe Viskose und unterschiedlich hoch kationisierte Rainbowfasern vermessen. Alle Wiederholungsmessungen weisen höhere Werte auf als die Erstmessungen, da diese mit

einer neuen Röntgenröhre gemessen wurden. Die Auswertung der Erstmessungen von Rainbow 1/30x, 2/30x, 5/30x, 1/3x, 2/3x und 4/3x waren problematisch, da der Zähl draht defekt war. Die übrigen Weitwinkel-Messungen sind mit einem 2 bis 3%igen Fehler behaftet. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Viskose und den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern zu erkennen. Der approximierter Orientierungsgrad ist für rohe Viskose 0.59 und liegt bei den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern bei den Messungen mit der neuen Röntgenröhre etwas höher, zwischen 0.66 und 0.70. Die Vorzugsorientierung liegt bei allen untersuchten Fasern in Faserachsenrichtung!

Die Kristallinität wurde über das Flächenverhältnis der Phasen nach Hermanns und Weidinger bestimmt. Die Ergebnisse wurden ohne und mit Korrektur angegeben. Diese Korrektur erfolgte durch Zeichnen einer Basislinie.

Tabelle 11: Kristallinität aus der Gesamtkurve der rohen Viskose und unterschiedlich hoch kationisierter Rainbowfasern

Faser	Cr [%] ohne Korrektur		Cr [%] mit Korrektur	
	Erstmessung	Wiederholung	Erstmessung	Wiederholung
Viskose	23.56	22.97	49.89	49.27
R 2/30x	--	25.63	--	52.82
R 5/30x	--	25.60	--	52.23
R 1/3x	--	23.73	--	50.01
R 60	13.88	24.18	47.51	48.43
R 2x	14.53	22.43	48.09	45.77

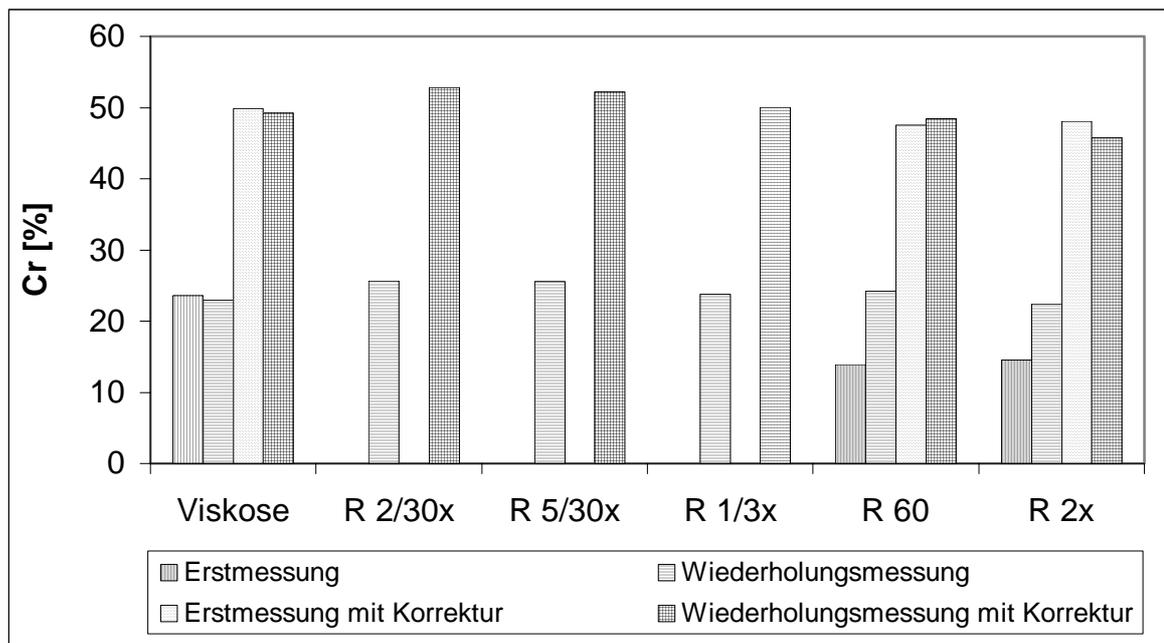


Abbildung 42: Kristallinität aus der Gesamtkurve der rohen Viskose und unterschiedlich hoch kationisierter Rainbowfasern

Die Kristallinität wurde aus den selben Messungen wie der approximierte Orientierungsgrad berechnet. Die Wiederholungsmessungen weisen – mit Ausnahme der Faser R 2x mit Korrektur - höhere Werte auf als die Erstmessungen, da diese mit einer neuen Röntgenröhre gemessen wurden. Die Messungen sind mit einem 2 bis 3%igen Fehler behaftet. Die Ergebnisse nach Korrektur sind etwa doppelt so hoch wie jene ohne Korrektur. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Viskose und den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern zu erkennen. Der Mittelwert der Kristallinität durch Berechnung aus der Gesamt-Streukurve beträgt für Viskose $49.58\% \pm 0.44\%$, der von Rainbow 60 $47.97\% \pm 0.65\%$ und jener von Rainbow 2x $46.93\% \pm 1.65\%$.

Tabelle 12: Kristallinität aus der Äquatorkurve der rohen Viskose und unterschiedlich hoch kationisierter Rainbowfasern

Faser	Cr [%] ohne Korrektur		Cr [%] mit Korrektur	
	Erstmessung	Wiederholung	Erstmessung	Wiederholung
Viskose	30.04	30.62	47.10	50.08
R 2/30x	--	31.54	--	48.46
R 5/30x	--	32.04	--	47.36
R 1/3x	--	30.22	--	45.98
R 60	22.08	29.76	51.34	44.91
R 2x	21.84	30.28	50.60	44.10

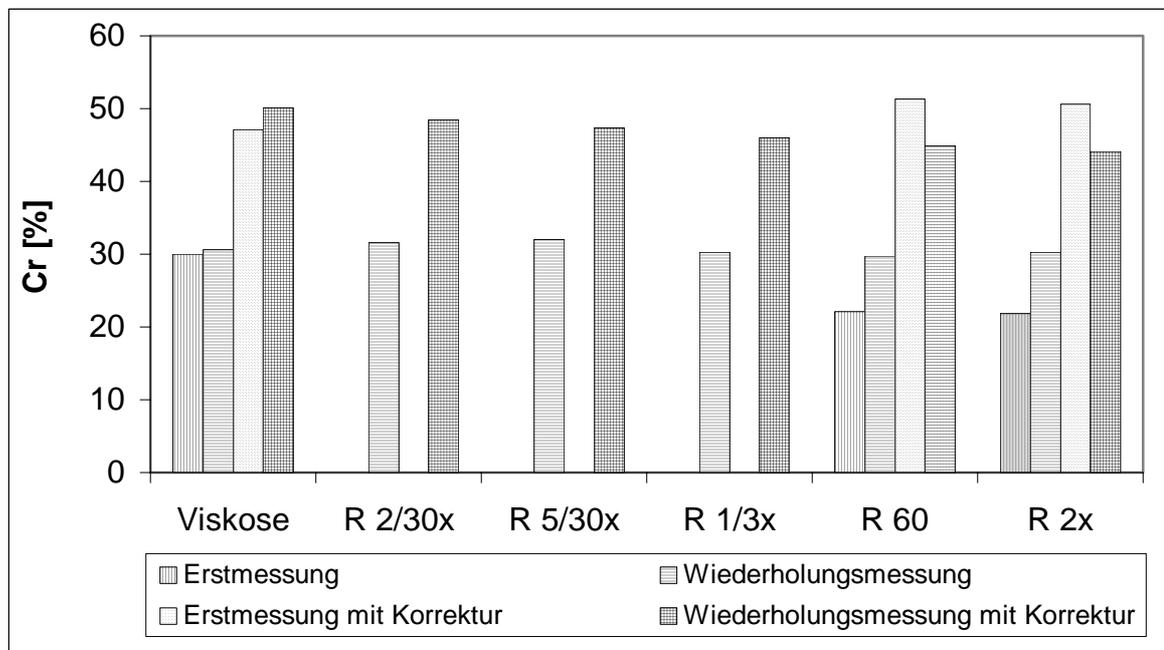


Abbildung 43: Kristallinität aus der Äquatorkurve der rohen Viskose und unterschiedlich hoch kationisierter Rainbowfasern

Auch diese Ergebnisse der Wiederholungsmessungen sind – mit Ausnahme der Fasern & 60 und R 2x mit Korrektur - höher als die Erstmessungen, da diese mit einer neuen Röntgenröhre gemessen wurden. Die Ergebnisse nach Korrektur sind um ca. 20% höher wie jene ohne Korrektur. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Viskose und den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern zu erkennen. Der Mittelwert der

Kristallinität durch Berechnung aus der Äquator-Streukurve beträgt für Viskose $48.59\% \pm 2.11\%$, der von Rainbow 60 $48.13\% \pm 4.55\%$ und jener von Rainbow 2x $47.35\% \pm 4.60\%$.

Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Gesamt-Streukurve und der Äquator-Streukurve beträgt mit Korrektur 2% bis 4%. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Messunsicherheit bei ca. 3% liegt. Die Ergebnisse der Kristallinität der Wiederholungsmessungen ohne Korrektur sind durch Berechnung aus der Gesamtkurve deutlich kleiner als aus der Äquatorkurve.

4.2.1.3 Wasserdampfadsorption

Die Faserproben wurden in einen trockenen, wasserdampfdicht verschließbaren und vorher abgewogenen Behälter gegeben. Der Behälter wurde mit Inhalt gewogen und das Gewicht des leeren Behälters wurde abgezogen. Dadurch konnte man das Feuchtgewicht erhalten. Anschließend wurde die Probe im geöffneten Behälter bei $105 \pm 2^\circ\text{C}$ im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 13: Wasserdampfadsorption von Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	Wasserdampfadsorption [%]
Viskose	15.10 ± 2.24
Rainbow 2/30x	11.15 ± 1.98
Rainbow 5/30x	11.39 ± 2.76
Rainbow 1/3x	11.44 ± 2.57
Rainbow 60	11.89 ± 2.37
Rainbow 2x	11.73 ± 2.22

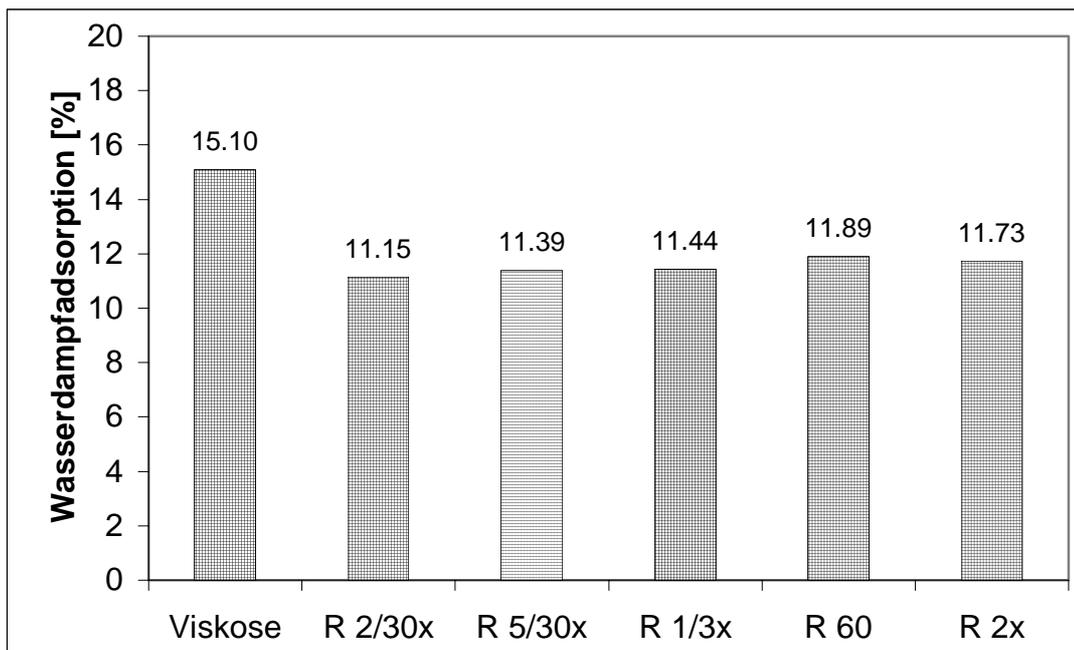


Abbildung 44: Wasserdampfadsorption von Viskose und Rainbowfasern

Die Wasserdampfadsorption ist für Viskose deutlich höher als für die unterschiedlich stark kationisierten Rainbowfasern. Mit steigender Kationizität nimmt die Wasserdampfadsorption zu, die Faser R 60 fällt aus dieser Reihung heraus. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass diese Faser aus einer anderen Produktion stammt.

4.2.1.4 Wasserretentionsvermögen

Die vorbereiteten, nicht klimatisierten Proben wurden nach dem Einbringen in das gewogene Schleudergefäß nicht gewogen, sondern der Wassereinwirkung ausgesetzt, abgeschleudert und das Feuchtgewicht bestimmt. Nach dem Wägen trocknete man die Probe bei $105 \pm 2^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurde das Gewicht der getrockneten Probe bestimmt. Das Wasserrückhaltevermögen in Gewichtsprozent wurde berechnet.

$$W_t = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} * 100$$

W_t Wasserretentionsvermögen

m_{tr} Gewicht des getrockneten Fasergutes

m_f Gewicht des feuchten Fasergutes

Tabelle 14: Wasserretentionsvermögen von Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	Wasserretentionsvermögen [%]
Viskose	84.9 ± 2.75
Rainbow 2/30x	77.2 ± 1.87
Rainbow 5/30x	66.4 ± 1.95
Rainbow 1/3x	58.0 ± 2.03
Rainbow 60	66.1 ± 1.97
Rainbow 2x	58.9 ± 1.65

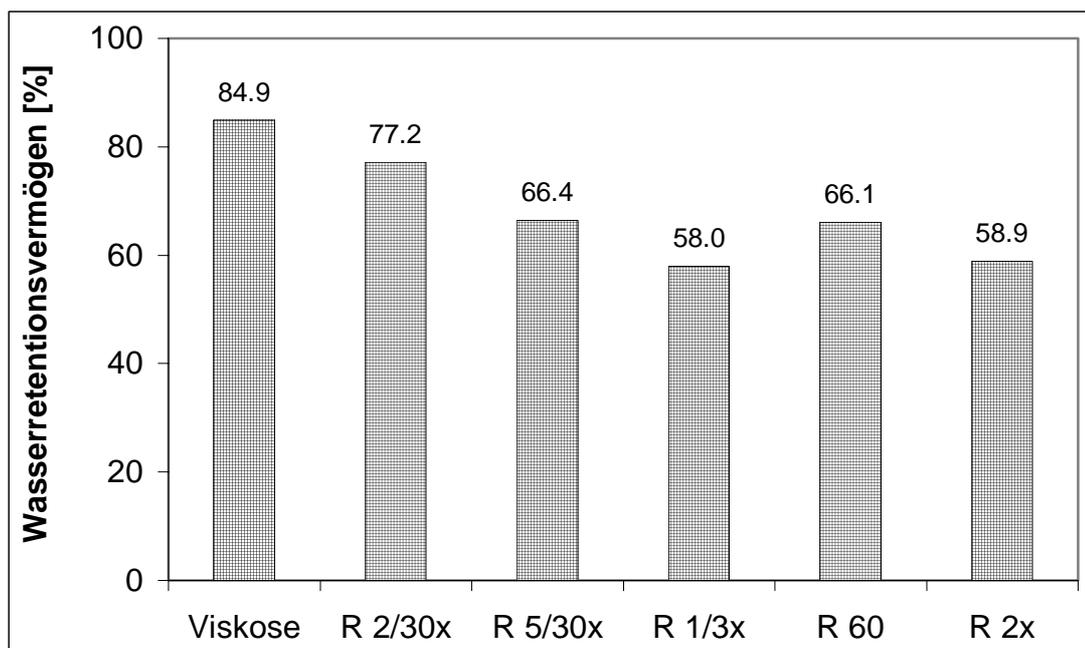


Abbildung 45: Wasserretentionsvermögen von Viskose und Rainbowfasern

Das Wasserretentionsvermögen liegt für Viskose um 10% bis fast 30% höher als jenes der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Deren Wasserretentionsvermögen nimmt mit steigender Kationizität bis zu R 1/3x geringfügig ab, dann ist das Wasserretentionsvermögen der Faser eventuell konstant. Die Faser R 60 folgt nicht dieser Tendenz. Diese Faser stammt, wie bereits erwähnt, aus einer anderen Produktion.

4.2.1.5 Quellvermögen und Faserdurchmesser

Das Quellen der Fasern wurde in Wasser, 6%iger und 18%iger Natronlauge durchgeführt.

Tabelle 15: Quellung der Fasern in verschiedenen Medien

Faser	Wasser [%]	6%-ige NaOH [%]	18%-ige NaOH [%]
Viskose	36.3 ± 2.1	100.0 ± 2.4	120.6 ± 2.8
Rainbow 2/30x	23.6 ± 2.6	126.6 ± 3.1	121.9 ± 2.9
Rainbow 5/30x	17.8 ± 2.4	122.1 ± 1.9	123.8 ± 3.1
Rainbow 1/3x	29.8 ± 1.9	133.0 ± 2.6	138.9 ± 2.5
Rainbow 60	28.8 ± 2.1	106.0 ± 2.0	129.9 ± 3.1
Rainbow 2x	23.6 ± 2.1	125.7 ± 1.8	128.3 ± 1.2

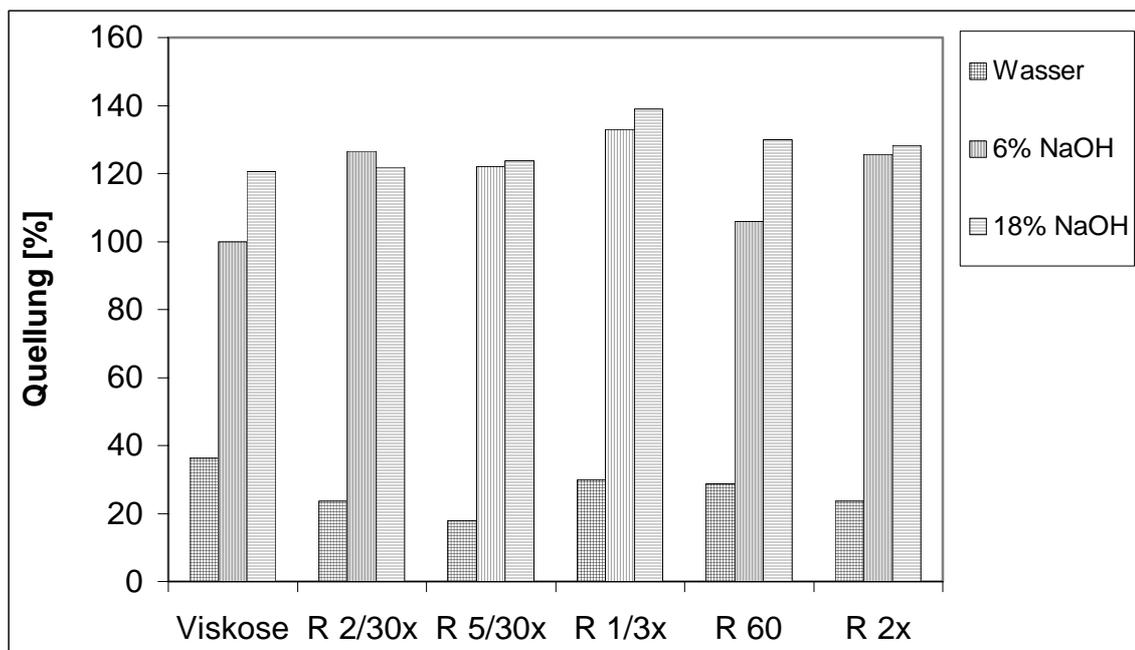


Abbildung 46: Quellung der Fasern in verschiedenen Medien

Die Quellung von Viskose ist in Wasser höher als die der verschiedenen Rainbowfasern. Mit zunehmender Konzentration an Natronlauge werden sukzessive die für Wasser allein noch nicht oder kaum zugänglichen mindergeordneten Bereiche innerhalb der Fibrillen bis hin zu den kristallinen Zonen erfasst. Die Quellung der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern erfolgt nach keinem erkennbaren Schema, sie ist annähernd gleich und

differiert um 10% bis 30% in den drei unterschiedlichen Quellmitteln. Rainbow 60 stammt von einer anderen Produktion.

Die Messungen des Faserdurchmessers erfolgten mittels Mikroskop.

Tabelle 16: Faserdurchmesser in verschiedenen Medien

Faser	Glycerin [σ m]	Wasser [σ m]	6%-ige NaOH [σ m]	18%-ige NaOH [σ m]
Viskose	---	20.25 \pm 1.05	29.60 \pm 2.10	31.25 \pm 1.97
Rainbow 2/30x	14.92 \pm 0.95	18.44 \pm 1.04	33.81 \pm 1.71	33.11 \pm 2.04
Rainbow 5/30x	15.17 \pm 1.26	17.88 \pm 1.03	33.70 \pm 2.10	33.96 \pm 2.16
Rainbow 1/3x	13.71 \pm 0.95	17.80 \pm 1.18	31.94 \pm 2.23	32.76 \pm 1.93
Rainbow 60	14.94 \pm 0.94	19.25 \pm 1.32	30.78 \pm 3.53	34.10 \pm 2.04
Rainbow 2x	14.51 \pm 1.21	17.94 \pm 0.90	32.75 \pm 2.40	33.12 \pm 2.26

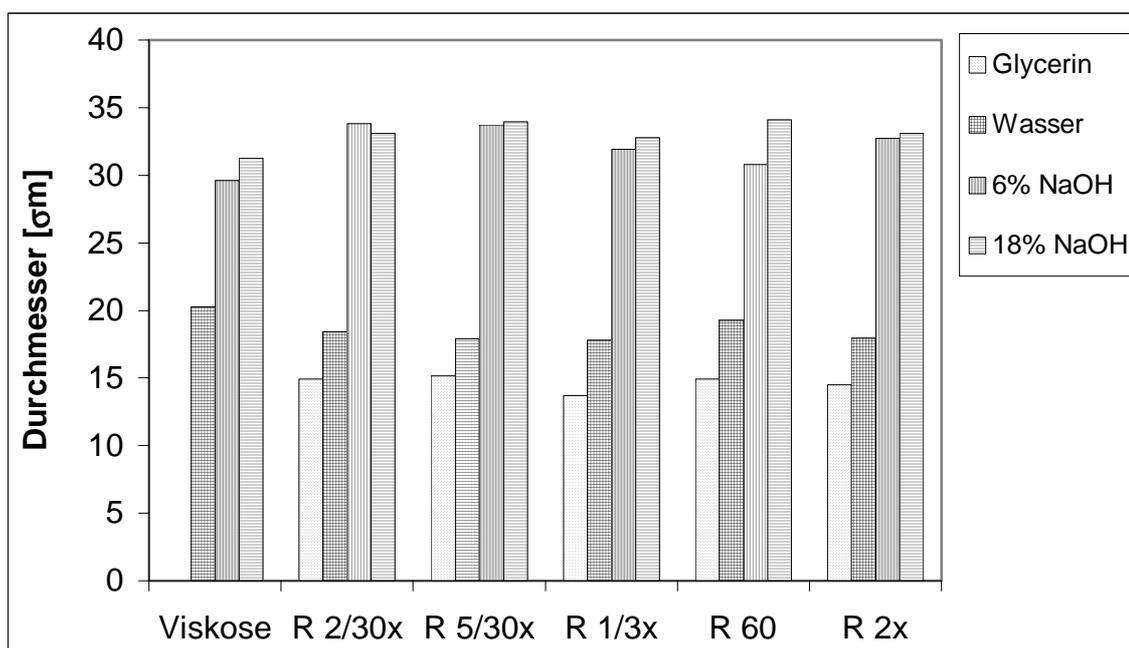


Abbildung 47: Faserdurchmesser in verschiedenen Medien

Der Faserdurchmesser ist in jedem verwendeten Medium für die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern annähernd gleich. Im Vergleich zu den Rainbowfasern hat Viskose in Wasser einen geringfügig höheren und in den unterschiedlich hoch konzentrierten Natronlaugelösungen einen etwas geringeren Faserdurchmesser als Rainbow. Der

Durchmesser der Fasern ist in Glycerin geringer als in Wasser, in den verschieden hoch konzentrierten Natronlaugen ist er annähernd gleich (32σm), jedoch zweimal so groß wie in Wasser.

4.2.1.6 Jodadsorption

Die Faser wurde in 3 – 5mm lange Teile geschnitten und getrocknet. Genau 0.3g des so vorbereiteten Materials wurden in ein kleines Wäagegläschen eingewogen und zusammengedrückt. Nun wurden 1.2cm³ Jodlösung (5g Jod in 40g Jodkalium und 50cm³ Wasser) zu der Faser getropft. Das Fasermaterial wurde durch Kneten und Umrühren vollständig mit der Jodlösung benetzt. Nachdem das benetzte Material einige Minuten gestanden war, wurde das Fasermaterial in einen vollkommen trockenen 100cm³ Messkolben eingebracht. Alles wurde mit einer Glaubersalzlösung (875g Glaubersalz in 1200cm³ Wasser) nachgespült und der Kolben bis zu 100.2cm³ aufgefüllt (0.2cm³ ist das Volumen von 0.3g Faser). Der Kolben wurde geschüttelt, bis sich das Fasermaterial in der Lösung verteilt hatte. Nun wurde etwa eine Stunde im Dunkeln stehengelassen, wobei alle zehn Minuten der Kolben einmal kräftig durchgeschüttelt wurde. Anschließend wurden 75cm³ dieser Lösung in einem Titrierkolben mit der gleichen Menge an Wasser verdünnt und mit 0.02n Thiosulfatlösung titriert. Nebenher wurde der Blindversuch durchgeführt, indem genau 1.2cm³ der Jodlösung in 100cm³ Wasser mit 0.02n Thiosulfatlösung titriert wurden. Aus diesen Versuchen konnte die Adsorptionszahl berechnet werden.

$$AZ = \frac{a - b \cdot 1.330 \cdot F \cdot 2.5384}{0.3}$$

AZ Adsorptionszahl

a Kubikzentimeter 0.02n Thiosulfatlösung, die beim Blindversuch verbraucht werden

b Kubikzentimeter 0.02n Thiosulfatlösung, die beim Titrieren der 75cm³ Versuchslösung verbraucht werden

F Faktor der 0.02n Thiosulfatlösung

Die Jodadsorptionszahl gibt die Menge an adsorbiertem Jod in Milligramm pro Gramm Zellulosefaser an.

Tabelle 17: Jodadsorption von Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	Jodadsorption [mg/g]
Viskose	155.30 ± 0.69
Rainbow 2/30x	152.08 ± 3.02
Rainbow 5/30x	135.34 ± 2.21
Rainbow 1/3x	134.01 ± 4.35
Rainbow 60	143.55 ± 1.01
Rainbow 2x	128.98 ± 0.43

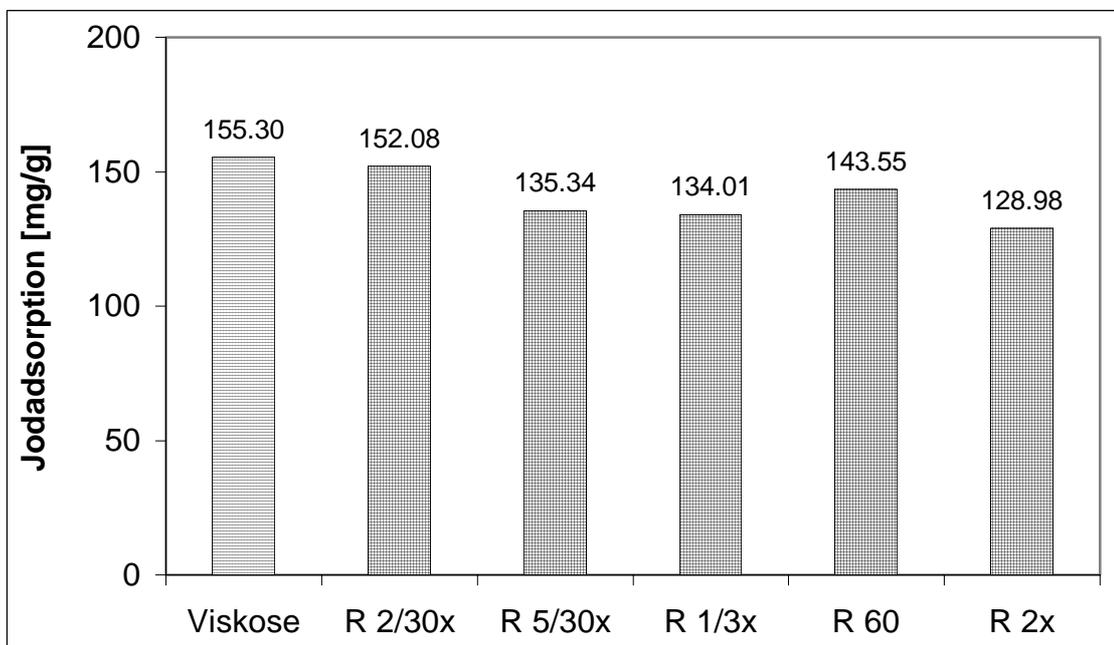


Abbildung 48: Jodadsorption von Viskose und Rainbowfasern

Viskose adsorbiert die größte Menge an Jod. Die Aufnahme von Jod nimmt mit steigender Kationizität der Rainbowfasern ab. Ab einer Kationizität von 5/30x ist die adsorbierte Menge an Jod annähernd konstant. Rainbow 60 folgt nicht dieser Tendenz, was eventuell wieder darauf zurückgeführt werden kann, dass diese Faser aus einer anderen Produktion stammt.

4.2.1.7 Menge an Carboxylgruppen

4.2.1.7.1 Ermittlung der COOH-Gruppen durch Adsorption von Methyleneblau

Etwa 0.5g genau abgewogene Fasern mit bekanntem Wassergehalt wurden in 25ml wässriger Methyleneblauchlorid-Lösung (300ml Methyleneblau C.I. 52015 / L) und 25ml Boratpuffer (pH-Wert 8.5) für eine Stunde bei 20°C in einem 100ml Erlenmeyerkolben suspendiert. Nach Filtration durch eine gesinterte Glasplatte wurden 5ml oder 10ml des Filtrats in einen 100ml Maßkolben übergeführt. Zuerst wurden 10ml 0.1n HCl zugegeben und dann wurde mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Dann wurde, nach dem Erstellen einer Eichkurve, der Gehalt an Methyleneblau in der Flüssigkeit photometrisch bestimmt. Daraus wurde die Gesamtmenge an freiem, z. B. nicht adsorbiertem, Methyleneblau berechnet. Mit Hilfe der folgenden Formel konnte der Gehalt an Carboxylgruppen in der Probe ermittelt werden.

$$[\text{mmol}] \text{ COOH} / [\text{g}] \text{ getrocknete Probe} = \frac{7.54 \cdot A \cdot 0.00313}{E}$$

- A Gesamtmenge an freiem Methyleneblau in mg
- E Gewicht der getrockneten Probe in g

Tabelle 18: Carboxylgruppen in Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	COOH [mmol/kg]
Viskose	ca. 40.00 ± 1.20
Rainbow 2/30x	37.20 ± 0.74
Rainbow 5/30x	36.88 ± 0.73
Rainbow 1/3x	34.96 ± 0.70
Rainbow 60	36.95 ± 0.74
Rainbow 2x	36.10 ± 0.72

4.2.1.7.2 Ermittlung der COOH-Gruppen durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA

1 – 2g Faser wurden für 24 Stunden in 0.005M Calciumacetatlösung in einer Schüttelmaschine aufbewahrt und anschließend filtriert. Es wurden die Calcium-Ionen im Filtrat durch Titration mit 0.1M Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bestimmt. Diese Titrationsen wurden mit dem Titrator DL 53 und der Phototrode DP 660 von der Fa. Mettler Toledo durchgeführt.

Tabelle 19: Carboxylgruppen in Viskose und unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Faser	COOH [mmol/kg]
Viskose	ca. 20.00 ± 0.40
Rainbow 2/30x	25.48 ± 0.76
Rainbow 5/30x	16.10 ± 0.48
Rainbow 1/3x	12.00 ± 0.24
Rainbow 60	18.30 ± 0.37
Rainbow 2x	6.50 ± 0.33

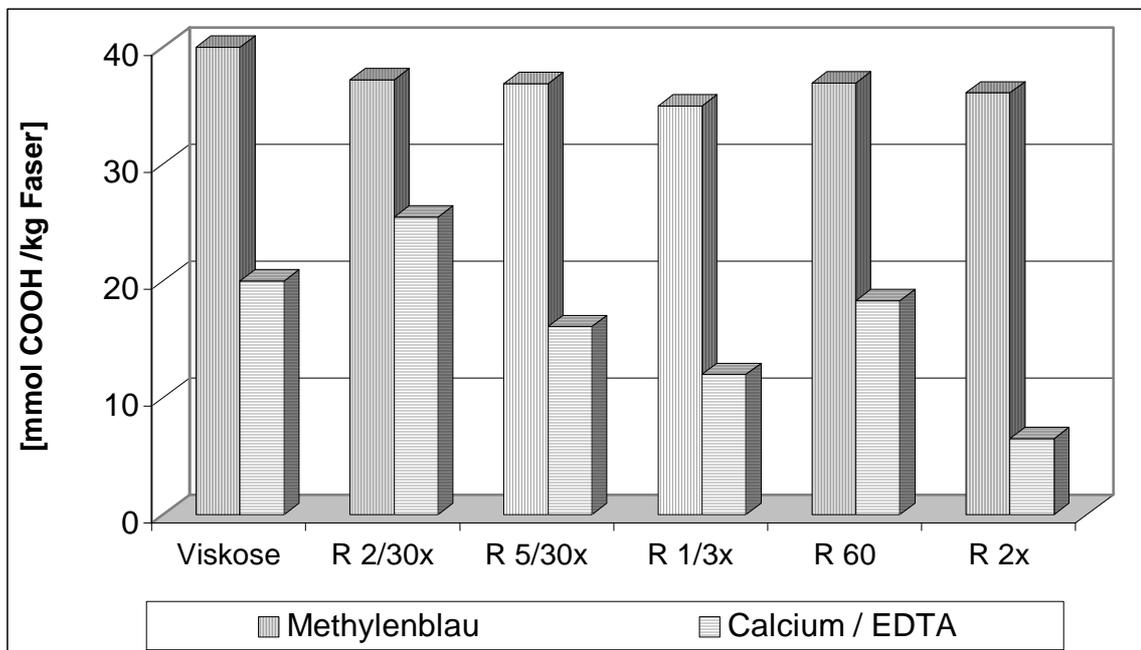


Abbildung 49: Carboxylgruppen in Viskose und Rainbowfasern

Die durch Adsorption von Methyleneblau ermittelte Menge an Carboxylgruppen ist etwa doppelt so groß wie die durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA bestimmte Menge. Die Adsorption von Methyleneblau ist nicht so spezifisch wie die der Calcium-Ionen, welche nur an den negativ geladenen Carboxylgruppen adsorbieren. Bei der letztgenannten Bestimmung nimmt die Anzahl der Carboxylgruppen mit steigender Kationizität der Rainbowfaser ab. Auch bei diesen Untersuchungen folgt Rainbow 60 nicht der allgemeinen Tendenz, was wiederum mit der anderen Produktionslinie erklärt werden kann.

4.2.2 Charakterisierung von Fasergrenzflächen und ihre Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase

4.2.2.1 Zetapotential mittels Elektro Kinetic Analyzer EKA

Die Bestimmung des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert erfolgte im Gerät Elektro Kinetic Analyzer (EKA) der Fa. Paar mittels Strömungspotentialmessung. Als Messzelle wurde die Fasermesszelle verwendet, in der sich ca. 0.5g der zu untersuchenden Faser Rainbow 60 befanden. Der pH-Wert der 300ml Elektrolytlösung wurde mit 0.1n HCl bzw. 0.1n NaOH eingestellt. Zwischen den einzelnen Messungen wurde das Messsystem in beide Richtungen je einmal gespült. Die vorgegebene maximale Druckdifferenz betrug 500mbar.

4.2.2.1.1 Zeitabhängigkeit des Zetapotentials, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit

Für die Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Zetapotential, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit wurde sowohl rohe als auch gewaschene Rainbowfaser verwendet. Als Elektrolyt kam 10^{-3} n KCl-Lösung zum Einsatz. Im Abstand von 15 Minuten wurden die Messungen bei einem pH-Wert von 4 (sauer), 7 (neutral) und 9 (alkalisch) für die Dauer von 375 Minuten durchgeführt.

Tabelle 20: Zeitabhängigkeit des Zetapotentials der Rainbowfaser

Zeit [min]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]
	gewaschen	gewaschen	gewaschen	roh	roh	roh
	sauer	neutral	alkalisch	sauer	neutral	alkalisch
0	-4.2	-3.7	-3.8	-4.6	-4.7	-6.0
15	-3.9	-3.7	-3.7	-3.6	-4.9	-6.0
30	-3.9	-3.8	-3.6	-3.2	-5.0	-5.9
45	-3.8	-3.9	-3.6	-3.0	-5.0	-5.9
60	-3.8	-3.9	-3.7	-2.8	-5.0	-5.9
75	-3.8	-4.0	-3.7	-2.7	-5.0	-5.9
90	-3.8	-4.0	-3.7	-2.6	-5.0	-5.8
105	-3.8	-4.1	-3.6	-2.5	-4.9	-5.8
120	-3.8	-4.1	-3.7	-2.5	-4.9	-5.8
135	-3.8	-4.2	-3.7	-2.4	-4.9	-5.7
150	-3.7	-4.2	-3.7	-2.4	-4.9	-5.7
165	-3.7	-4.3	-3.7	-2.4	-4.9	-5.7
180	-3.7	-4.3	-3.7	-2.3	-4.9	-5.6
195	-3.7	-4.3	-3.7	-2.3	-4.9	-5.6
210	-3.7	-4.4	-3.6	-2.3	-4.9	-5.6
225	-3.7	-4.4	-3.6	-2.2	-4.9	-5.6
240	-3.7	-4.4	-3.6	-2.2	-4.9	-5.5
255	-3.7	-4.4	-3.6	-2.2	-4.9	-5.5
270	-3.7	-4.5	-3.6	-2.2	-4.8	-5.5
285	-3.7	-4.5	-3.6	-2.2	-4.8	-5.5
300	-3.7	-4.5	-3.6	-2.2	-4.8	-5.4
315	-3.6	-4.5	-3.6	-2.1	-4.8	-5.4
330	-3.6	-4.5	-3.6	-2.1	-4.8	-5.4
345	-3.6	-4.5	-3.6	-2.1	-4.7	-5.4
360	-3.6	-4.5	-3.6	-2.1	-4.7	-5.3
375	-3.6	-4.6	-3.6	-2.1	-4.7	-5.3

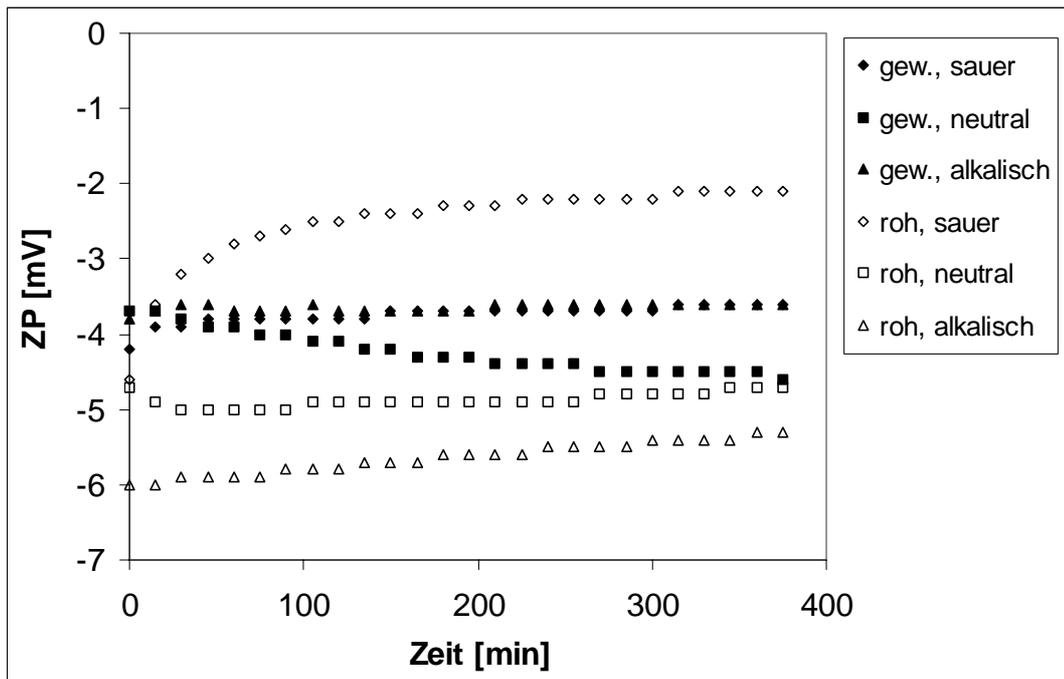


Abbildung 50: Zeitabhängigkeit des Zetapotentials der Rainbowfaser

Das Zetapotential der gewaschenen Fasern ist im sauren, neutralen und auch alkalischen Bereich annähernd gleich und konstant, das der rohen Fasern unterscheidet sich in den einzelnen pH-Bereichen sehr stark. Bei einem pH-Wert von 4 findet eine zeitliche Veränderung des Zetapotentials statt und es ist deutlich weniger negativ als im neutralen und alkalischen Bereich.

Um den Einfluss der Wertigkeit der Elektrolytionen auf das Zetapotential zu untersuchen, wurden neben KCl auch $MgCl_2$ und $MgSO_4$ als Elektrolyten eingesetzt. Alle drei Elektrolyte haben eine Konzentration von $10^{-3}n$. Für diese Versuche wurde die gewaschene Rainbow 60 verwendet. Es wurde die Zeitabhängigkeit des Zetapotentials dieser Faser in den unterschiedlichen sauren, neutralen und alkalischen Elektrolyten gemessen.

Tabelle 21: Zeitabhängigkeit des Zetapotentials der gewaschenen Rainbowfaser in verschiedenen Elektrolyten

Zeit [min]	ZP [mV]					
	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄
	sauer	neutral	alkalisch	sauer	neutral	alkalisch
0	-1.6	-5.5	-5.1	-4.1	-7.7	-5.6
15	-1.6	-5.5	-4.8	-4.2	-6.1	-5.9
30	-1.6	-5.5	-4.8	-4.1	-6.0	-6.0
45	-1.6	-5.6	-4.9	-4.1	-5.7	-5.9
60	-1.5	-5.6	-4.9	-4.0	-5.9	-5.8
75	-1.5	-5.6	-4.9	-4.0	-5.9	-5.8
90	-1.5	-5.6	-4.9	-4.0	-5.9	-5.7
105	-1.5	-5.3	-4.9	-3.9	-5.8	-5.5
120	-1.5	-5.5	-4.9	-3.8	-5.8	-5.5
135	-1.5	-5.5	-4.9	-3.9	-5.8	-5.5
150	-1.4	-5.5	-4.9	-3.9	-5.7	-5.4
165	-1.5	-5.5	-4.8	-3.9	-5.7	-5.4
180	-1.4	-5.5	-4.8	-3.9	-5.7	-5.3
195	-1.4	-5.5	-4.8	-3.9	-5.6	-5.3
210	-1.4	-5.5	-4.8	-3.9	-5.6	-5.3
225	-1.4	-5.4	-4.8	-3.9	-5.6	-5.2
240	-1.4	-5.4	-4.8	-3.9	-5.6	-5.3
255	-1.4	-5.4	-4.7	-3.9	-5.4	-5.2
270	-1.4	-5.4	-4.7	-3.9	-5.5	-5.2
285	-1.4	-5.4	-4.7	-3.8	-5.5	-5.2
300	-1.4	-5.4	-4.7	-3.8	-5.5	-5.2
315	-1.4	-5.4	-4.7	-3.8	-5.5	-5.2
330	-1.4	-5.3	-4.6	-3.8	-5.5	-5.2
345	-1.4	-5.3	-4.6	-3.8	-5.4	-5.2
360	-1.4	-5.3	-4.6	-3.8	-5.4	-5.1
375	-1.4	-5.3	-4.6	-3.8	-5.4	-5.1

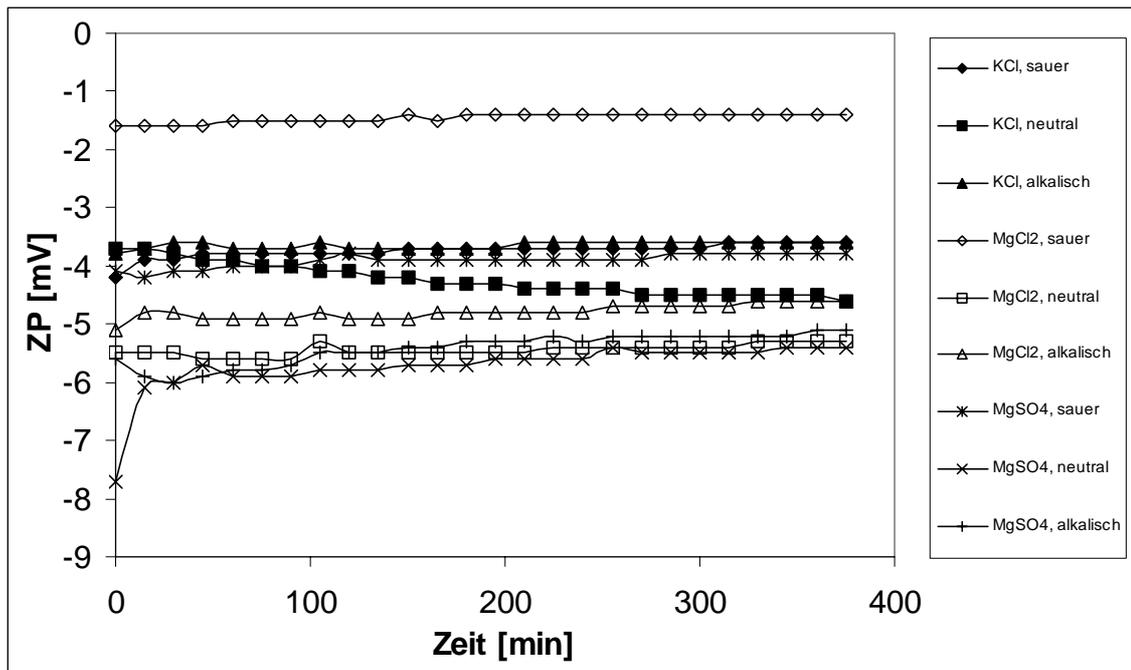


Abb. 51: Zeitabhängigkeit des Zetapotentials der Rainbowfaser in verschiedenen Elektrolyten

Die Zeitabhängigkeit des Zetapotentials ist für KCl im sauren und alkalischen pH-Bereich ident, im neutralen Bereich nimmt das Zetapotential geringfügig mit der Zeit ab. Im Elektrolyt MgSO₄ ist der Kurvenverlauf im sauren pH-Bereich ähnlich dem in der KCl-Lösung. Das Zetapotential ist über den gesamten Messbereich für MgSO₄ im neutralen und alkalischen Bereich und für MgCl₂ im neutralen pH-Bereich annähernd gleich. Diese drei Kurven liegen etwa eineinhalb pH-Einheiten unter den bereits diskutierten Messungen. Im alkalischen Bereich liegt in MgCl₂ das Zetapotential über die gesamte Messzeit zwischen diesen beiden Kurvenscharen. In MgCl₂ ist im sauren Bereich das Zetapotential deutlich weniger negativ als alle anderen Messkurven. Dies deutet darauf hin, dass eine spezifische Adsorption von Magnesium-Ionen stattfindet.

Tabelle 22: Zeitabhängigkeit des pH-Wertes der Rainbowfaser

Zeit [min]	pH	pH	pH	pH	pH	pH
	gewaschen	gewaschen	gewaschen	roh	roh	roh
	sauer	neutral	alkalisch	sauer	neutral	alkalisch
0	4.07	7.05	8.93	4.06	7.14	8.99
15	4.12	7.13	8.77	4.13	7.18	8.82
30	4.14	7.17	8.63	4.17	7.21	8.68
45	4.14	7.22	8.49	4.18	7.24	8.53
60	4.14	7.26	8.33	4.19	7.27	8.36
75	4.14	7.29	8.17	4.20	7.29	8.17
90	4.14	7.32	8.01	4.21	7.3	7.98
105	4.14	7.35	7.87	4.21	7.31	7.82
120	4.14	7.37	7.75	4.21	7.32	7.71
135	4.14	7.39	7.67	4.21	7.33	7.64
150	4.14	7.41	7.62	4.21	7.34	7.59
165	4.13	7.42	7.58	4.21	7.35	7.56
180	4.13	7.43	7.56	4.21	7.35	7.54
195	4.13	7.43	7.54	4.21	7.35	7.52
210	4.13	7.44	7.52	4.21	7.35	7.51
225	4.13	7.43	7.51	4.21	7.36	7.50
240	4.13	7.44	7.51	4.20	7.36	7.50
255	4.13	7.44	7.51	4.20	7.36	7.49
270	4.13	7.44	7.50	4.19	7.36	7.49
285	4.12	7.44	7.50	4.19	7.35	7.49
300	4.12	7.44	7.50	4.18	7.36	7.48
315	4.12	7.44	7.50	4.18	7.35	7.48
330	4.12	7.44	7.50	4.17	7.35	7.48
345	4.12	7.44	7.50	4.17	7.35	7.49
360	4.12	7.44	7.50	4.16	7.35	7.49
375	4.11	7.44	7.50	4.16	7.34	7.49

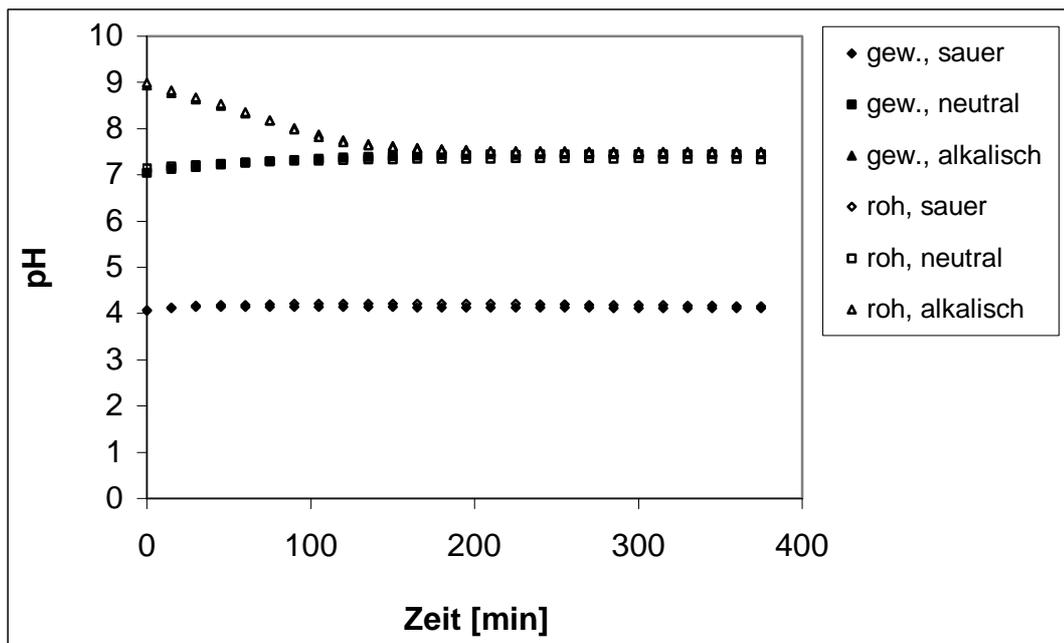


Abbildung 52: Zeitabhängigkeit des pH-Wertes der Rainbowfaser

Der pH-Wert der rohen und der gewaschenen Fasern ist in allen Bereichen vollkommen gleich. Der pH-Wert von 4 bleibt über die gesamte Messzeit konstant, der pH-Wert von 7 nimmt mit Fortdauer der Messung geringfügig zu und der pH-Wert von 9 nimmt nach 350 Minuten zu einem pH-Wert von ca. 7.5 ab.

Tabelle 23: Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit der Rainbowfaser

Zeit [min]	Leitf. [mS/m]	Leitf. [mS/m]	Leitf. [mS/m]	Leitf. [mS/m]	Leitf. [mS/m]	Leitf. [mS/m]
	gewaschen	gewaschen	gewaschen	roh	roh	roh
	sauer	neutral	alkalisch	sauer	neutral	alkalisch
0	18.9	17.0	20.2	18.0	17.8	20.4
15	18.9	17.4	20.6	18.0	18.1	20.6
30	19.0	17.7	20.9	18.0	18.4	20.8
45	19.2	18.0	21.1	18.2	18.6	20.9
60	19.4	18.3	21.2	18.3	18.8	21.0
75	19.5	18.5	21.4	18.4	19.0	21.2
90	19.6	18.7	21.5	18.5	19.1	21.3
105	19.7	18.8	21.6	18.6	19.2	21.3
120	19.8	18.9	21.7	18.7	19.3	21.4
135	19.8	19.0	21.8	18.7	19.3	21.4
150	19.8	18.9	21.9	18.7	19.4	21.5
165	19.8	19.2	22.0	18.8	19.4	21.5
180	19.9	19.3	22.0	18.8	19.5	21.6
195	19.9	19.3	22.1	18.7	19.5	21.6
210	19.9	19.3	22.1	18.8	19.6	21.6
225	19.9	19.4	22.1	18.8	19.6	21.7
240	19.9	19.4	22.2	18.9	19.6	21.7
255	19.9	19.4	22.2	18.9	19.7	21.7
270	19.9	19.5	22.2	18.9	19.7	21.7
285	19.9	19.5	22.3	18.9	19.7	21.8
300	19.9	19.5	22.3	19.0	19.7	21.8
315	19.9	19.5	22.3	19.0	19.8	21.8
330	19.9	19.5	22.3	19.1	19.8	21.8
345	19.9	19.5	22.3	19.1	19.8	21.8
360	19.9	19.6	22.4	19.1	19.7	21.9
375	19.9	19.6	22.4	19.2	19.8	21.9

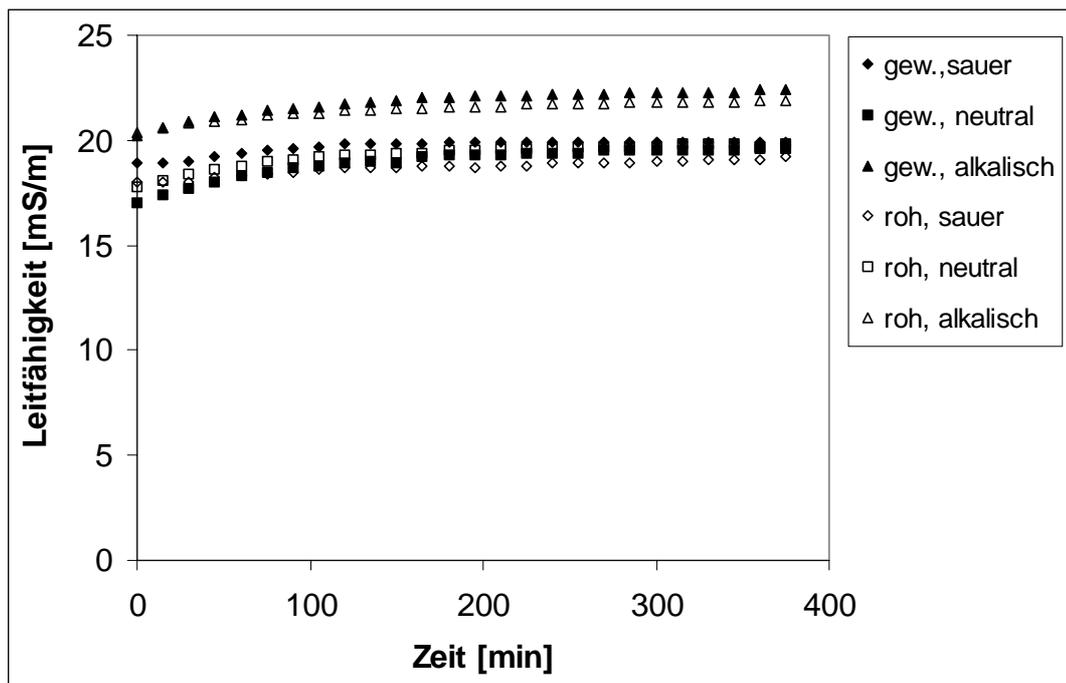


Abbildung 53: Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit der Rainbowfaser

Die Leitfähigkeit der rohen und der gewaschenen Fasern nimmt in allen drei pH-Bereichen geringfügig zu.

Wie aus den Abbildungen 51, 52 und 53 ersichtlich, sind das Zetapotential, der pH-Wert und die Leitfähigkeit der rohen Rainbowfaser nach 100 Minuten weitgehend und nach 180 Minuten vollkommen konstant. Um gleichbleibende Werte für die gewaschene Faser zu erhalten, wird etwas mehr Zeit benötigt.

4.2.2.1.2 Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert

Für die Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert wurden rohe und gewaschene Rainbowfasern verwendet. Zuerst wurden die Fasern von pH 10 zu pH 2 vermessen (Standard), anschließend wurden sie vom Original pH-Wert der 0.001n KCl (pH-Wert zwischen 4 und 6) bis zu einem pH von 2 untersucht (sauer). Zum Schluß wurden beide Fasern vom Original pH-Wert der 0.001n KCl bis zu einem pH von 10 charakterisiert (alkalisch).

Die Änderungen des pH-Wertes wurden mit 0.1n HCl bzw. 0.1n NaOH durchgeführt. Zwischen den einzelnen Zetapotentialmessungen am EKA wurde das Messsystem in beiden Richtungen je dreimal gespült.

Tabelle 24: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert

pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
	roh		roh		roh		alkalisch		gewaschen		gewaschen		gewaschen		gewaschen
	Standard		sauer		alkalisch		Standard		Standard		sauer		sauer		alkalisch
9.90	-7.1	6.03	-3.8	10.01	-4.0	9.96	-7.7	5.37	-7.7	9.96	-7.7	5.37	-5.9	10.25	-4.8
8.67	-6.2	5.27	-3.7	9.65	-4.7	9.14	-8.1	4.49	-8.1	9.14	-8.1	4.49	-5.0	9.95	-5.7
7.19	-6.2	4.40	-2.9	8.84	-4.4	8.00	-8.1	3.43	-8.1	8.00	-8.1	3.43	-1.9	9.08	-5.3
6.30	-6.2	3.39	-0.7	8.15	-4.0	6.91	-8.0	2.36	-8.0	6.91	-8.0	2.36	-2.5	8.02	-5.0
5.66	-5.8	2.31	2.3	7.08	-3.6	6.27	-7.7	1.99	-7.7	6.27	-7.7	1.99	0.7	7.15	-5.0
4.93	-5.3	1.97	10.4	6.15	-2.9	5.50	-7.4		-7.4	5.50	-7.4			6.42	-4.8
4.08	-4.2			5.31	-2.0	4.76	-6.6		-6.6	4.76	-6.6				
3.06	-0.4			4.38	0.3	3.82	-3.8		-3.8	3.82	-3.8				
2.09	3.4					2.80	-2.3		-2.3	2.80	-2.3				
1.97	3.7					1.99	-1.6		-1.6	1.99	-1.6				

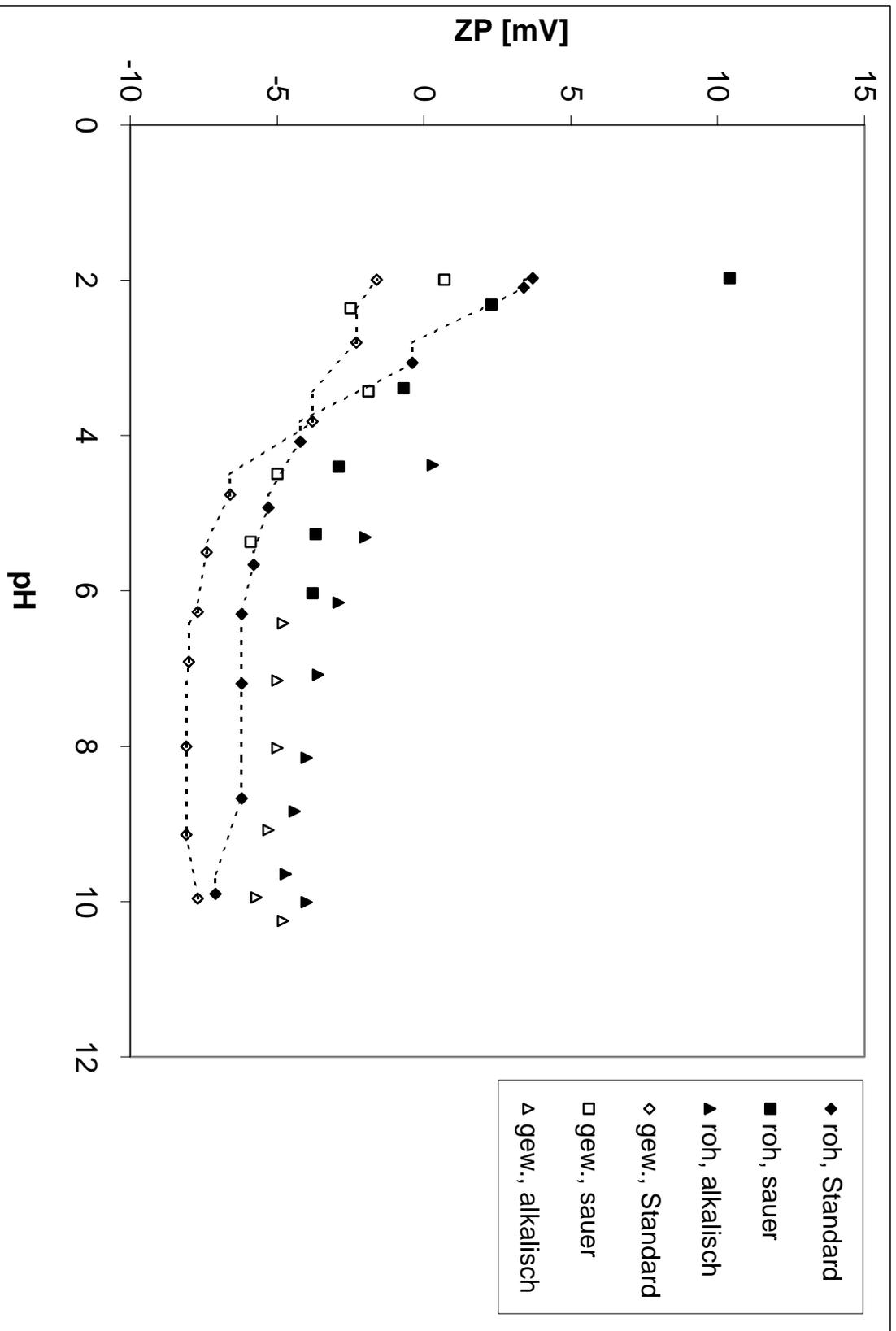


Abbildung 54: Abhängigkeit des Zettpotentials vom pH-Wert

Das Zetapotential der rohen Rainbowfasern ist immer weniger negativ als das der gewaschenen Fasern. Jenes der Fasern, die nur im sauren oder nur im alkalischen Bereich gemessen worden sind, liegt über dem, das man durch die vollständige Messung von pH 10 zu pH 2 erhält. Die Standardkurve zeigt ein etwas niedrigeres Zetapotential.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert wurde die gewaschene Rainbowfaser und im Vergleich dazu die gewaschene Viskose in den verschiedenen Elektrolytlösungen gequollenen und anschließend im Elektro Kinetic Analyzer vermessen.

Tabelle 25: Zetapotential der gewaschenen gequollenen Rainbow 60 in Abhängigkeit von pH-Wert in unterschiedlichen Elektrolyten

KCl		MgCl ₂		MgSO ₄	
pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
10.02	-5.8	8.55	-1.3	9.99	-2.8
9.04	-5.6	6.89	-3.0	9.03	-4.4
7.33	-5.5	5.48	-3.5	6.45	-5.4
6.16	-5.4	4.14	-3.6	5.29	-5.3
4.46	-4.7	2.70	2.2	3.92	-6.3
3.09	-3.5	2.15	3.2	2.44	-1.4
2.18	1.9	--	--	--	--

Tabelle 26: Zetapotential der gewaschenen gequollenen Viskose in Abhängigkeit von pH-Wert in unterschiedlichen Elektrolyten

KCl		MgCl ₂		MgSO ₄	
pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
9.85	-6.3	10.05	-1.4	9.98	-3.0
8.92	-4.4	8.96	-3.1	8.79	-3.9
7.16	-4.2	7.53	-4.2	6.36	-4.4
5.52	-4.8	5.87	-4.8	5.30	-4.8
3.61	-7.7	4.98	-5.0	3.76	-5.6
2.40	-1.1	3.59	-6.7	2.40	-3.1
--	--	2.43	-1.0	--	--

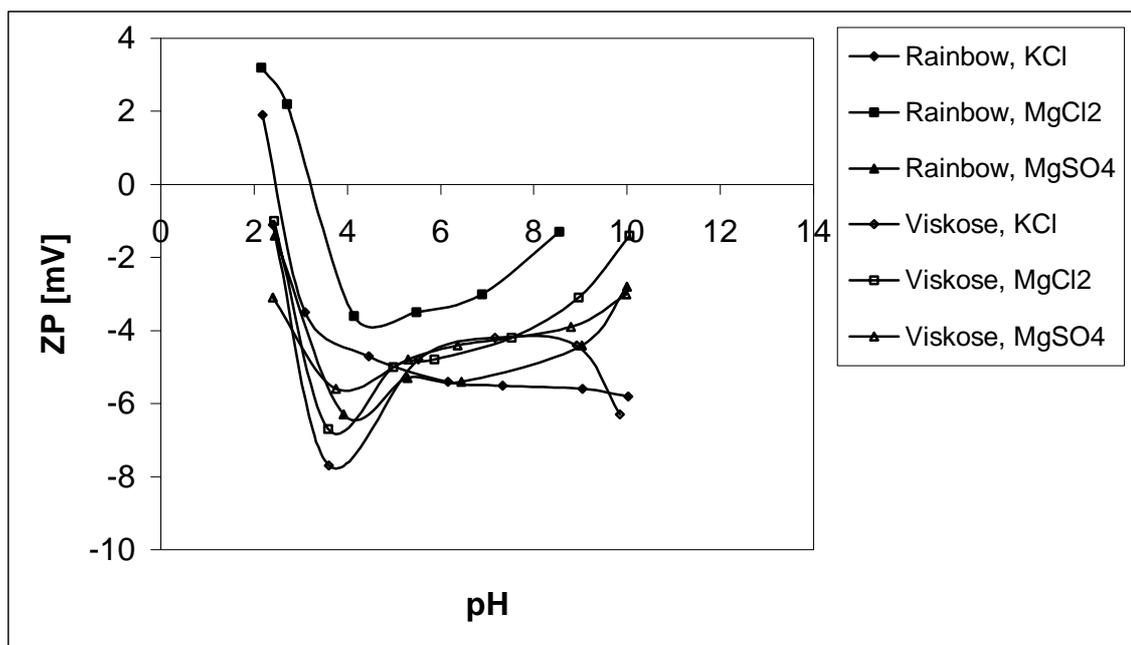


Abb. 55: Zetapotential der gewaschenen gequollenen Rainbow 60 und Viskose in Abhängigkeit von pH-Wert in unterschiedlichen Elektrolyten

Das Zetapotentials von Rainbow 60 ist in MgCl₂ über den gesamten pH-Bereich deutlich über den Kurven mit den Elektrolyten KCl und MgSO₄, auch im Vergleich zu Viskose. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von etwa drei.

Die negativ geladenen Sulfat-Ionen des Spinbads sind nicht für das Negativieren der kationischen Oberflächen verantwortlich.

Das Zetapotential von Viskose ist in allen drei Elektrolyten im gesamten pH-Bereich annähernd gleich, auch die Rainbowfaser in MgSO_4 liegt in dieser Größenordnung. Rainbow 60 hat in der alkalischen KCl ein etwas negativeres Zetapotential. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von ungefähr 2.5.

Das Minimum des Zetapotentials bei einem pH-Wert von 4 ist auf ein messtechnisches Problem zurückzuführen.

Für die Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der mit verschiedenen Tensiden bei unterschiedlichen pH-Werten behandelten Rainbowfasern wurden rohe und extrahierte Fasern verwendet. Dazu wurde 1g Faser mit dem entsprechenden Tensid (0.001n, verschiedener pH-Wert) auf 50g aufgefüllt, 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 15 Minuten mit Leitungswasser und anschließend mit destilliertem Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit bei etwa $20\sigma\text{S/cm}$ lag.

Tabelle 27: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC)

pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
	Standard		pH 2		pH 3		pH Orig. (6.49)		pH 7.6		pH 12		
1.97	3.7	3.30	0.7	2.71	-0.4	3.26	1.0	3.68	-0.1	1.96	17.8		
2.09	3.4	4.33	-0.9	3.78	-0.4	5.97	-0.6	4.72	-0.2	2.34	8.1		
3.06	-0.4	5.17	-1.4	4.76	-1.8	7.74	-2.6	5.47	-1.0	3.57	1.2		
4.08	-4.2	5.87	-2.6	5.49	-2.4	10.07	-2.9	6.26	-1.3	4.58	1.0		
4.93	-5.3	6.65	-3.1	6.22	-3.1			7.40	-1.6	5.33	1.0		
5.66	-5.8	8.06	-3.6	7.87	-3.5			8.87	-2.1	6.03	1.1		
6.30	-6.2	9.94	-5.1	9.95	-5.4					7.26	1.1		
7.19	-6.2									9.01	1.2		
8.67	-6.2									10.05	1.6		
9.90	-7.1												

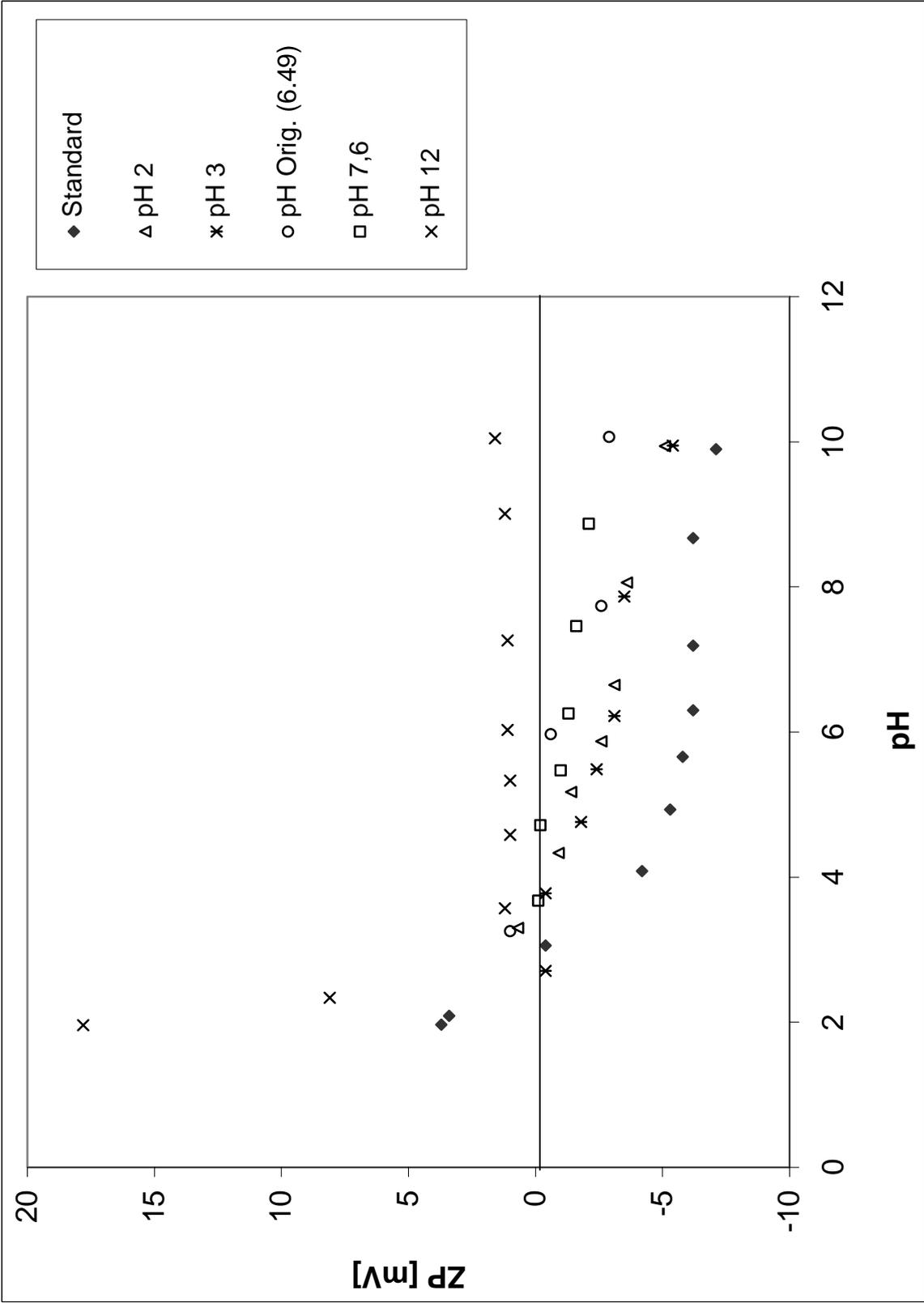


Abbildung 56: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n P-DADMAC

Table 28: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC)

pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
	Standard		pH 2		pH 3		pH Orig. (6.91)		pH 7.6		pH 12		
1.97	3.7	4.25	-1.9	4.54	-1.0	4.16	-0.4	4.20	-0.7	3.77	-0.5		
2.09	3.4	5.17	-2.1	5.39	-1.4	5.10	-0.8	5.18	-0.9	4.77	-0.9		
3.06	-0.4	5.84	-2.9	6.11	-1.7	5.86	-1.8	5.89	-2.6	5.58	-1.1		
4.08	-4.2	6.72	-3.0	6.80	-2.6	6.57	-2.2	6.61	-3.1	6.24	-2.3		
4.93	-5.3	8.31	-3.2	7.86	-3.1	7.62	-2.5			7.08	-2.6		
5.66	-5.8	9.34	-3.3	10.08	-3.1	8.99	-2.9			8.22	-2.7		
6.30	-6.2	10.07	-1.8			9.95	-1.6			9.22	-3.4		
7.19	-6.2												
8.67	-6.2												
9.90	-7.1												

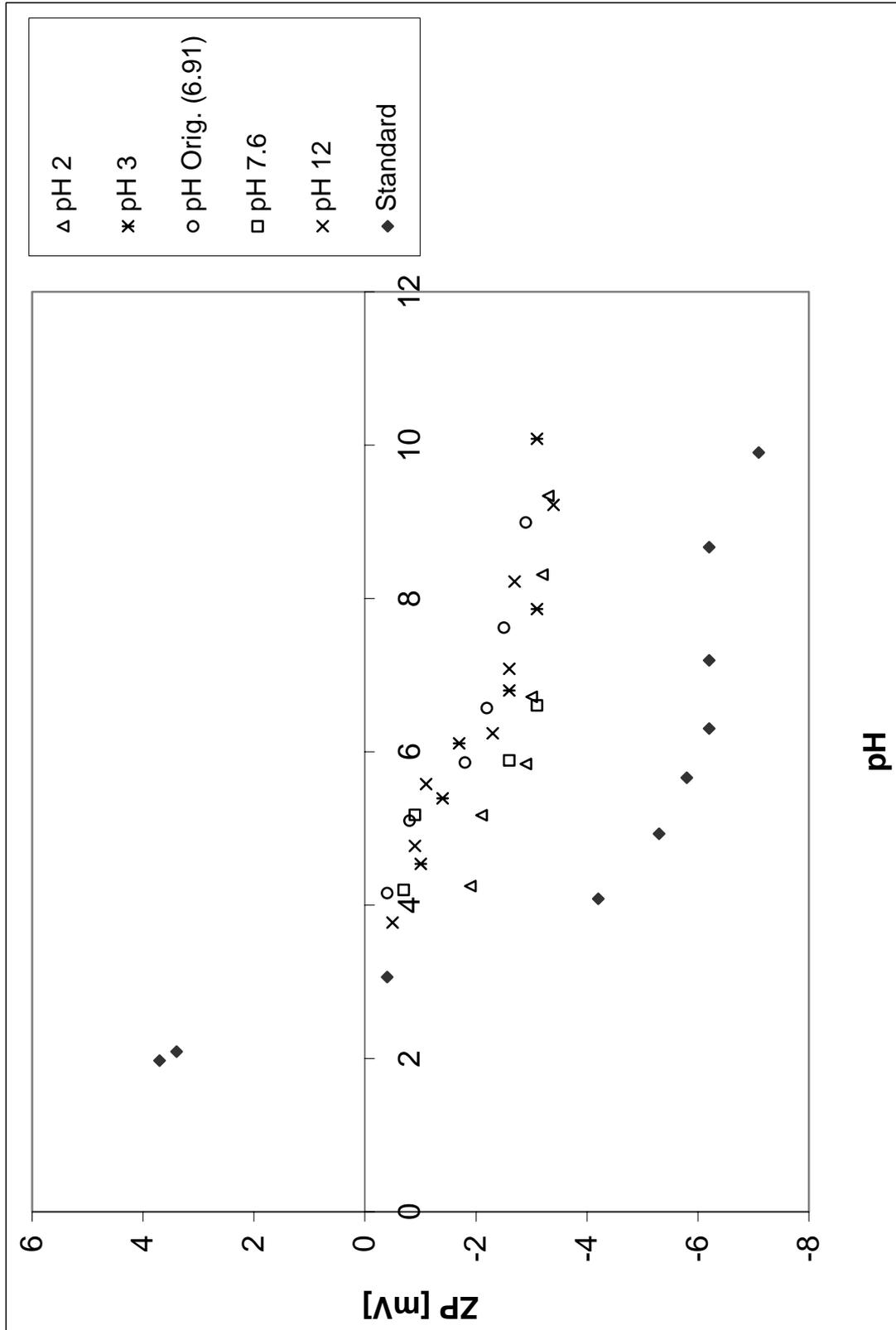


Abbildung 57: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n N-CPC

Table 29: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n Persoffal L

pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
	Standard		pH 2		pH 3		pH Orig. (6.21)		pH 7.6		pH 12				
1.97	3.7	4.65	-4.3	4.04	-4.4	2.71	-0.1	4.23	-3.6	2.74	1.6				
2.09	3.4	5.40	-4.4	4.92	-4.7	3.76	-3.0	5.54	-4.1	3.97	-3.2				
3.06	-0.4	6.09	-5.2	5.64	-5.0	4.70	-5.3	6.31	-4.4	4.72	-6.2				
4.08	-4.2	6.98	-5.1	6.45	-5.0	5.48	-6.1	7.38	-4.7	5.48	-7.6				
4.93	-5.3	8.12	-5.1	7.45	-4.8	6.11	-6.2	10.10	-3.0	6.18	-8.2				
5.66	-5.8	10.02	-3.9	8.35	-5.2	6.97	-6.8			7.03	-8.5				
6.30	-6.2			10.01	-4.9	8.18	-6.8			8.19	-8.7				
7.19	-6.2					9.13	-6.9			8.99	-8.8				
8.67	-6.2									10.08	-8.4				
9.90	-7.1														

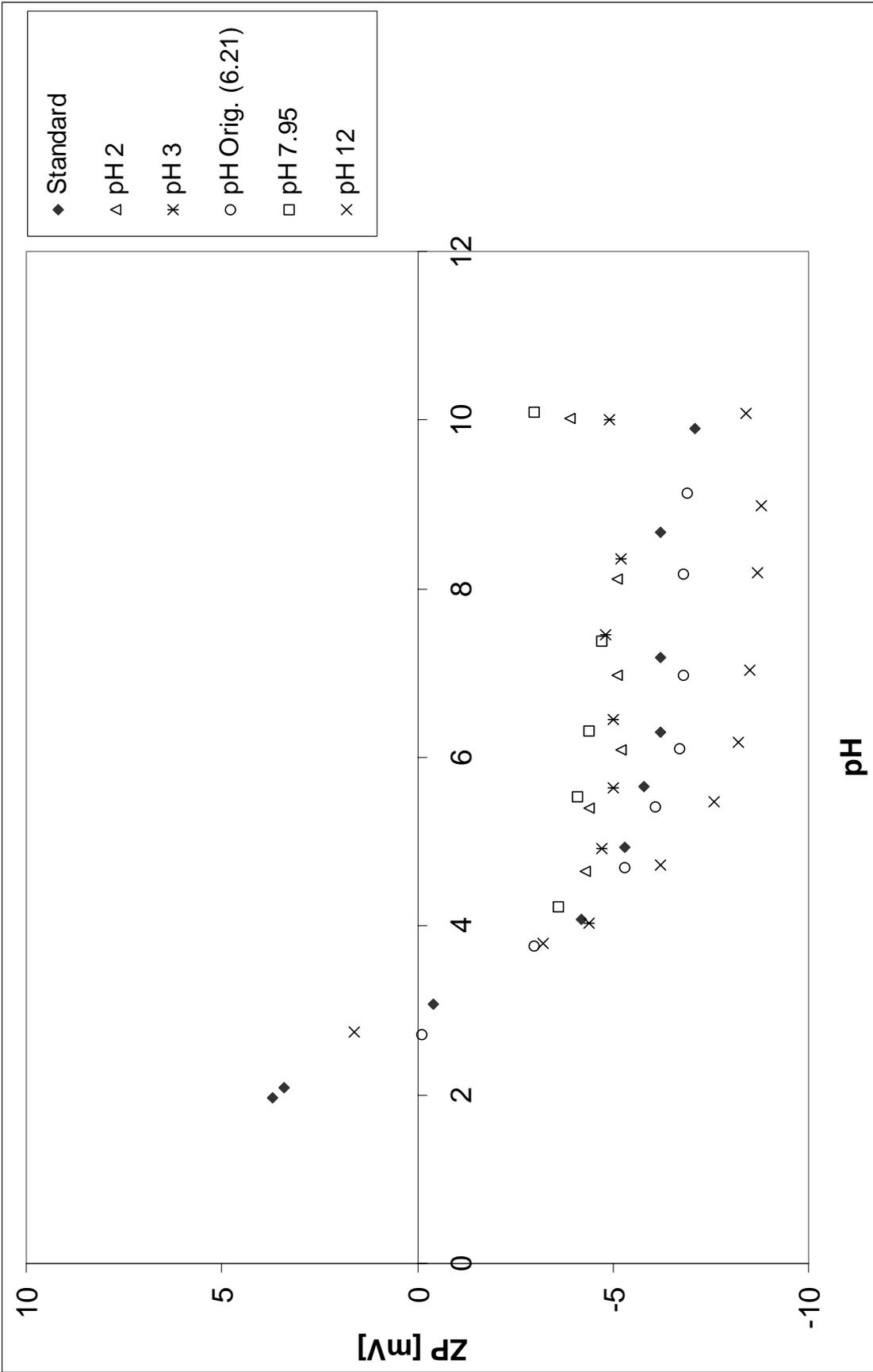


Abbildung 58: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei Behandlung der Rainbowfaser mit 0.001n Persofter L

Das Zetapotential der mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC) behandelten Rainbowfasern ist bei allen pH-Werten weniger negativ als das der unbehandelten Faser (Standard). Mit steigendem pH-Wert nimmt die Menge an Tensid auf der Faser zu. Der isoelektrische Punkt liegt bei allen Messungen zwischen 2.5 und 4.0. Bei der Untersuchung der Rainbowfaser, die mit P-DADMAC bei pH 12 behandelt worden ist, ist das Zetapotential im gesamten Messbereich positiv.

Das Zetapotential aller mit N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) behandelten Fasern liegt deutlich über dem der unbehandelten Faser. Bei der Behandlung der Fasern mit N-CPC sind bei den einzelnen pH-Messreihen fast keine Unterschiede zu erkennen, es gibt keine pH-Abhängigkeit. Die Wechselwirkung von Rainbow 60 ist mit P-DADMAC wesentlich besser als mit N-CPC.

Durch Behandlung der Rainbowfasern mit Persoftal L liegt das Zetapotential im stark alkalischen (pH 12) und im schwach sauren (pH 6.21) Bereich unter dem der unbehandelten Faser. Die Kurven der bei pH 3, 4 und 7.95 mit Persoftal L behandelten Fasern sind sehr ähnlich. Es kann im stark alkalischen Bereich Tensid an der Faser adsorbiert werden. Das Zetapotential ist negativer als das der unbehandelten Faser (Standard).

In der folgenden Abbildung sind die Abhängigkeiten der Zetapotentiale von den pH-Werten der extrahierten unbehandelten, der extrahierten und mit P-DADMAC und N-CPC – bei verschiedenen pH-Werten - behandelten Rainbowfasern zusammengefasst. Diese drei Kurven zeigen nur sehr geringe Unterschiede. Es kann an der extrahierten Rainbowfaser weder P-DADMAC noch N-CPC adsorbiert werden.

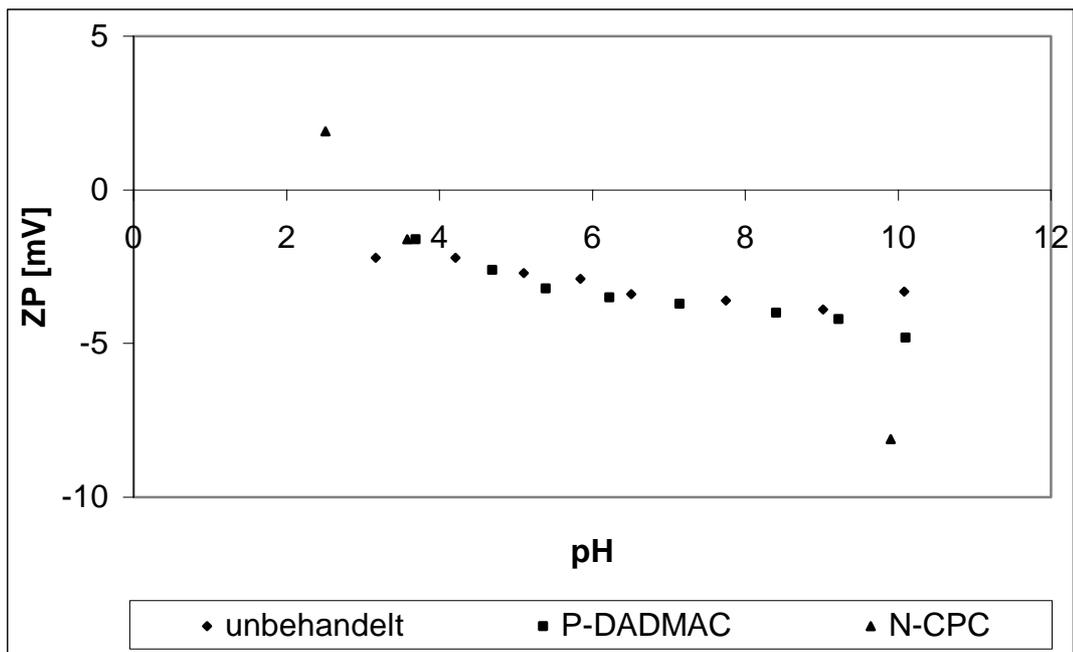


Abbildung 59: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der extrahierten Rainbowfaser

4.2.2.1.3 Umladung der Rainbowfaser mit Tensiden unterschiedlicher chemischer Struktur

Die Adsorptionsversuche wurden mit unterschiedlich großen kationischen und anionischen Tensiden verschiedener chemischer Struktur bei einem pH-Wert von acht durchgeführt. Dabei sollte die negativ geladenen Zellulosefaser Rainbow umgeladen werden. Alle Tenside, deren Molekulargewicht bekannt ist, wurden in einer Konzentration von 0,05n verwendet, die anionischen Tenside Persoftal L und Ultravon GP wurden mit einer Konzentration von 2g/L eingesetzt. Die Tenside wurden mittels Titrator in kleinen Mengen zudosiert. Die anionischen Tenside Alkanol XC und Natriumdodecylsulfat (SDS) sind nur in geringer Menge an der Faser adsorbiert.

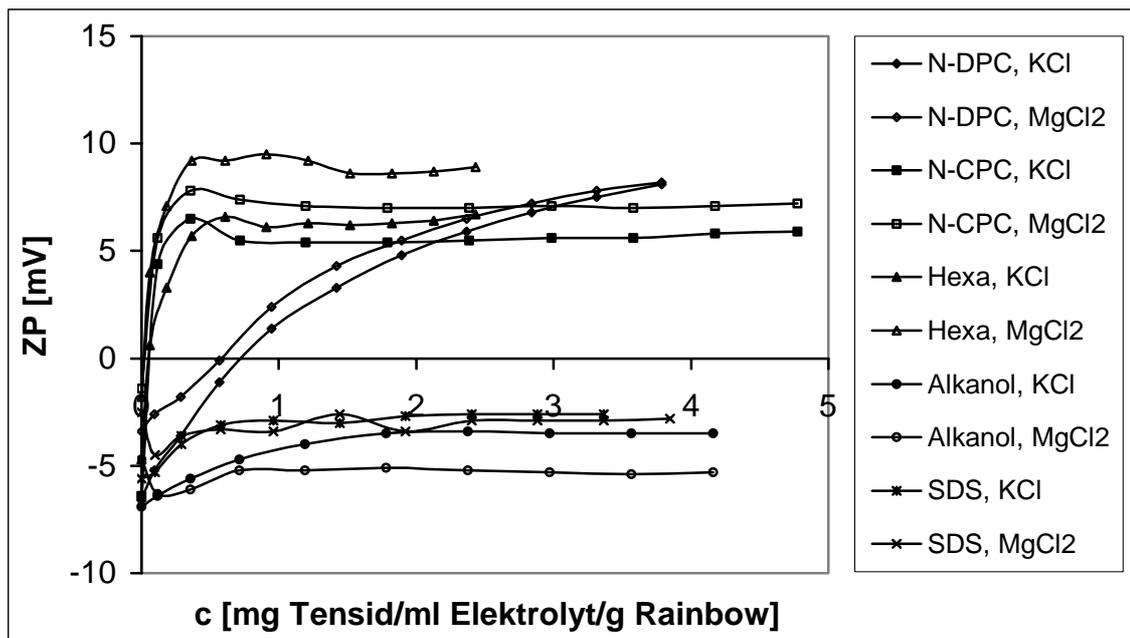


Abbildung 60: Umladung von Rainbow 60 mit verschiedenen kationischen und anionischen Tensiden in KCl und MgCl₂

Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa) kann am besten in Gegenwart von MgCl₂ an Rainbow 60 adsorbieren. Es wird ein Zetapotential von +8.9mV erreicht. Die Adsorptionskurven von diesem Tensid und von N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) verlaufen nach Langmuir. Das Molekulargewicht dieser beiden Tenside liegt bei 364.46g/mol bzw. 321.98g/mol. Die Adsorption von N-Dodecylpyridiniumchlorid (N-DPC) mit einem Molekulargewicht von 283.89g/mol verläuft nach Freundlich. Das Zetapotential ist mit +8.2mV in KCl und MgCl₂ gleich groß.

N-DPC weist in Gegenwart von KCl und MgCl₂ keinen Unterschied in der Adsorption an der Rainbowfaser auf. Die Adsorption von Hexa und N-CPC ist in MgCl₂ deutlich größer als in KCl. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Magnesium-Ionen an noch vorhandenen negativ geladenen Carboxylgruppen adsorbieren können. Es ist aber auch möglich, dass durch die Mg²⁺-Ionen eine Kompensation der elektrostatischen Abstoßung stattfinden.

Die Struktur und daher auch das Molekulargewicht der anionischen Tenside Persofital L und Ultravon GP sind nicht bekannt.

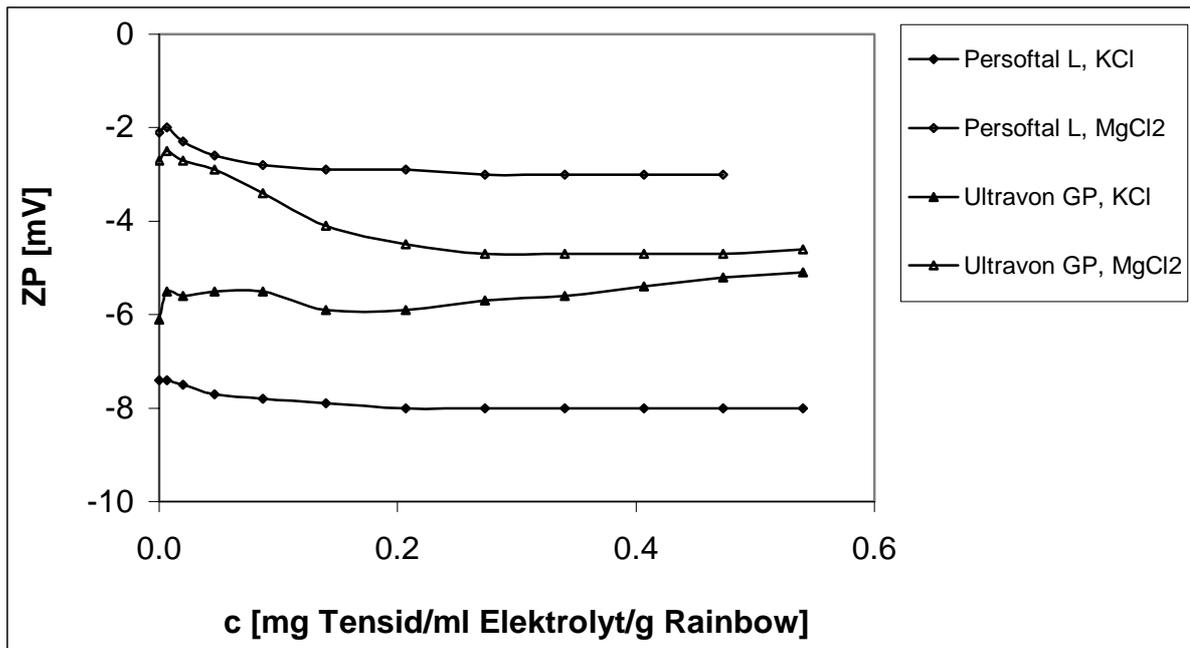


Abbildung 61: Umladung von Rainbow 60 mit Persoftal L und Ultravon GP in KCl und $MgCl_2$

Diese beiden anionischen Tenside können nicht an der Faser Rainbow 60 adsorbiert werden. Dies ist erstaunlich, da die kationisierte Faser auch geringe Mengen der negativ geladenen Tenside Alkanol XC und SDS adsorbieren kann. Verantwortlich für dieses Verhalten könnten Zusatzstoffe oder Verunreinigungen in den Tensiden Persoftal L und Ultravon GP sein, welche aus Tensidmischungen zusammengesetzt sind.

4.2.2.1.4 Behandlung der Rainbowfaser mit Dispergiermitteln

Nach Behandlung der Rainbowfasern mit drei verschiedenen anionischen Dispergiermitteln wurden diese 15 Minuten mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser gespült. Diese Fasern wurden dann mittels EKA zur Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert vermessen. Dabei wurde sowohl eine 0.001n als auch eine 0.0001n KCl-Lösung verwendet.

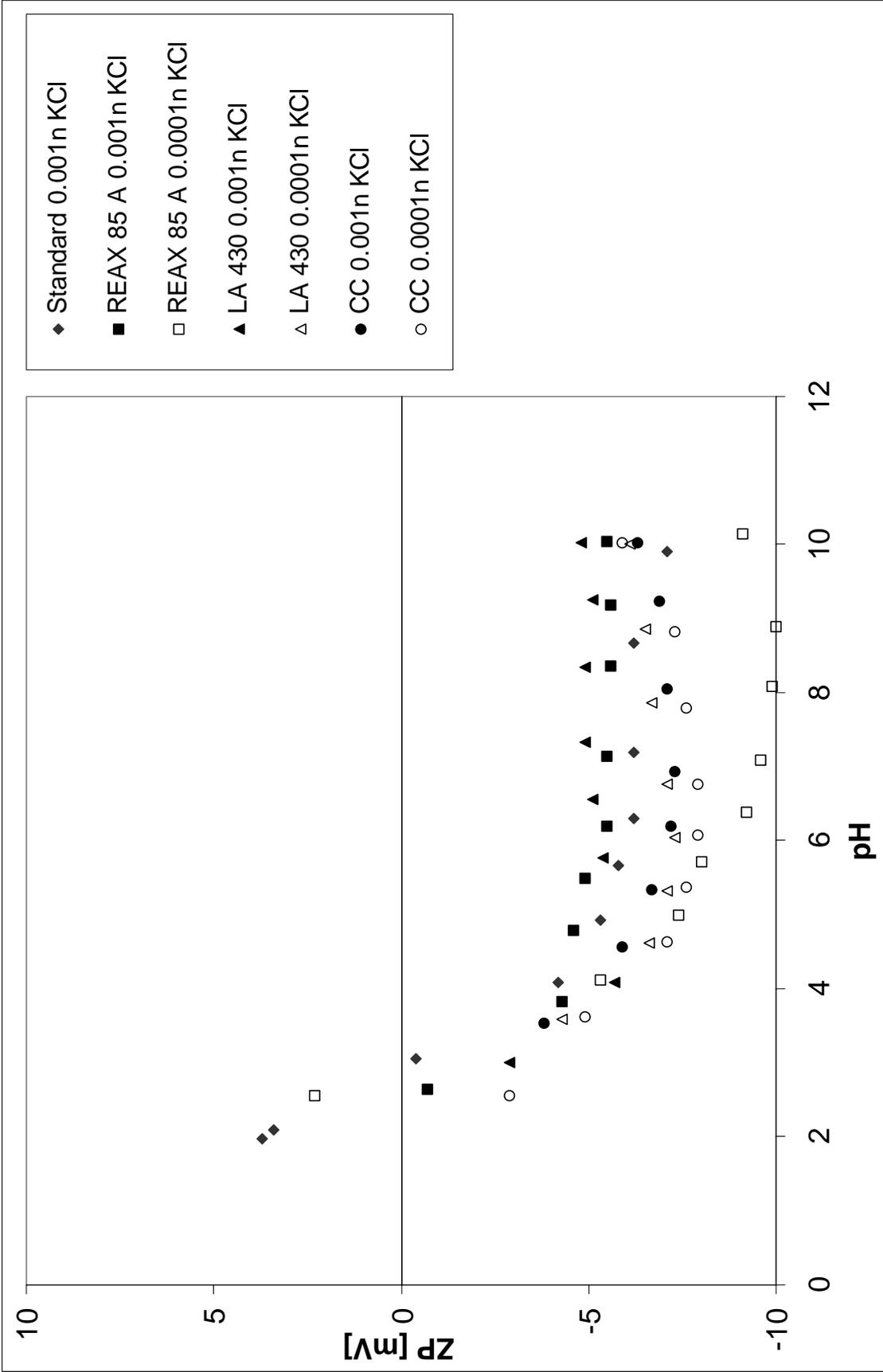


Abbildung 62: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der mit unterschiedlichen Dispergiernitteln der Fa. Ciba behandelten Rainbowfaser

Das Zetapotential aller mit diesen anionischen Dispergiermitteln behandelten Rainbowfasern ist bei einer KCl-Normalität von 0.0001 geringer als bei 0.001. Alle Untersuchungen in Gegenwart von 0.0001n KCl haben ein negativeres Zetapotential als die unbehandelte Faser in 0.001n Elektrolyt.

REAX 85 A zeigt im alkalischen pH-Bereich einen sehr großen Zetapotential-Unterschied bei Messung in den beiden unterschiedlichen Konzentration des Elektrolyten. In 0.0001n KCl ist das Potential um 5mV negativer als in 0.001n Lösung. Dieses Dispergiermittel kann bei geringerer Salzkonzentration stark an der Rainbowfaser adsorbieren. Im stark sauren Bereich ist das Zetapotential in Gegenwart der verschiedenen Elektrolytkonzentrationen annähernd gleich.

Die Kurven von LA 430 weisen einen ähnlichen Verlauf auf, doch ist der Unterschied im alkalischen Bereich mit 2mV wesentlich geringer.

Das Dispergiermittel CC zeigt keinen signifikanten Unterschied in 0.001n im Vergleich zur 0.0001n KCl.

LA 430 und REAX 85 A sind in 0.001n KCl etwas weniger negativ als die unbehandelte Rainbowfaser. LA 430 in 0.0001n und CC in beiden Konzentrationen der KCl haben ein geringfügig negativeres Zetapotential. REAX 85 A hat in 0.0001n KCl ein wesentlich negativeres Potential als die unbehandelte Faser in 0.001n Lösung. Dieses anionische Dispergiermittel kann am besten an Rainbow 60 adsorbieren und negativiert dadurch deren Zetapotential.

4.2.2.1.5 Bestimmung der optimalen Elektrolytkonzentration für die EKA-Messungen

Das Zetapotential der gewaschenen Rainbowfasern wurde bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen vermessen. Dazu wurde 1g der Fasern in der entsprechenden KCl-Lösung für 100 Minuten gequollen. Die Ergebnisse der Messung mit 0.05n KCl mussten verworfen werden, da die Leitfähigkeit bereits zu Beginn der Messung zu hoch gewesen war und dadurch eine Messung unmöglich gemacht hatte.

Tabelle 31: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei unterschiedlichen KCl-Normalitäten

pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]	pH	ZP [mV]
	0.01n KCl		0.005n KCl		0.001n KCl		0.0005n KCl		0.00001n KCl		0.00005n KCl
	Standard		REAX 85 A		REAX 85 A		LA 430		LA 430		CC
3.11	2.9	2.12	23.7	1.77	5.5	2.73	9.4	3.19	1.2	3.01	2.7
4.86	-1.7	4.81	-4.6	2.62	-1.1	4.29	-9.0	5.27	-8.9	4.11	-7.4
5.27	-1.6	5.48	-4.6	4.96	-8.0	4.61	-6.3	5.63	-8.6	4.94	-6.5
7.06	-4.0	7.22	-4.9	5.51	-7.5	6.83	-9.3	7.25	-10.3	6.93	-8.2
7.24	-3.9	7.41	-5.1	7.00	-7.9	7.08	-10.0	7.73	-9.4	7.27	-9.2
9.97	-4.7	10.08	-5.1	8.10	-7.5	10.32	-7.4	9.99	-10.2	9.98	-10.2
				9.98	-6.9						

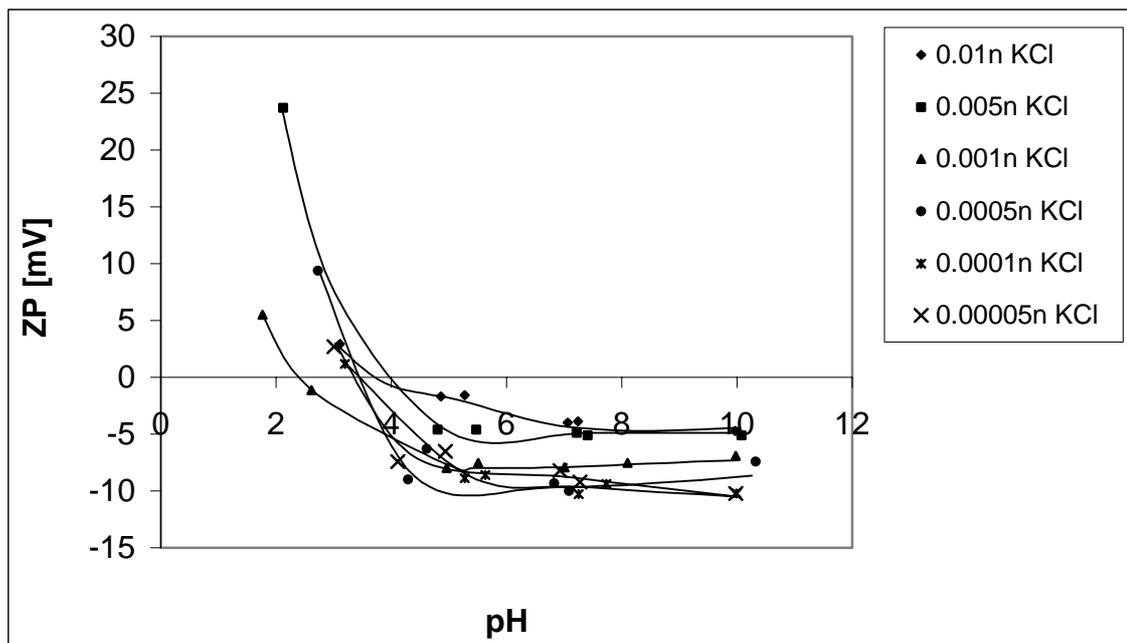


Abbildung 63: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert bei unterschiedlichen KCl-Normalitäten

Mit steigender Normalität der KCl-Lösung wird das Zetapotential im Plateau weniger negativ. Für dieses Verhalten ist die Kompression der elektischen Doppelschicht mit zunehmender Ionenstärke verantwortlich. Der isoelektrische Punkt liegt bei einer Elektrolyt-Normalität von 0.001 mit pH 2.5 im stark sauren Bereich. Bei allen anderen Untersuchung liegt der IEP zwischen einem pH-Wert von 3.5 und 4.0.

Tabelle 32: Abhängigkeit des Zetapotentials von verschiedenen KCl-Normalitäten bei unterschiedlichen pH-Werten

[n] KCl	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]	ZP [mV]
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
0.01	3.2193	0.4370	-1.5775	-2.9556	-3.8287	-4.3282	-4.5855	-4.7320
0.005	5.1993	-3.0044	-4.6525	-4.4292	-4.6619	-5.7532	-6.6129	-5.0900
0.001	-3.1792	-6.4446	-7.7000	-7.9186	-7.7592	-7.5662	-7.3696	-6.8850
0.0005	5.3230	-4.8966	-9.7720	-10.8038	-9.4926	-7.3390	-5.8436	-6.5070
0.0001	2.7037	-4.0106	-7.8545	-9.5594	-9.8837	-9.5858	-9.4241	-10.1570
0.00005	2.2491	-4.8920	-8.3015	-9.1488	-8.6033	-7.8344	-8.0095	-10.3040

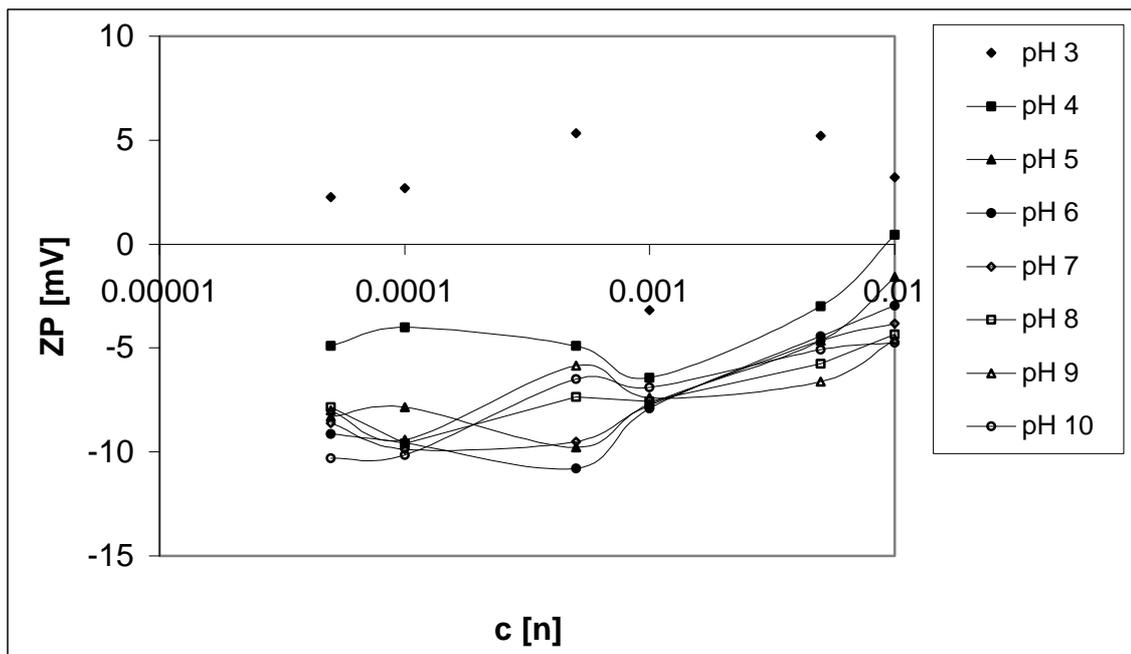


Abbildung 64: Abhängigkeit des Zetapotentials von verschiedenen KCl-Normalitäten bei unterschiedlichen pH-Werten

Anhand dieser Untersuchungen sollte die ideale Elektrolytkonzentration für die Messung des Zetapotentials mittels EKA gefunden werden. Die ideale Normalität der KCl-Lösung liegt bei 0.0001. Hier ist die Differenz des Zetapotentials zwischen den einzelnen pH-Werten relativ groß und der isoelektrische Punkt, der bei etwa 3.5 liegt, ist nicht im stark sauren Bereich. Dadurch ist der problematische Einfluss der hohen Leitfähigkeit auf die Messgenauigkeit relativ gering.

4.2.2.1.6 Vergleich der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Das Zetapotential der ungequollenen und auch der gequollenen höher kationisierten (120mmol/kg) Rainbowfaser wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert mittels EKA ermittelt. In den folgenden Tabellen sind zum Vergleich auch die Werte für die weniger stark kationisierte Faser (60mmol/kg) angegeben.

Tabelle 33: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der 60mmol/kg kationisierten ungequollenen und gequollenen Rainbowfasern

R 60, ungequollen		R 60, gequollen	
pH-Wert	Zetapotential [mV]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
9.96	-7.7	10.02	-5.8
9.14	-8.1	9.04	-5.6
8.00	-8.1	7.33	-5.5
6.91	-8.0	6.16	-5.4
6.27	-7.7	4.46	-4.7
5.50	-7.4	3.09	-3.5
4.76	-6.6	2.18	1.9
3.82	-3.8		
2.80	-2.3		
1.99	-1.6		

Tabelle 34: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der 120mmol/kg kationisierten ungequollenen und gequollenen Rainbowfasern

R 120, ungequollen		R 120, gequollen	
pH-Wert	Zetapotential [mV]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
9.11	-1.2	9.16	-4.1
8.41	-1.6	8.48	-3.2
7.39	-1.7	7.88	-3.4
6.50	-1.8	7.17	-2.9
5.76	-2.0	6.28	-2.4
5.16	-2.0	5.47	-1.5
4.25	-0.8	3.64	-1.1
3.19	1.8	2.45	-1.4
2.35	5.0		

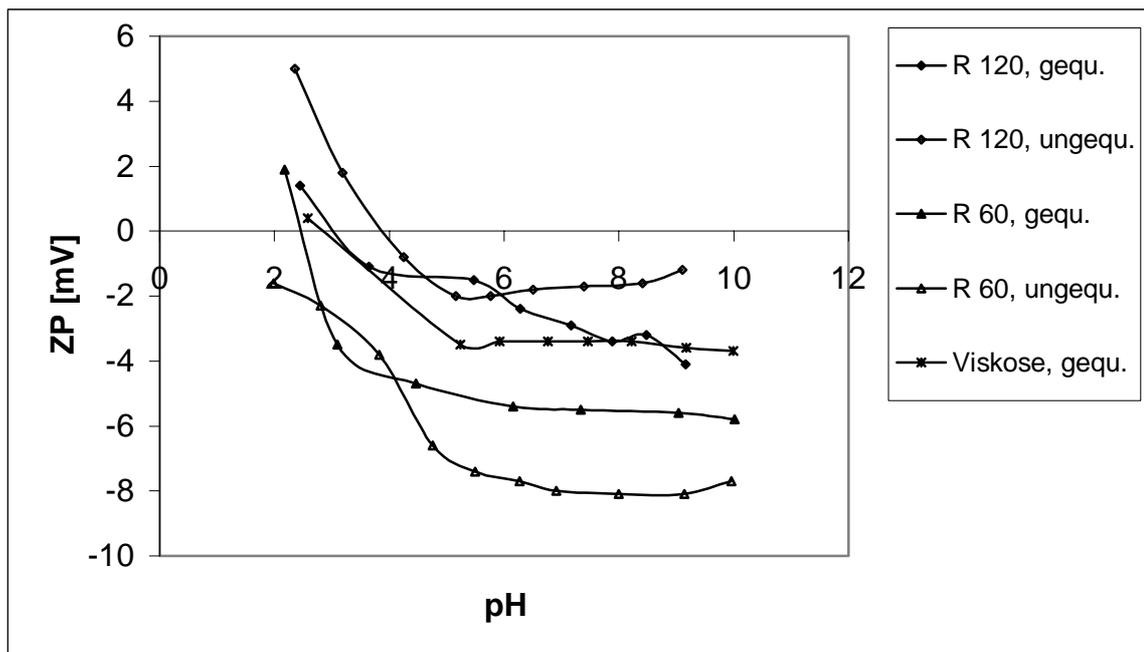


Abbildung 65: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfaser und der gequollenen Viskose

Das Zetapotential der höher kationisierten Rainbowfaser (120mmol/kg) ist geringfügig weniger negativ als das der mit 60mmol/kg kationisierten Faser. Rainbow 120 ist im ungequollenen Zustand um 6mV weniger negativ als die ebenfalls ungequollene Faser Rainbow 60. Das Potential von Rainbow 60 beträgt im Plateaubereich -8.0mV , das von Rainbow 120 liegt bei etwa -2.0mV . Der Zetapotential-Unterschied der gequollenen Fasern ist mit 2.5mV wesentlich geringer. Es stehen in der höher kationisierten Rainbowfaser mehr positiv geladene Gruppen zur Verfügung.

Durch Quellung von Rainbow 60 erreicht man im alkalischen und neutralen pH-Bereich ein weniger negatives Zetapotential. Die Struktur der Fasern weitet sich durch diesen Vorgang auf und es stehen mehr Oberflächen mit ihren positiv geladenen Ionen des Kationisierungsmittels zur Verfügung. Im sauren Bereich ist im Zetapotential kein wesentlicher Unterschied zwischen den unterschiedlich stark kationisierten Fasern zu erkennen. In Rainbow 120 führt Quellung nicht zu diesem Effekt.

4.2.2.2 Ladung mittels Particle Charge Detector PCD

Für die Charakterisierung der Dispergiermittel von der Fa. Ciba wurde die Ladung der drei verschiedenen Dispergiermitteln CC, LA 430 und REAX 85 A durch Titration der anionischen Dispergiermittel mit 0.001n N-Cetylpyridiniumchlorid.

Tabelle 35: Ladung der Dispergiermittel von der Fa. Ciba

Dispergiermittel	Ladung [C/g]
CC	-212.40 ± 2.40
LA 430	-209.21 ± 1.99
REAX 85 A	-165.55 ± 1.51

Die Untersuchung der Dispergiermittel der Fa. Ciba zeigt, dass die Ladungen von LA 430 und CC sehr ähnlich sind und die von REAX 85 A etwas niedriger liegt.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Tenside erfolgte mit dem Konduktometer 703 der Fa. Knick. Die Untersuchungen des Adsorptionsvermögens verschiedener Tenside an der Rainbowfaser wurden mit 0.001n Tensiden durchgeführt. Zuerst wurden die Tenside auf pH-Werte zwischen 3 und 10 eingestellt und es wurde ihre Ladung mittels PCD bestimmt. Anschließend wurde 1g der Rainbowfaser (60mmol/kg) 10 Minuten in 50g 0.001n Tensid bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Restladung der Tensidlösung ermittelt. Aus der sich ergebenden Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung konnte die Menge an adsorbiertem Tensid an der Faser berechnet werden.

Es kann auch sein, dass kein Tensid an der Faser adsorbiert wird, sondern dass Ladung von der Rainbowfaser heruntergelöst wird. In diesem Fall ist in den nachfolgenden Tabellen unter „mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser“ ein negativer Wert zu finden.

4.2.2.2.1 Adsorption von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC) an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n P-DADMAC bestimmt.

Tabelle 36: Leitfähigkeit und Ladung von P-DADMAC bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	7.724	244.27 ± 2.11
5.5	0.065	255.33 ± 3.09
6.5	0.069	265.39 ± 1.89
7.5	0.074	280.10 ± 2.36
10.0	1.051	272.65 ± 4.02

Nach Behandlung der Rainbowfaser mit einer 0.001n P-DADMAC folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an P-DADMAC an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 37: Adsorption von P-DADMAC an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
roh, ungequollen		
3.0	243.17 ± 3.62	-0.0036 ± -0.00003
5.5	242.70 ± 2.01	0.0221 ± 0.0001
6.5	251.87 ± 1.99	0.0418 ± 0.0006
7.5	267.77 ± 2.54	0.0945 ± 0.0016
10.0	257.79 ± 3.04	0.0642 ± 0.0010
roh, gequollen		
3.0	187.71 ± 2.49	0.0926 ± 0.0014
5.5	189.53 ± 2.01	0.0479 ± 0.0009
6.5	204.18 ± 2.32	0.0629 ± 0.0011
7.5	188.60 ± 2.12	0.0920 ± 0.0014
10.0	180.08 ± 2.38	0.0718 ± 0.0011

gewaschen, ungequollen		
3.0	284.30 ± 2.30	0.0671 ± 0.0008
5.5	279.31 ± 1.89	0.0744 ± 0.0011
6.5	276.99 ± 1.27	0.0735 ± 0.0009
7.5	277.85 ± 2.04	0.0807 ± 0.0013
10.0	271.52 ± 2.14	0.0438 ± 0.0007
gewaschen, gequollen		
3.0	189.78 ± 2.45	0.0429 ± 0.0005
5.5	208.33 ± 2.48	0.0650 ± 0.0008
6.5	215.72 ± 2.32	0.0362 ± 0.0002
7.5	210.41 ± 1.98	0.0486 ± 0.0005
10.0	180.06 ± 2.03	0.0602 ± 0.0006

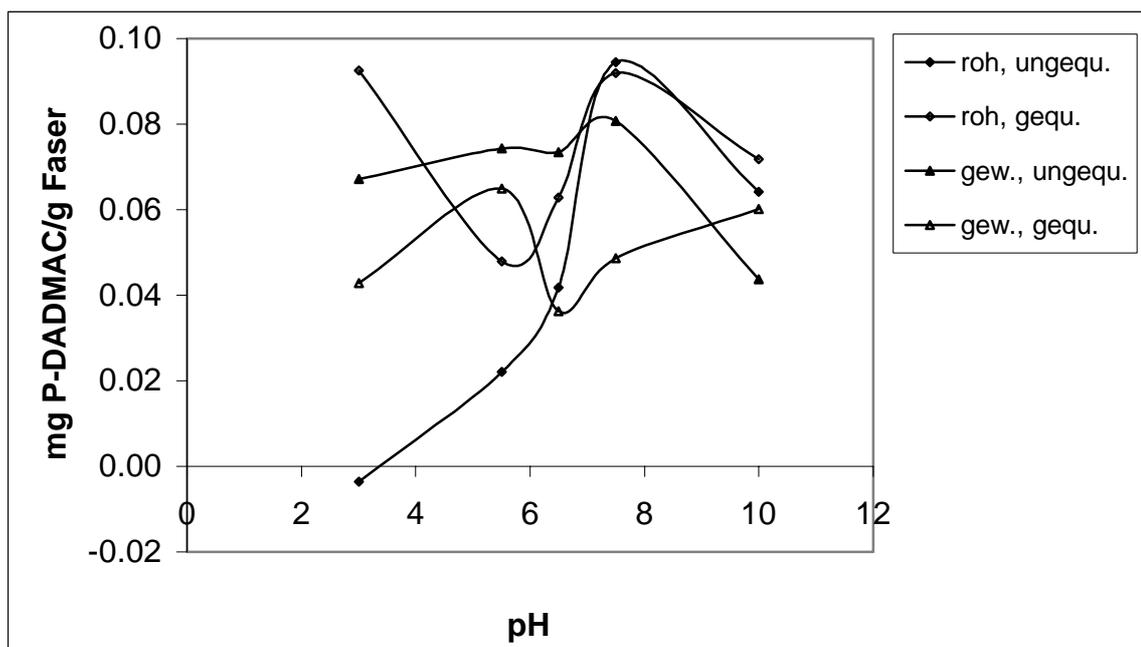


Abbildung 66: Adsorbierte Menge P-DADMAC an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Adsorption von P-DADMAC an die rohe Rainbowfaser ist nach Quellung höher als ohne Quellung. Es wird die Porenstruktur aufgeweitet, wodurch mehr Tensid in diese vergrößerten Poren eindringen kann. Bei der gewaschenen Rainbowfaser ist es genau umgekehrt. Das Adsorptionsvermögen der Faser wird durch die Quellung verringert. Nach dem Waschen der Faser führt das Quellen zu keiner verbesserten Zugänglichkeit der Poren.

Das Maximum der Adsorption an der rohen ungequollenen Rainbowfaser liegt mit 0.09mg P-DADMAC/g Rainbow 60 bei pH 7.5. Die Ladung des reinen Tensids liegt, je nach pH-Wert, zwischen 250 und 300C/g. Sie steigt mit steigendem pH-Wert, aber bei pH 10 ist sie geringer als bei pH 7.5.

4.2.2.2.2 Adsorption von N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n N-CPC bestimmt.

Tabelle 38: Leitfähigkeit und Ladung von N-CPC bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	5.918	254.62 ± 3.02
5.5	0.101	221.95 ± 2.38
6.5	0.104	263.03 ± 2.76
7.5	0.115	267.51 ± 2.84
10.0	0.691	233.31 ± 2.89

Nach Behandlung der Rainbowfaser mit der Tensidlösung folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n N-CPC an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 39: Adsorption von N-CPC an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
roh, ungequollen		
3.0	192.21 ± 1.80	0.0770 ± 0.0009
5.5	133.85 ± 2.11	0.0777 ± 0.0006
6.5	136.31 ± 2.03	0.1675 ± 0.0022
7.5	138.59 ± 1.98	0.1691 ± 0.0018
10.0	72.55 ± 1.94	0.2070 ± 0.0035

roh, gequollen		
3.0	181.54 ± 2.87	0.0732 ± 0.0007
5.5	155.46 ± 2.34	0.1583 ± 0.0021
6.5	168.60 ± 2.57	0.1414 ± 0.0017
7.5	185.23 ± 2.39	0.1151 ± 0.0010
10.0	119.30 ± 2.91	0.1770 ± 0.0024
gewaschen, ungequollen		
3.0	199.13 ± 3.07	0.0597 ± 0.0007
5.5	170.01 ± 2.52	0.0209 ± 0.0003
6.5	180.31 ± 2.67	0.1067 ± 0.0011
7.5	168.46 ± 2.17	0.1373 ± 0.0014
10.0	81.94 ± 2.45	0.2535 ± 0.0034
gewaschen, gequollen		
3.0	193.17 ± 3.82	0.0894 ± 0.0011
5.5	210.04 ± 2.85	0.0958 ± 0.0010
6.5	193.22 ± 2.48	0.0964 ± 0.0014
7.5	174.17 ± 2.59	0.1319 ± 0.0018
10.0	131.12 ± 3.19	0.1283 ± 0.0021

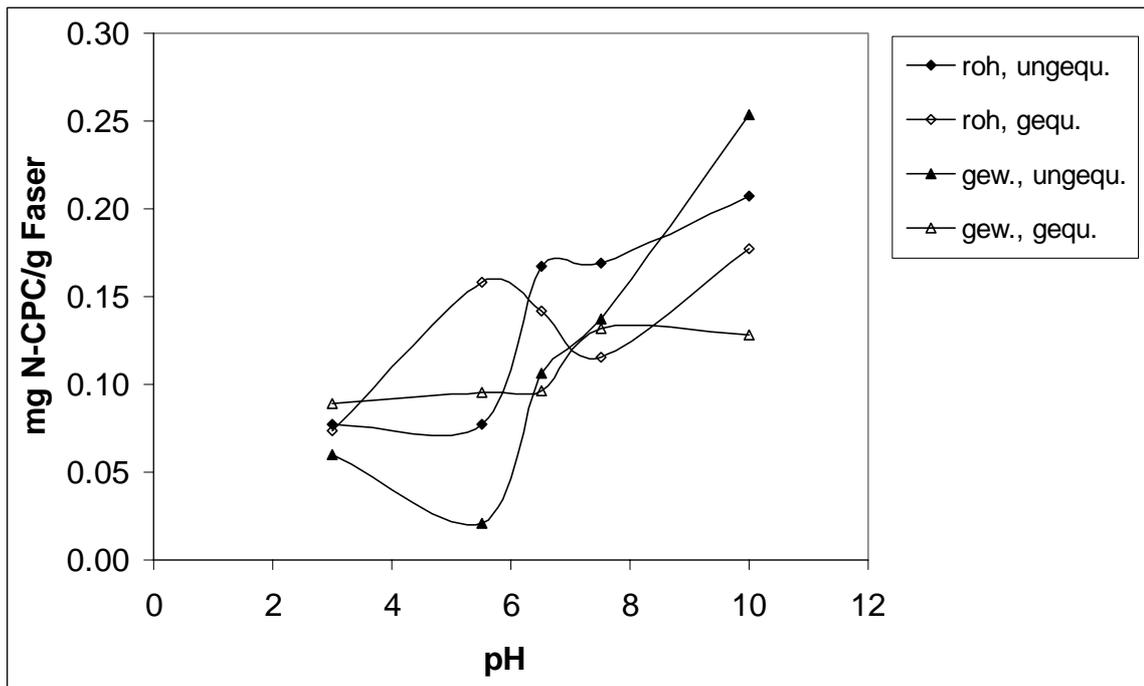


Abbildung 67: Adsorbierte Menge N-CPC an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das Maximum der Adsorption von N-Cetylpyridiniumchlorid an der Rainbowfaser liegt im alkalischen. Im alkalischen pH-Bereich ist die Faser anionischer, weshalb mehr positiv geladenes Tensid N-CPC adsorbiert werden kann. Bei stark alkalischen pH-Werten kann die morphologische Struktur der Rainbowfaser verändert sein. Die Adsorption ist sowohl an der rohen als auch an der gewaschenen Faser nach Quellung geringer als ohne Quellung. 1g der gewaschenen ungequollenen Rainbowfaser kann bei einem pH-Wert von 10 0.25mg N-CPC/g Faser adsorbieren. Im sauren Bereich ist die Tensidadsorption nach Quellung höher als ohne Quellung. Die Ladung des reinen Tensids liegt im gesamten pH-Bereich bei ca. 250C/g.

4.2.2.2.3 Adsorption von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa) an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Hexadecyltrimethylammoniumbromid bestimmt.

Tabelle 40: Leitfähigkeit und Ladung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
5.5	0.080	223.11 ± 2.03
6.5	0.075	220.24 ± 1.98
7.5	0.096	246.83 ± 3.10
10.0	1.338	208.50 ± 2.38

Nach Behandlung der gewaschenen gequollener Rainbowfaser mit Tensidlösung folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Hexadecyltrimethylammoniumbromid an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 41: Adsorption von Hexadecyltrimethylammoniumbromid an die gewaschene, gequollene Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
5.5	162.38 ± 2.36	0.0395 ± 0.0004
6.5	156.56 ± 2.46	0.0404 ± 0.0006
7.5	146.51 ± 2.02	0.0824 ± 0.0010
10.0	108.19 ± 2.24	0.0670 ± 0.0008

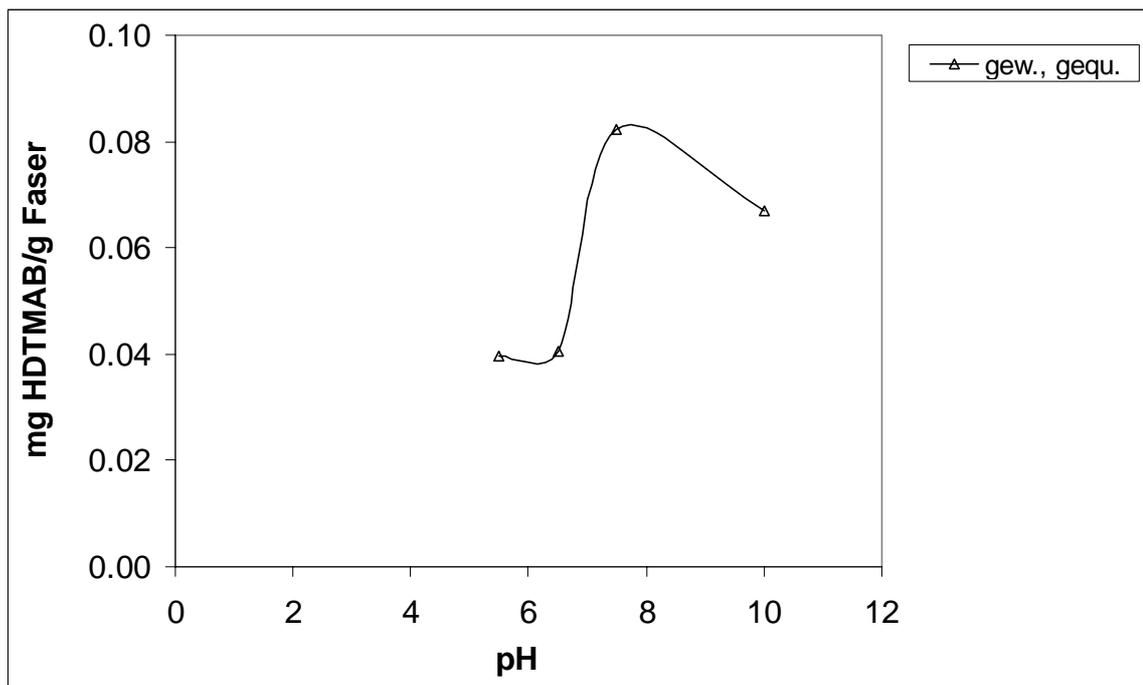


Abbildung 68: Adsorbierte Menge Hexadecyltrimethylammoniumbromid an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das Adsorptionsmaximum von Hexadecyltrimethylammoniumbromid beträgt bei pH 7.5 0.08mg/g Rainbow 60. Zwischen den pH-Werten 6 und 8 ist ein Adsorptionssprung zu finden. Im alkalischen Bereich kann die negativere Faser mehr von dem kationischen Tensid adsorbieren als im sauren pH-Bereich. Die Ladung des reinen Tensids liegt zwischen 209 und 247C/g.

Nach der Herstellung 0.001n Lösungen von N-Dodecylpyridiniumchlorid, Dodecyl-, Tetradecyl- und Octadecyltrimethylammoniumbromid wurde deren Normalität mittels PCD ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die Konzentrationen nicht erreicht wurden. Daher wurden diese Tenside nicht für Adsorptionsversuche verwendet.

4.2.2.2.4 Adsorption von Persoftal L an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Persoftal L bestimmt.

Tabelle 42: Leitfähigkeit und Ladung von Persoftal L bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	--	-2.19 ± -0.04
5.5	0.4151	-3.67 ± -0.02
6.5	0.3472	-4.24 ± -0.02
7.5	0.4481	-5.48 ± -0.04
10.0	1.1180	-7.70 ± -0.08

Nach Behandlung der Tensidlösung mit einer Rainbowfaser folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Persoftal L an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 43: Adsorption von Persoftal L an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbow
roh, ungequollen		
3.0	-1.85 ± -0.05	-8.520 ± -0.171
5.5	-3.79 ± -0.07	-5.120 ± -0.102
6.5	-4.18 ± -0.07	-3.560 ± -0.071
7.5	-4.69 ± -0.09	-0.175 ± -0.003
10.0	-6.70 ± -0.15	10.790 ± 0.196
roh, gequollen		
3.0	-1.54 ± -0.04	4.53 ± 0.087
5.5	-2.82 ± -0.06	5.30 ± 0.104
6.5	-3.79 ± -0.08	4.92 ± 0.086
7.5	-4.36 ± -0.08	4.10 ± 0.080
10.0	-5.77 ± -0.12	-2.62 ± -0.052

gewaschen, ungequollen		
3.0	-1.87 ± -0.04	-8.77 ± -0.165
5.5	-3.41 ± -0.07	-3.29 ± -0.072
6.5	-3.76 ± -0.07	-1.74 ± -0.026
7.5	-4.52 ± -0.09	0.37 ± 0.007
10.0	-6.25 ± -1.14	11.80 ± 0.232
gewaschen, gequollen		
5.5	-2.81 ± -0.05	-2.48 ± -0.037
6.5	-3.49 ± -0.07	2.01 ± 0.029
7.5	-5.17 ± -0.10	10.99 ± 0.197
10.0	-7.09 ± -1.17	22.92 ± 0.688

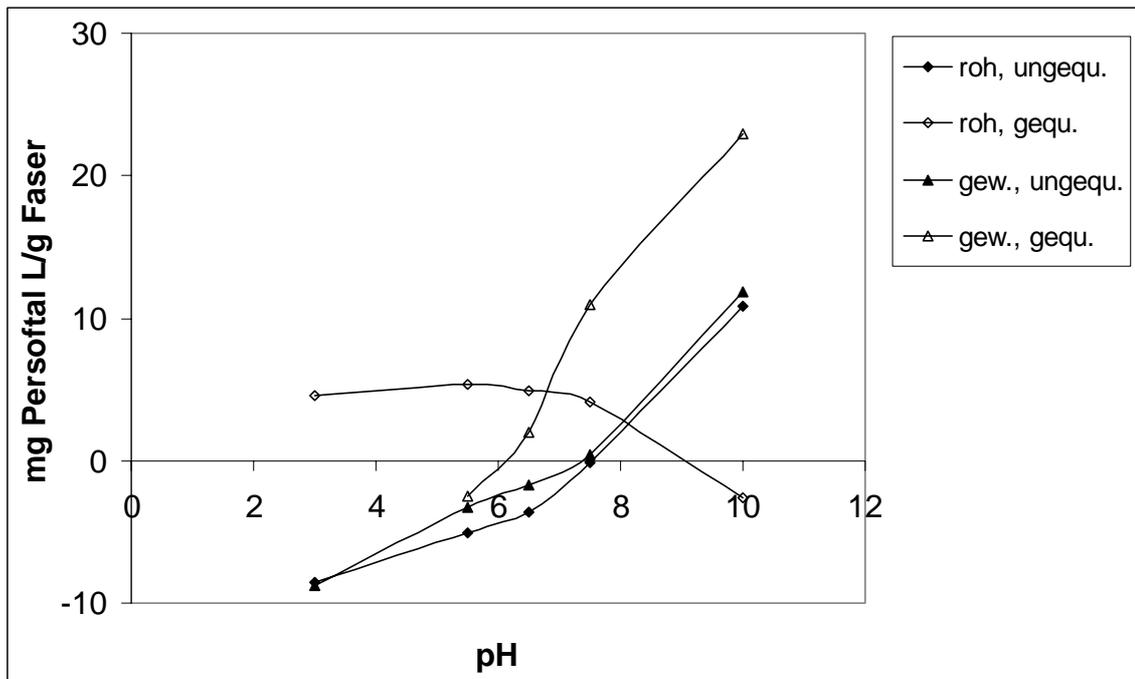


Abbildung 69: Adsorbierte Menge Persoftal L an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das anionischen Tensid Persoftal L hat, ausgenommen bei der rohen gequollenen Rainbowfaser, bei pH 10 das Maximum der Adsorption. Wenn die Faser nicht gequollen wird, ist das Adsorptionsvermögen der Fasern annähernd gleich. Die gewaschene gequollene Faser kann bei pH 10 23mg Persoftal L/g Faser adsorbieren. Im sauren Bereich wird mit Ausnahme bei der rohen gequollenen Faser negative Ladung von der Faser heruntergelöst.

Die rohe gequollene Rainbowfaser weist einen völlig anderen Adsorptions-Verlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert auf.

Die Ladung von Persoftal L ist sehr gering, sie liegt, je nach pH-Wert, zwischen 2 und 7C/g. Sie steigt mit steigendem pH-Wert.

4.2.2.2.5 Adsorption von Na-Dodecylsulfat (SDS) an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Na-Dodecylsulfat bestimmt.

Tabelle 44: Leitfähigkeit und Ladung von Na-Dodecylsulfat bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	--	-239.91 ±-3.9
5.5	0.087	-320.45 ±-2.46
6.5	0.067	-321.98 ±-2.87
7.5	0.091	-308.60 ±-2.74
10.0	0.745	-306.02 ±-4.3

Nach Behandlung der Tensidlösung mit einer Rainbowfaser folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Na-Dodecylsulfat an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 45: Adsorption von Na-Dodecylsulfat an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
roh, ungequollen		
3.0	-15.15 ± -0.28	0.1809 ± 0.0034
5.5	-198.12 ± -2.56	0.1018 ± 0.0025
6.5	-200.67 ± -2.39	0.1010 ± 0.0023
7.5	-199.92 ± -2.98	0.0814 ± 0.0017
10.0	-164.22 ± -3.59	0.1114 ± 0.0033

roh, gequollen		
3.0	-67.46 ± -1.45	0.1540 ± 0.0032
5.5	-202.93 ± -2.03	0.0825 ± 0.0016
6.5	-212.39 ± -2.25	0.0760 ± 0.0016
7.5	-215.89 ± -2.13	0.0810 ± 0.0018
10.0	-181.19 ± -3.56	0.1136 ± 0.0033
gewaschen, ungequollen		
3.0	-77.74 ± -2.33	0.1477 ± 0.0042
5.5	-207.90 ± -2.29	0.0884 ± 0.0012
6.5	-197.61 ± -2.01	0.1018 ± 0.0017
7.5	-194.58 ± -2.19	0.0905 ± 0.0015
10.0	-175.53 ± -4.16	0.1411 ± 0.0033
gewaschen, gequollen		
5.5	-220.09 ± -2.41	0.0706 ± 0.0015
6.5	-220.63 ± -2.39	0.0790 ± 0.0018
7.5	-219.78 ± -2.03	0.0851 ± 0.0012
10.0	-195.71 ± -4.98	0.1069 ± 0.0024

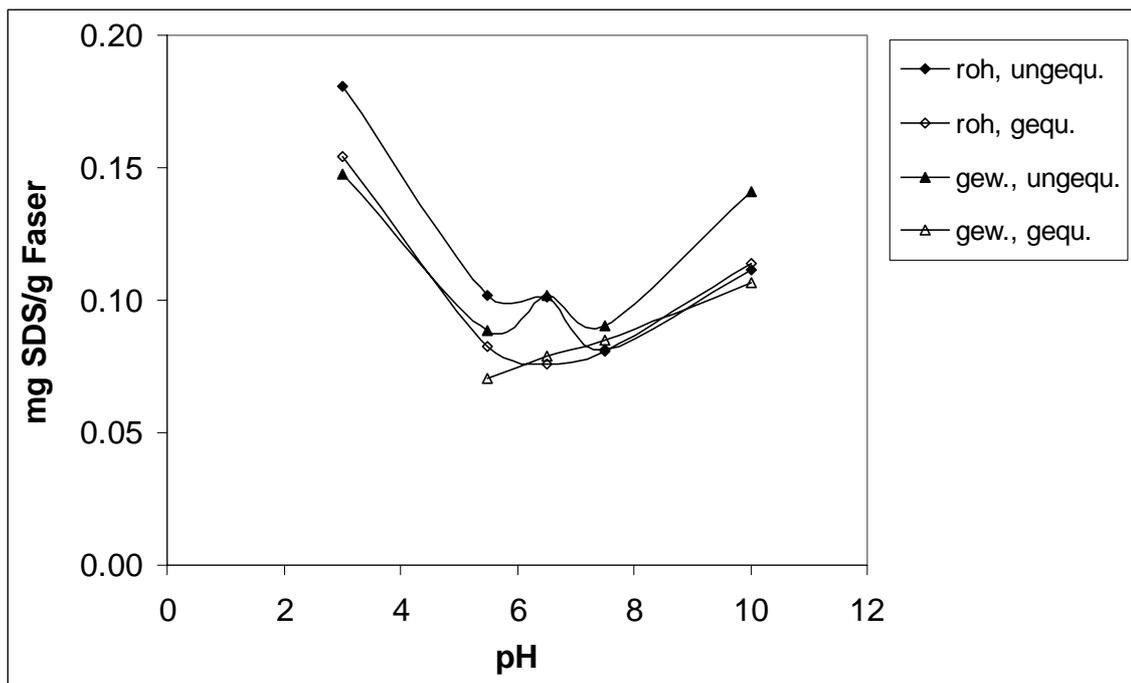


Abbildung 70: Adsorbierte Menge Na-Dodecylsulfat an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Alle vier unterschiedlich behandelten Fasern weisen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf auf. Das Tensid Na-Dodecylsulfat (SDS) zeigt ein hohes Adsorptionsvermögen bei einem pH-Wert von 3 und auch 10. Im Neutralbereich liegt das Adsorptionsminimum. Rainbow 60 ist im stark sauren pH-Bereich positiv, es kann daher mehr negatives SDS an ihr adsorbiert werden. Auf Grund auftretender morphologischer Strukturänderungen im stark alkalischen Bereich kann es zu etwas höherer SDS-Adsorption als im Neutralbereich kommen. Sowohl bei der rohen als auch bei der gewaschenen Rainbowfaser ist die Tensidadsorption ohne Quellung höher als nach Quellung. Die rohe ungequollene Faser zeigt im sauren ein höheres Adsorptionsvermögen als die gewaschene ungequollene Faser. Im alkalischen Bereich ist es genau umgekehrt. Die Ladung dieses Tensids liegt, abhängig vom pH-Wert, zwischen 240 und 310C/g. Sie nimmt von pH 3 zu pH 6.5 zu und nimmt dann bis zu pH 10 geringfügig ab.

4.2.2.2.6 Adsorption von Na-Tetradecylsulfat (STDS) an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Na-Tetradecylsulfat bestimmt.

Tabelle 46: Leitfähigkeit und Ladung von Na-Tetradecylsulfat bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	--	-213.44 ± -4.02
5.5	0.055	-263.30 ± -3.15
6.5	0.059	-262.91 ± -3.04
7.5	0.071	-263.79 ± -3.00
10.0	1.142	-269.57 ± -3.99

Nach Behandlung der Tensidlösung mit einer Rainbowfaser folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Na-Tetradecylsulfat an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 47: Adsorption von Na-Tetradecylsulfat an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
roh, ungequollen		
3.0	-50.14 ± -1.00	0.1329 ± 0.0026
5.5	-194.70 ± -3.89	0.0407 ± 0.0008
6.5	-189.01 ± -3.34	0.0482 ± 0.0009
7.5	-189.12 ± -2.87	0.0482 ± 0.0009
10.0	-177.78 ± -3.02	0.0722 ± 0.0015
roh, gequollen		
3.0	-77.08 ± -1.54	0.1014 ± 0.0021
5.5	-163.92 ± -2.46	0.0609 ± 0.0013
6.5	-165.17 ± -2.19	0.0559 ± 0.0011
7.5	-183.94 ± -1.98	0.0319 ± 0.0003
10.0	-170.92 ± -2.99	0.0530 ± 0.0007

gewaschen, ungequollen		
3.0	-62.62 ± -1.25	0.0864 ± 0.0017
5.5	-151.64 ± -2.79	0.0187 ± 0.0004
6.5	-131.90 ± -2.36	0.0554 ± 0.0011
7.5	-155.11 ± -1.99	0.0385 ± 0.0007
10.0	-164.08 ± -4.03	0.0887 ± 0.0015
gewaschen, gequollen		
5.5	-133.67 ± -2.02	1.9970 ± 0.0381
6.5	-147.09 ± -2.92	0.1066 ± 0.0021
7.5	-145.39 ± -2.85	0.1133 ± 0.0026
10.0	-127.71 ± -3.19	0.0725 ± 0.0012

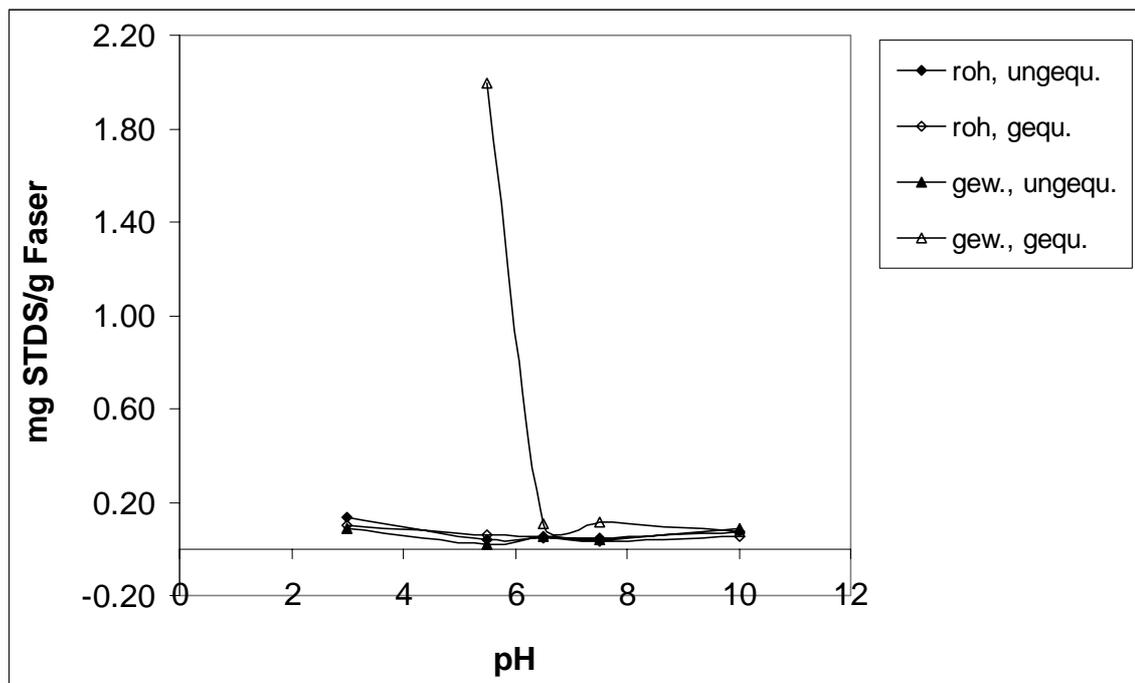


Abbildung 71: Adsorbierte Menge Na-Tetradecylsulfat an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Na-Tetradecylsulfat (STDS) adsorbiert an der unterschiedlich behandelten Rainbowfaser – mit Ausnahme der gewaschenen gequollenen Faser bei pH 5.5 - sehr ähnlich wie das zuvor diskutierte Tensid SDS. Das Maximum der Adsorption von STDS an der Rainbowfaser liegt mit fast 2mg/g bei der gewaschenen gequollenen Rainbowfaser bei einem pH-Wert von 5.5 relativ hoch. Durch das Waschen und das anschließende Quellen der Faser wird ihre

Porenstruktur stark aufgeweitet, wodurch bei pH 5.5 sehr viel STDS adsorbiert werden kann. Die restlichen Resultate sind mit Werten von 0.02 bis 0.13mg/g Faser annähernd gleich. Die Ladung des Tensids beträgt, je nach pH-Wert, zwischen 210 und 270C/g. Sie nimmt mit zunehmendem pH-Wert zu.

4.2.2.2.7 Adsorption von Alkanol XC an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Alkanol XC bestimmt.

Tabelle 48: Leitfähigkeit und Ladung von Alkanol XC bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
3.0	--	-170.55 ± -4.92
5.5	0.110	-225.61 ± -3.90
6.5	0.111	-216.99 ± -3.87
7.5	0.146	-220.92 ± -3.97
10.0	1.051	-223.54 ± -4.54

Nach Behandlung der Tensidlösung mit einer Rainbowfaser folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Alkanol XC an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 49: Adsorption von Alkanol XC an unterschiedlich behandelte Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
roh, ungequollen		
3.0	-54.22 ± -1.08	0.1065 ± 0.0021
5.5	-162.03 ± -2.44	0.0435 ± 0.0008
6.5	-164.53 ± -2.21	0.0194 ± 0.0002
7.5	-163.42 ± -2.89	0.0285 ± 0.0004
10.0	-166.00 ± -3.32	0.0313 ± 0.0009

gewaschene, ungequollene		
5.5	-152.00 ± -2.56	0.0804 ± 0.0016
6.5	-136.28 ± -1.89	0.0279 ± 0.0005
7.5	-153.80 ± -2.43	0.1162 ± 0.0021
10.0	-172.60 ± -3.34	0.0726 ± 0.0022
gewaschen, gequollen		
5.5	-184.32 ± -3.68	0.1183 ± 0.0022
6.5	-118.84 ± -2.36	0.0622 ± 0.0012
7.5	-161.79 ± -3.00	0.1029 ± 0.0019
10.0	-163.31 ± -4.68	0.0879 ± 0.0025

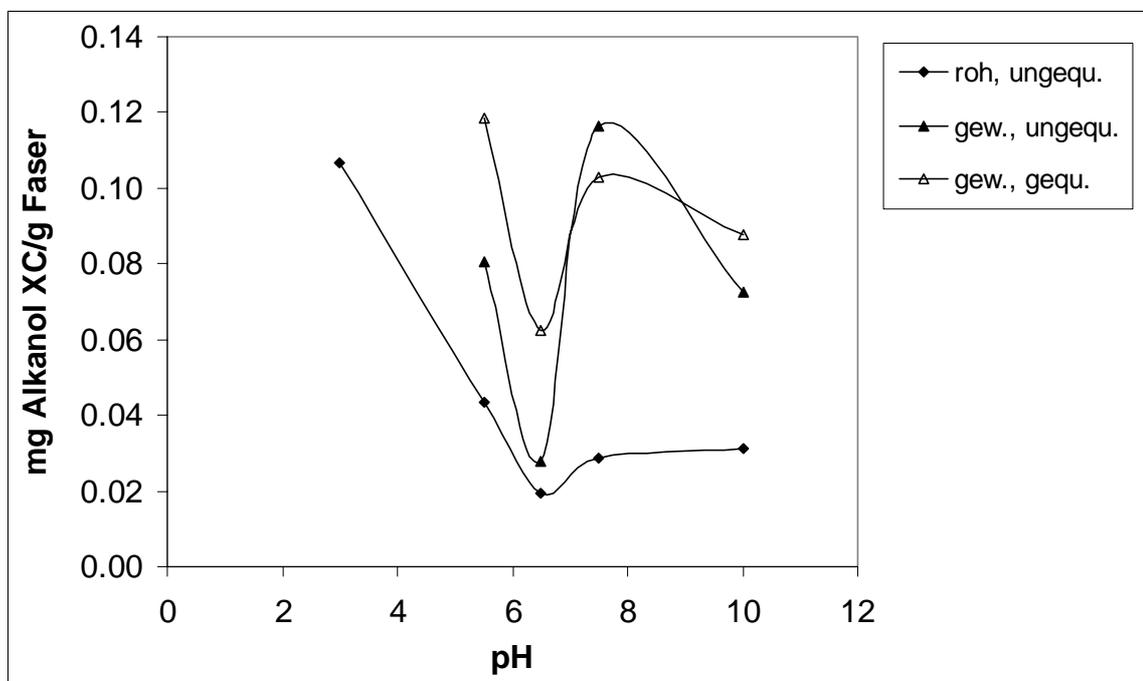


Abbildung 72: Adsorbierte Menge Alkanol XC an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das anionische Tensid Alkanol XC mit der Formel $C_{19}H_{25}O_3SNa$ hat das Adsorptionsminimum bei pH 6.5 und die Maxima der Adsorption im sauren Bereich und bei pH 8. Die gewaschene nicht gequollene Faser zeigt ein höheres Adsorptionsvermögen als die rohe nicht gequollene Faser und eine geringere Adsorption als die gewaschene gequollene Faser mit einer Ausnahme bei pH 7.5. Das Adsorptionsmaximum liegt bei 0.12mg/g Faser bei der gewaschenen gequollenen Faser mit einem pH-Wert von 5.5. Beide gewaschenen Fasern

zeigen im alkalischen pH-Bereich einen ähnlichen Kurvenverlauf, der Adsorptionssprung um den pH 7.0 ist im Falle der ungequollenen Faser deutlich größer als bei der gequollenen Faser. Die Ladung des Tensids liegt, je nach pH-Wert zwischen 170 und 226C/g. Sie ist von pH 5.5 bis 10 fast gleich.

4.2.2.2.8 Adsorption von Ultravon GP an der Rainbowfaser

Zuerst wurden die Leitfähigkeit und die Ladung von 0.001n Ultravon GP bestimmt.

Tabelle 50: Leitfähigkeit und Ladung von Ultravon GP bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	Ladung [C/g]
5.5	0.0874	-23.81 ± -0.21
6.5	0.0796	-25.93 ± -0.28
7.5	0.0905	-24.30 ± -0.27
10.0	0.8563	-24.57 ± -0.37

Nach Behandlung der Tensidlösung mit gewaschener gequollener Rainbowfaser folgte die Bestimmung der Restladung des Tensids. Aus der Differenz zwischen der Ladung und der Restladung der Tensidlösung wurde die adsorbierte Menge an 0.001n Ultravon GP an der Rainbowfaser in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet.

Tabelle 51: Adsorption von Ultravon GP an die gewaschene, gequollene Rainbowfaser

pH-Wert	Ladung [C/g]	mg adsorbiertes Tensid / g Rainbowfaser
5.5	-19.46 ± -0.33	0.688 ± 0.011
6.5	-21.33 ± -0.41	1.084 ± 0.020
7.5	-21.79 ± -0.45	0.416 ± 0.008
10.0	-20.86 ± -0.48	0.616 ± 0.012

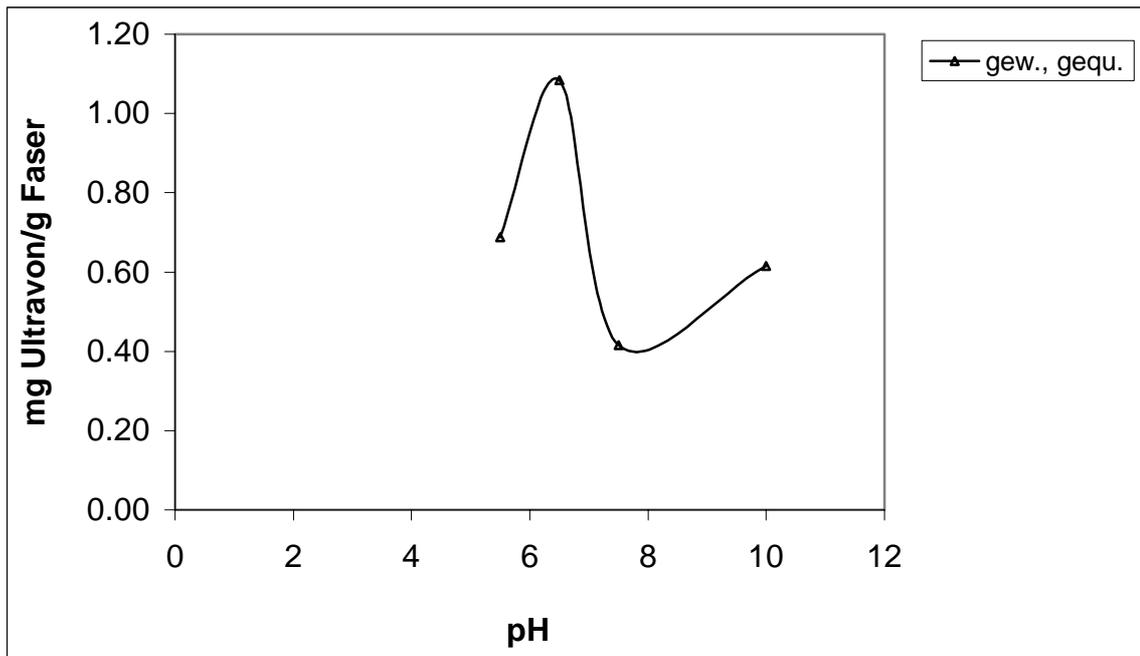


Abbildung 73: Adsorbierte Menge Ultravon GP an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das Tensid Ultravon GP hat seine höchste Adsorption an der gewaschenen gequollenen Faser bei einem pH-Wert von 6.5. Um den neutralen pH-Wert ist ein deutlicher Adsorptionssprung zu erkennen. Das Tensid weist eine geringe Ladung von ca. -25C/g auf.

Nach der Herstellung 0.001n Lösung des anionischen Tensids Na-Octylsulfat wurde die Normalität mittels PCD ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die Konzentration nicht erreicht wurde. Daher wurde dieses Tenside nicht für Adsorptionsversuche verwendet.

4.2.2.2.9 Adsorption von Tensiden an unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Für diese Versuch wurden 0.001n Na-Dodecylsulfat (SDS) und 0.001n N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) verwendet.

Tabelle 52: Adsorbierte Tensidmengen an unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Rainbowfaser	[mmol SDS / kg Faser]	[mmol N-CPC / kg Faser]
Rainbow 2/30x	0.14 ± 0.002	34.90 ± 0.667
Rainbow 5/30x	0.75 ± 0.011	34.98 ± 0.589
Rainbow 1/3x	3.14 ± 0.058	34.50 ± 0.657
Rainbow 60	20.69 ± 0.322	16.90 ± 0.338
Rainbow 2x	4.00 ± 0.065	31.43 ± 0.558

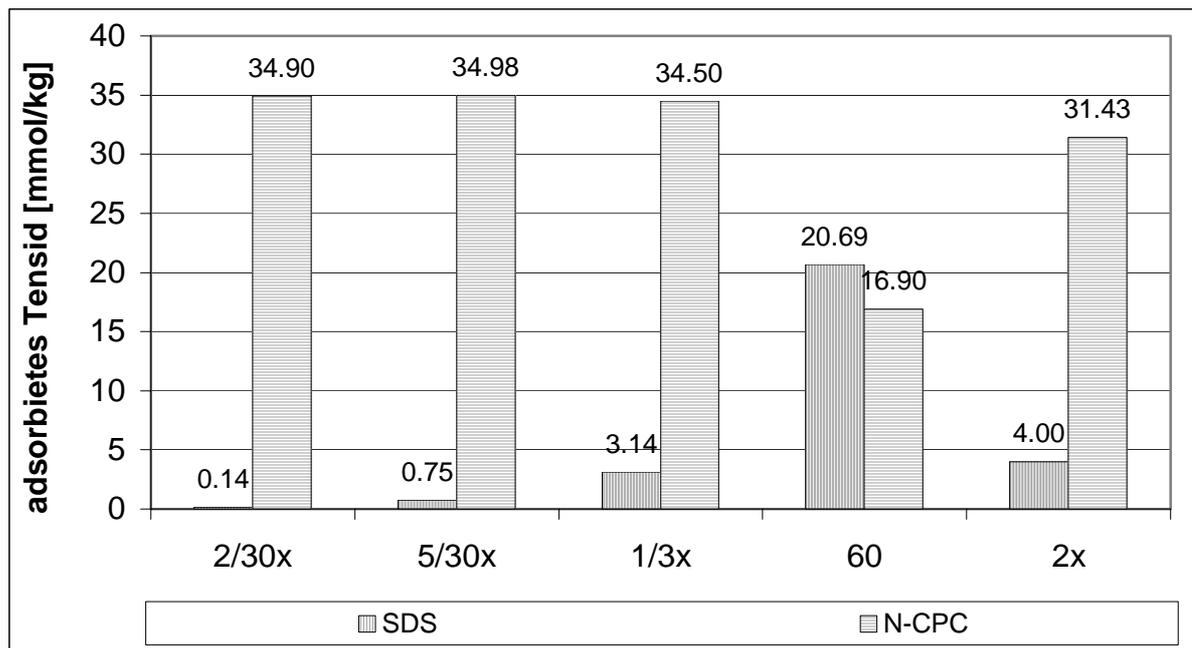


Abbildung 74: Adsorbierte Menge SDS und N-CPC an Rainbowfasern

Bei der Adsorption von Na-Dodecylsulfat steigt mit steigender Kationizität der Rainbowfaser die Menge an adsorbiertem Tensid. Dieses anionische Tensid kann an der – obwohl kationisiert – negativ geladenen Rainbowfaser nicht gut adsorbieren. Das kationische Tensid N-Cetylpyridiniumchlorid adsorbiert sehr gut an dieser Faser. Im Falle der Untersuchungen mit diesem Tensid fällt die Menge an adsorbiertem Tensid geringfügig mit steigender Faserkationizität. Rainbow 60 fällt aus diesen Tendenzen heraus, was vielleicht damit zu erklären ist, dass diese Faser aus einer anderen Lieferung stammt.

4.2.2.3 Zetapotential mittels Zeta-Plus

Das Zeta-Plus der Fa. Brookhaven diente zur Bestimmung des Zetapotentials der gemahlene Fasern. Diese Versuche wurden durchgeführt, um das eventuell in den Poren vorhandene positiv geladene Kationisierungsmittel zu bestimmen. Die mit einer Zentrifugalmühle ohne bzw. mit Stickstoff-Kühlung gemahlene Fasern wurden z. T. fünf Minuten im Ultraschallbad in 10^{-3} n KCl dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion in einer Küvette der Messung unterzogen.

Tabelle 53: Zetapotential der mit der Zentrifugalmühle gemahlene Fasern

Behandlung	Zetapotential [mV]	Zetapotential [mV]	Zetapotential [mV]
	Viskose	Rainbow 60mmol/kg	Rainbow 120mmol/kg
ohne N, ohne Ultraschall	--	-13.01	--
mit N, ohne Ultraschall	--	--	-14.60
mit N, mit Ultraschall	-12.00	--	-23.35

Die Ergebnisse, die nach dem Mahlen der Fasern ohne vorangegangene Stickstoffbehandlung erhalten worden sind, müssen verworfen werden, denn die Fasern sind kaputt geworden.

Durch das Mahlen der 120mmol/kg kationisierten Rainbowfaser mit dem ULTRA-TURRAX (1g Faser in 400ml 10^{-3} n KCl) ist es nicht gelungen, ein positives Zetapotential zu erhalten, es beträgt -20.30 mV. Daher wird angenommen, dass die Menge an positiven Teilchen im Verhältnis zu den vielen negativen Gruppen auch in der modifizierten Zellulose zu gering ist, um einen positiven Wert für das Zetapotential zu erhalten.

4.2.2.4 Untersuchung der Adsorptionskinetik

Es wurde die Kinetik der Adsorption des Direktfarbstoffs Sirius Scharlach K-CF und des Wollfarbstoffs Lanasyn Bordeaux RL 200 an die Faser Rainbow 60 untersucht. Zuerst wurde die Reproduzierbarkeit der Messungen untersucht, anschließend wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen, unterschiedlichen Konzentrationen und mehreren pH-Werten durchgeführt. Aus den Untersuchungen bei verschiedener Temperatur konnte die Aktivierungsenergie berechnet werden, aus den Messungen bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration wurde die Adsorptionsisotherme ermittelt. Es wurde bei allen Versuchen die Adsorption und die Menge an Farbstoff auf der Faser als Funktion der Zeit dargestellt. Weiters wurden auch die Diffusionskoeffizienten berechnet.

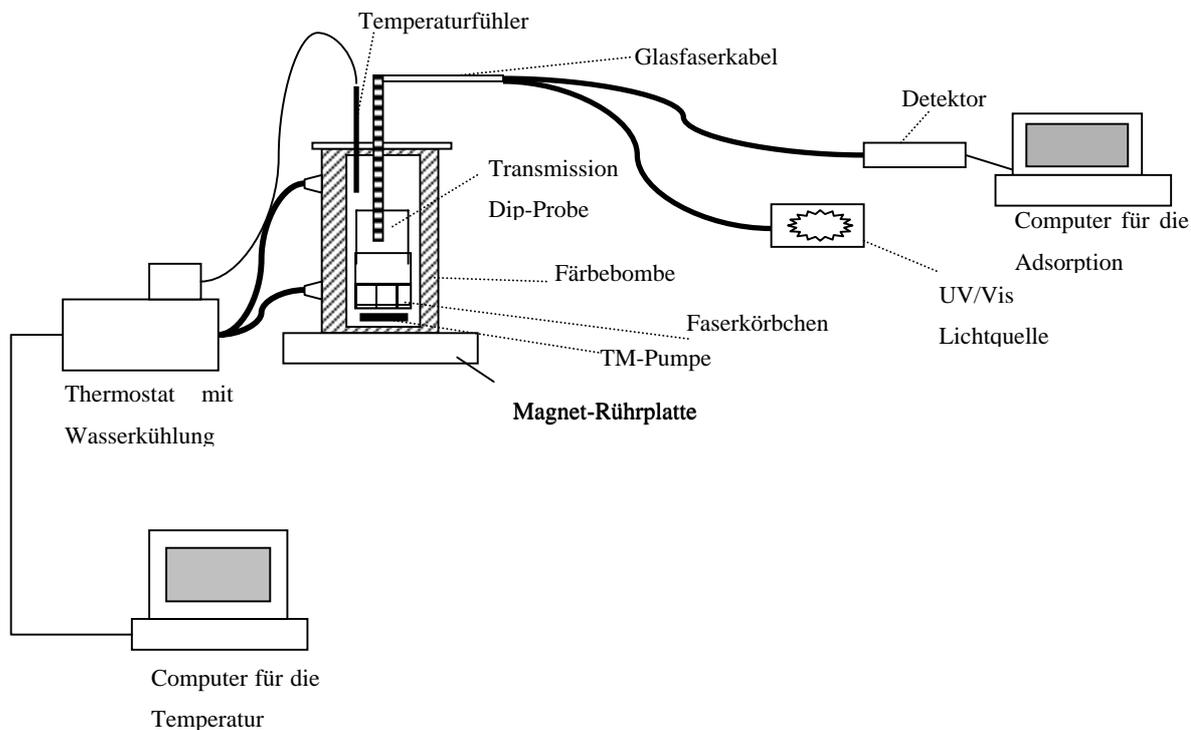


Abbildung 75: Apparatur für die Messung der Adsorptionskinetik

Spektrometer: Ocean Optics Inc., AVS-S2000 High Sensitivity Fiber Optic Spectrometer, benchtop model, Fa. Avantes

Lichtquelle: Halogen Light Source HL-2000, Top Sensor Systems, Tungsten Halogen Lamp fan-cooled, PS-12V/1.25A power supply, Fa. Avantes

Transmission Dip-Probe: FDP-7UV200-2-VAR-PK 0010152 in PEEK mit variabler Länge (0.25 – 10mm, optischer Weg: 0.5 – 20mm), stabil bis 150°C, Fa. Avantes; modifiziert

Thermostat: Typ HC 8/8 mit Wasserkühlung, Fa. Julabo; Ölbad: Rotitherm K+H, Art. 0244.2, Fa. Roth

Software: OOI Base 32TM von der Fa. Ocean Optics zur Erfassung der Adsorption und ein hauseigenes Programm zur Steuerung und Messung der Temperatur (vorgegebene, interne und externe Temperatur)

Nach der Bestimmung der Absorptionsmaxima von Sirius Scharlach K-CF (496nm) und Lanasyn Bordeaux RL 200 (556nm) wurden die Eichkurven der beiden Farbstoffe aufgenommen. Anschließend wurden die Kinetik-Untersuchungen durchgeführt.

In das Färbegefäß aus rostfreiem Edelstahl mit dem Faserkorbchen, das mit 5g (Färbungen mit Sirius Scharlach K-CF) bzw. 1.67g (Färbungen mit Lanasyn Bordeaux RL 200) Rainbowfaser gefüllt war, und der TM-Pumpe (Art. Nr. 40240 und Art. Nr. 40329 von der Fa. Datacolor AG) wurden 500ml Wasser und 1g Acetatpuffer gefüllt. Das Flottenverhältnis lag also bei 1:100 bzw. 1:300. Das Gefäß stand auf einem umgebauten Magnetrührer und die Thermostatflüssigkeit wurde durch den Mantel des Färbegefäßes gepumpt. An der Innenseite des Deckels befand sich ein verschraubbarer Konus, in den von außen der gelöste Farbstoff (Sirius Scharlach K-CF oder Lanasyn Bordeaux RL 200) gefüllt wurde. Nach der Aufnahme des dark- und des referenz-Spektrums zur Kalibrierung der Transmission Dip-Probe wurde der Deckel, durch den ein Temperaturfühler in die Flüssigkeit führte, verschlossen. Durch den Deckel ging auch die modifizierte Transmission Dip-Probe in die Flüssigkeit.

Nun wurde über einen Computer auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der Farbstoff-Vorratsbehälter geöffnet und die Messung der Adsorption gestartet. Die Integrationszeit der Adsorptionsmessungen betrug 10msec.

Nach den Tests der Reproduzierbarkeit wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen, verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und mehreren pH-Werten durchgeführt.

Bei all diesen Messungen wurden die ersten zwei bis vier Messpunkte nicht für die Auswertung verwendet, da diese sehr stark streuten. Dies ist deshalb so, weil zuerst die Messung der Adsorption am Computer gestartet wurde und erst danach der Farbstoffvorratsbehälter geöffnet wurde und der Farbstoff in die Lösung gelangte.

Tabelle 54: Versuche mit Sirius Scharlach K-CF und Lanasyne Bordeaux RL 200

Variable	Temperatur [°C]	Farbstoffkonzentration [g/L]	pH-Wert
R1	130	0.30	5.5
R2	130	0.30	5.5
R3	130	0.30	5.5
T1	50	0.30	5.5
T2	70	0.30	5.5
T3	90	0.30	5.5
T4	110	0.30	5.5
C1	130	0.24	5.5
C2	130	0.20	5.5
C3	130	0.16	5.5
P1	130	0.30	4.5
P2	130	0.30	6.5
P3	130	0.30	7.5

4.2.2.4.1 Untersuchungen mit Sirius Scharlach K-CF

Zuerst wurde die Reproduzierbarkeit der Messungen bei 130°C mit einem pH-Wert von 5.5 und einer Farbstoffkonzentration von 0.30g/L untersucht.

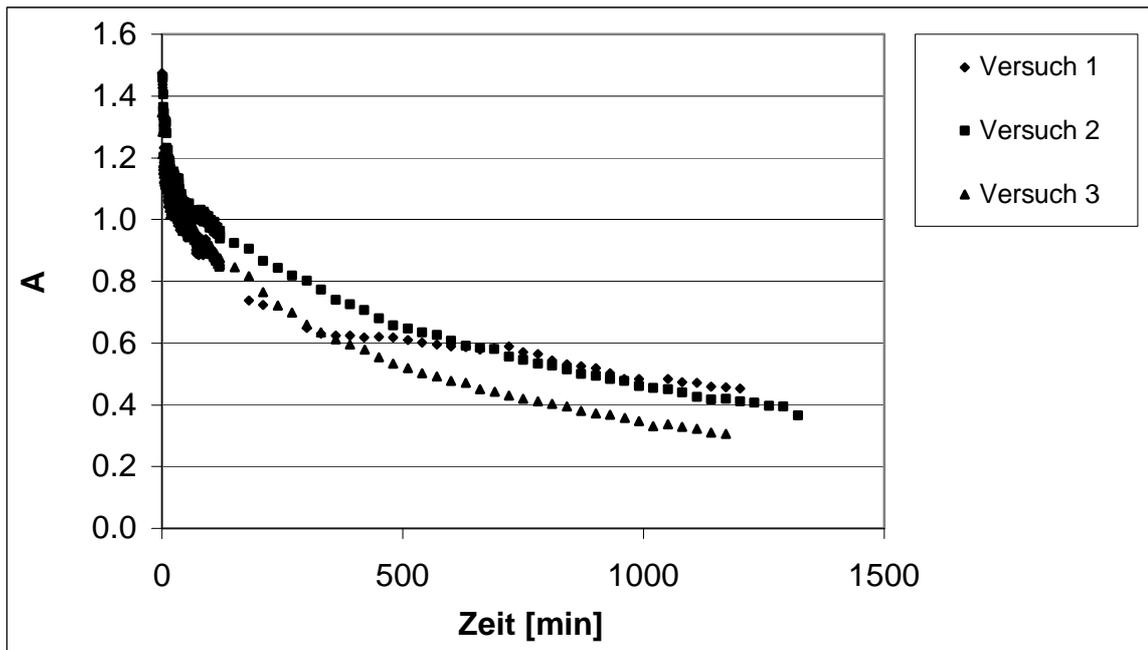


Abbildung 76: Reproduzierbarkeit der Adsorption von Sirius Scharlach K-CF

Zu Beginn der Messung liegt die Adsorption bei etwa 1.5, am Ende der Messung verringert sich die Adsorption auf 0.3 bis 0.4.

Daraus wurde die an der Faser adsorbierte Menge an Sirius Scharlach K-CF berechnet.

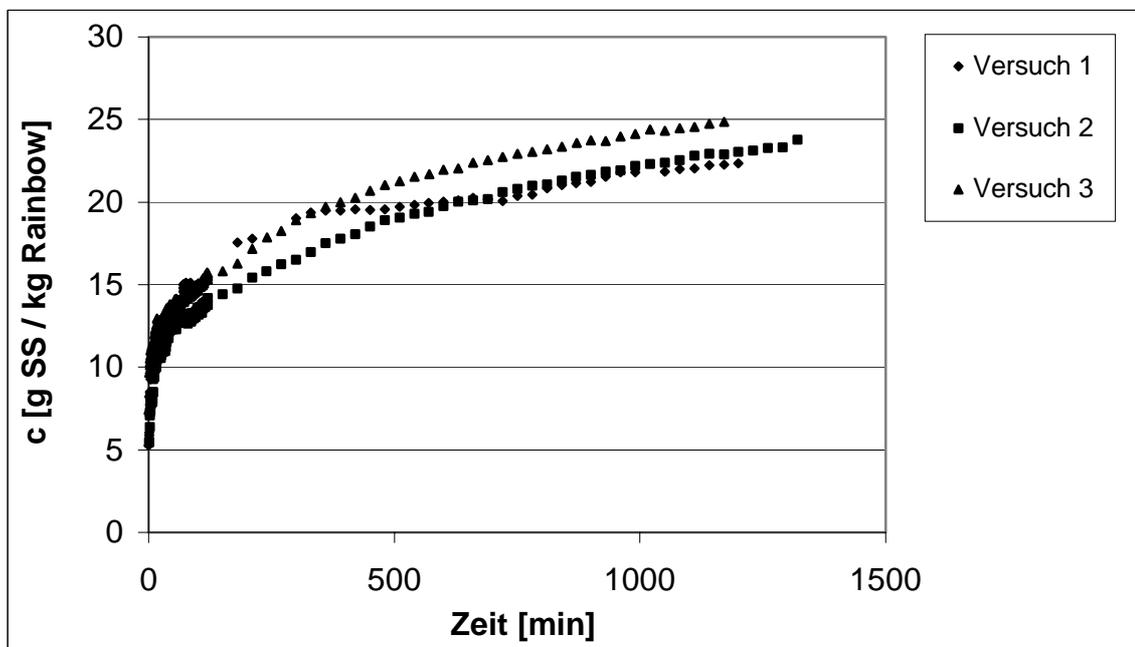


Abbildung 77: Reproduzierbarkeit der Konzentration von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser

Nach ca. 20 Stunden werden $23.66\text{g} \pm 1.26\text{g}$ Sirius Scharlach K-CF von einem Kilogramm Rainbowfaser aufgenommen. Es werden 76.7% des eingesetzten Farbstoffs an Rainbow 60 adsorbiert. In Versuch 3 wird etwas mehr Farbstoff an der Faser adsorbiert. Dadurch erhält man eine relativ große Standardabweichung. Dieser Messfehler kann mehrere Ursachen haben. So ist die Durchmischung der Färbelösung mechanisch etwas zu gering, weshalb die Apparatur anfänglich händisch geschüttelt werden muss, um eine bessere und schnellere Verteilung des Farbstoffs zu gewährleisten. Da dies nicht immer völlig gleich erfolgt, kann es zu einer Beeinträchtigung der Adsorption des Farbstoffs an der Faser kommen. Eine weitere Fehlerquelle ist der in der Mitte des Deckels angebracht konusförmige Vorratsbehälter. Durch diese zentrierte Lage rinnt der Farbstoff direkt auf die Faser. Je nachdem wie die Faser in ihrem Körbchen vorliegt, kann der Farbstoff unterschiedlich an ihr adsorbieren.

Nach der Berechnung von F

$$F \propto \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \propto \frac{\Psi_t \beta}{\Psi_\infty \beta}$$

kann aus der Steigung b_D in der Auftragung von F gegen die Wurzel aus der Zeit der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

$$D \propto \frac{\phi * r^2 * b_D^2}{16}$$

$$r = 7.17 * 10^{-4} \text{cm}$$

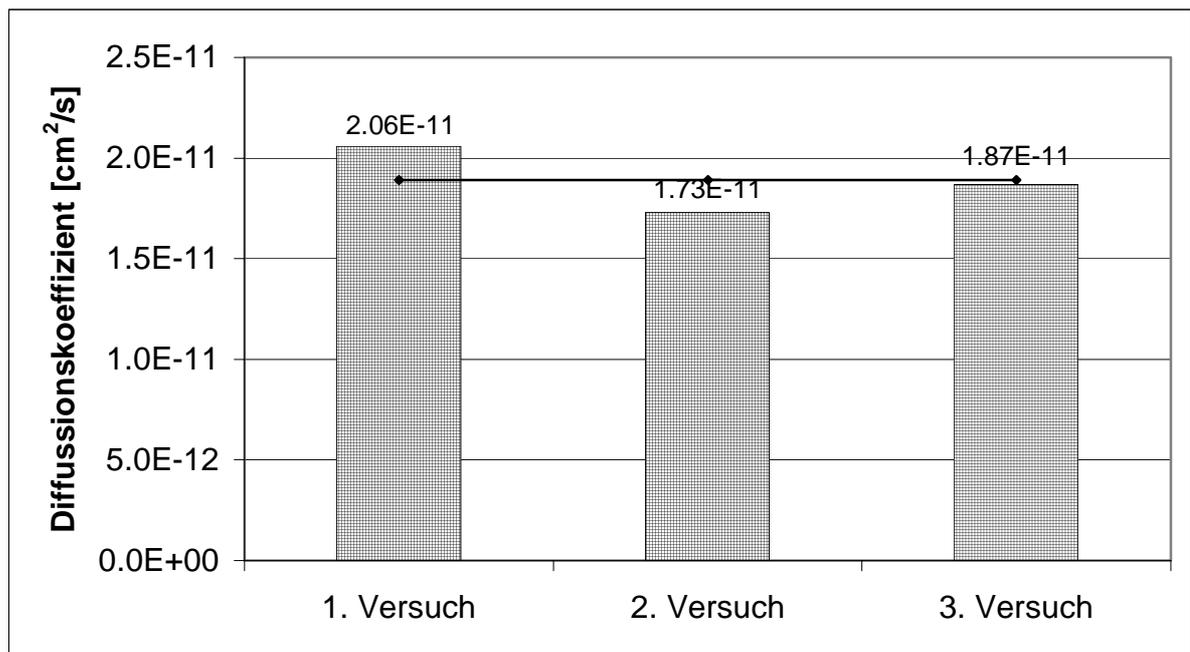


Abbildung 78: Reproduzierbarkeit des Diffusionskoeffizienten von Sirius Scharlach K-CF

Der Mittelwert dieser drei Einzelbestimmungen ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $1.89 \cdot 10^{-11} \pm 1.66 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten ist teilweise problematisch. Dazu wird in der Auftragung der Konzentration des Farbstoffs an der Faser gegen die Zeit eine Gerade durch die ersten Messpunkte gelegt, was nicht immer völlig gleich durchgeführt werden kann.. Die ersten zwei bis vier Messpunkte wurden nicht für die Auswertung verwendet, da diese sehr stark streuten.

Nun wurde die Adsorptionskinetik bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht.

Zu Beginn der Messungen liegt die Adsorption bei etwa 1.7 und sie nimmt nach ca. 21 Stunden, je nach Temperatur, unterschiedlich stark ab.

Tabelle 55: Adsorption nach ca. 21 Stunden bei unterschiedlicher Temperatur

Temperatur [°C]	Adsorption
50	0.771
70	0.524
90	0.568
110	0.204
130	0.305

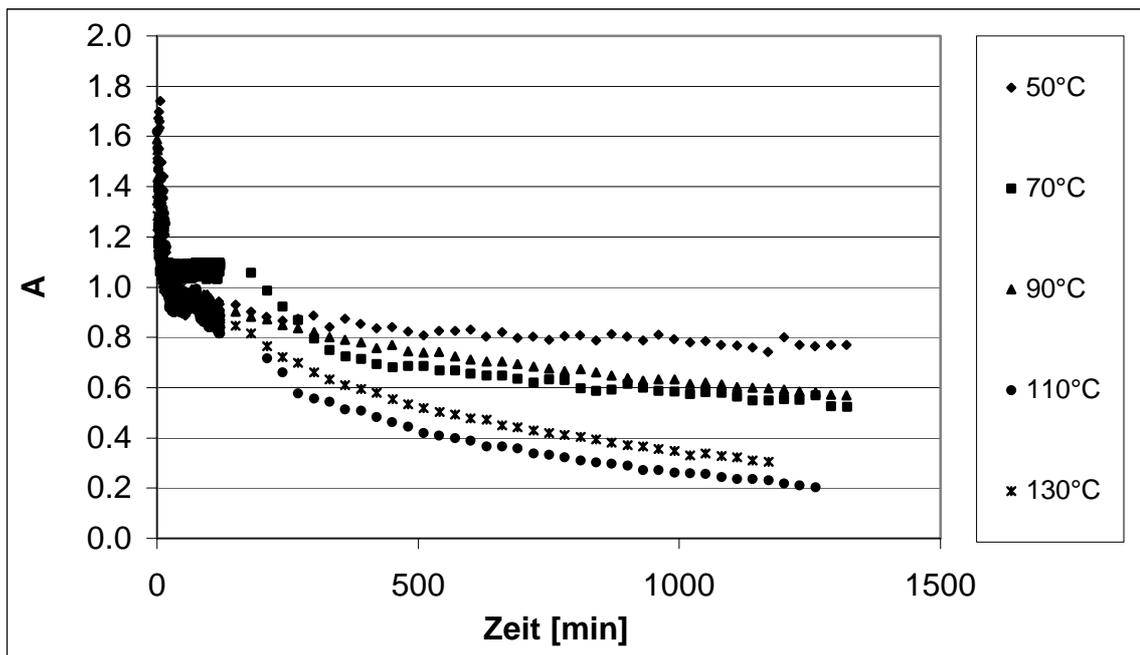


Abbildung 79: Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Sirius Scharlach K-CF

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die an der Faser adsorbierte Menge Sirius Scharlach K-CF berechnen.

Tabelle 56: Adsorbierte Menge von Sirius Scharlach K-CF bei unterschiedlicher Temperatur nach ca. 21 Stunden

Temperatur [°C]	Sirius Scharlach K-CF / Rainbow 60 [g/kg]
50	17.08 ± 0.90
70	21.23 ± 1.13
90	20.49 ± 1.09
110	26.54 ± 1.41
130	23.66 ± 1.26

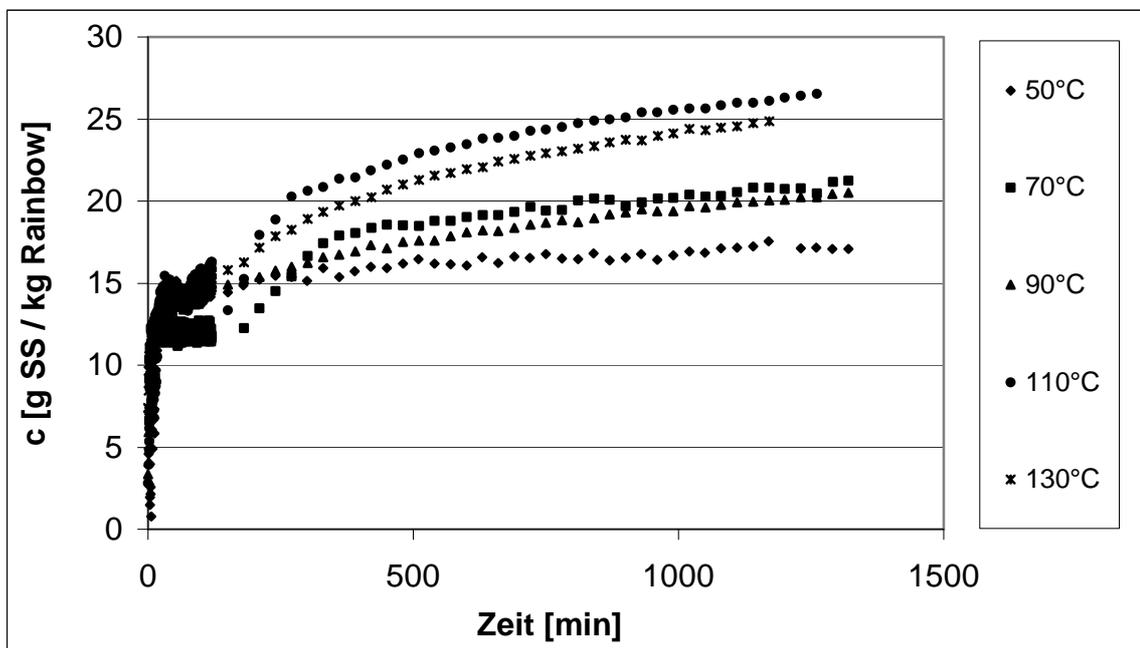


Abbildung 80: Temperaturabhängigkeit der Konzentration von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser

Bei einer Temperatur von 50°C wird 17.08g/kg Rainbow 60 adsorbiert. Bei 70°C und 90°C wird in etwa gleich viel – um drei bis vier Gramm mehr als bei 50°C - Sirius Scharlach K-CF von der Faser aufgenommen. Bei 110°C und 130°C wird am meisten Farbstoff (ca. 25g) an Rainbow 60 adsorbiert. Dass bei 70°C bzw. 110°C mehr Farbstoff als bei 90°C bzw. 130°C adsorbiert wird, ist auf messtechnische Probleme zurückzuführen. Die Durchmischung der Färbelösung ist nicht optimal.

Die Diffusion nimmt mit steigender Temperatur als Folge der verkürzten Zeit, die ein Farbstoffmolekül in der Nähe der Faseroberfläche verbringt, zu. Die Steigungen der Kurven

der Farbstoffaufnahme sind bei 130°C und 110°C viel höher als bei 50°C. Sie zeigen somit bei höheren Temperaturen eine höhere Adsorptionsgeschwindigkeit und auch Diffusion.

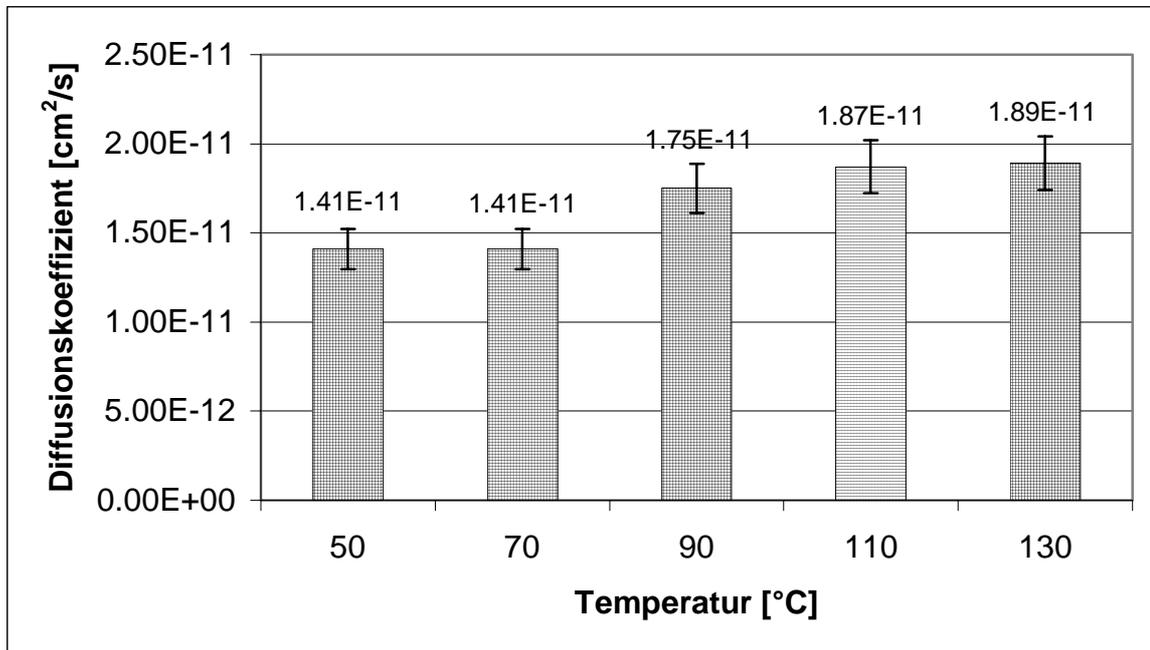


Abbildung 81: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Sirius Scharlach K-CF

Der Diffusionskoeffizient von Sirius Scharlach K-CF steigt mit steigender Temperatur. Bei 50°C und 70°C liegt er bei $1.41 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und steigt bei 130°C auf $1.89 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei höheren Temperaturen ist die Adsorptionsgeschwindigkeit und auch die Diffusion höher.

Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Diffusionskoeffizienten als Funktion der reziproken Temperatur konnte die Aktivierungsenergie berechnet werden.

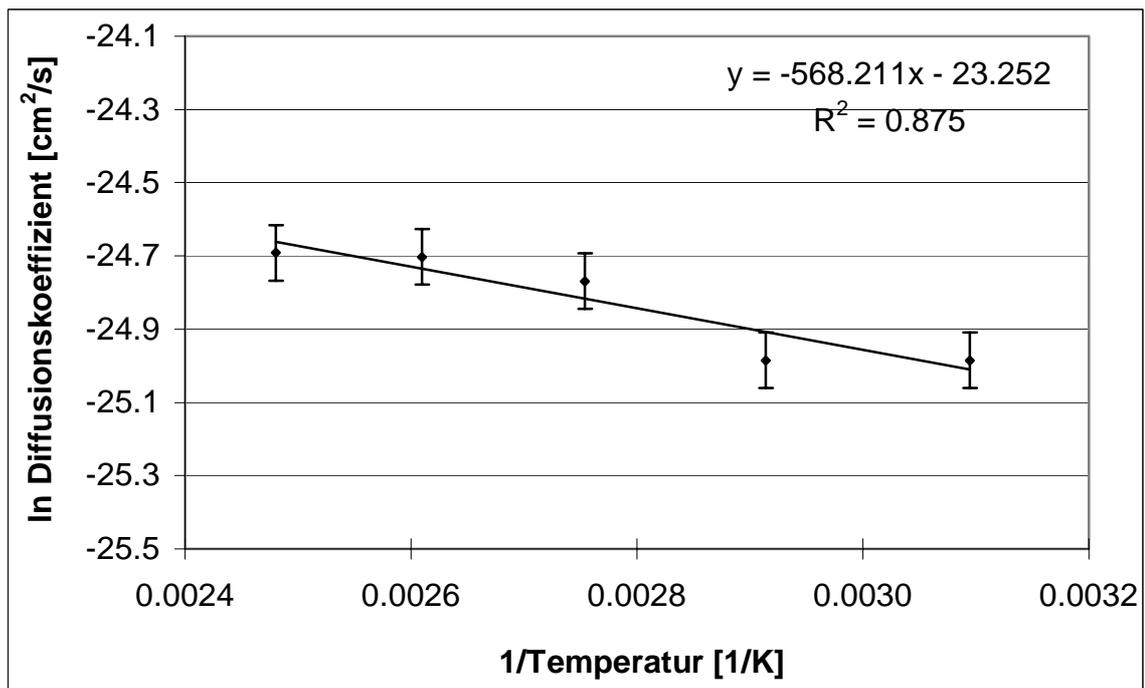


Abbildung 82: Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF

Mit Hilfe der folgenden Formel wurde die Aktivierungsenergie berechnet.

$$E_a = k * 2.303 * R$$

E_a Aktivierungsenergie

k Steigung

R Gaskonstante (8.134J/molK)

Die Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF beträgt 12.2kJ/mol \pm 2.2kJ/mol. Dieser Wert ist mit einem sehr großen Fehler behaftet, denn die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten ist z. T. problematisch.

Die Aktivierungsenergie wurde auch aus der Auftragung des Logarithmus der halben adsorbierten Farbstoffmenge gegen die reziproke Temperatur berechnet.

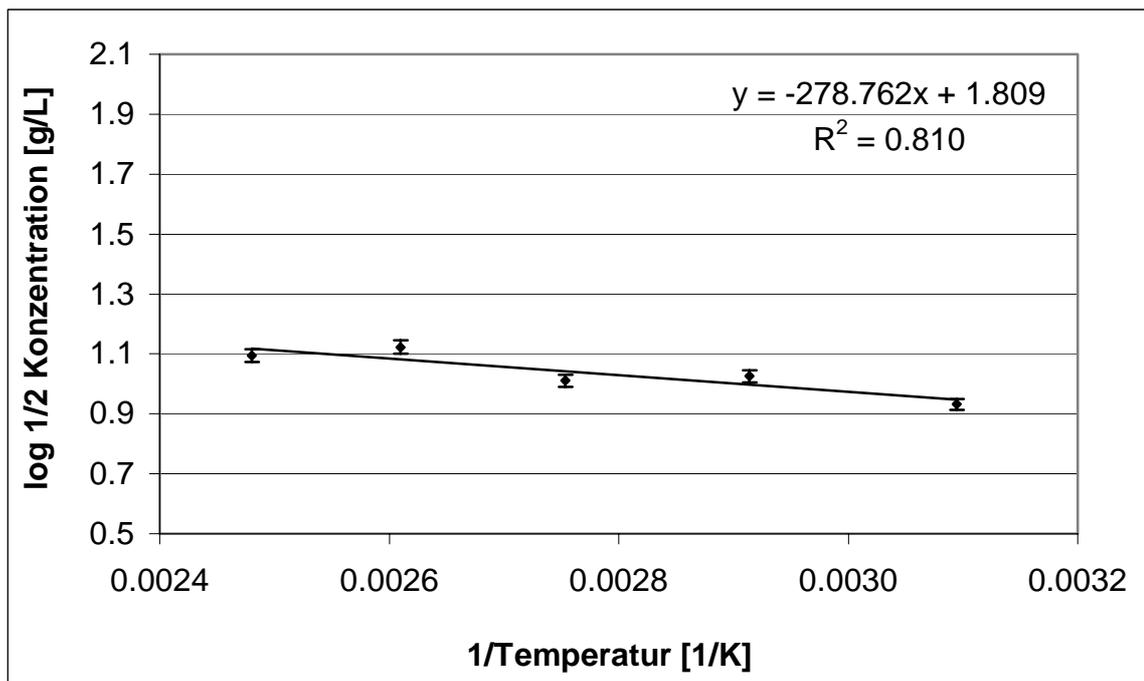


Abbildung 83: Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF

Die Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF beträgt $5.2\text{kJ/mol} \pm 0.1\text{kJ/mol}$.

Die beiden durch unterschiedliche Auswertung erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie unterscheiden sich deutlich. Durch Berechnung aus den Diffusionskoeffizienten ist die Aktivierungsenergie mit 10.6kJ/mol doppelt so groß wie aus der Konzentration von Farbstoff an der Faser (5.2kJ/mol). Die Aktivierungsenergie von 5.2kJ/mol ist wahrscheinlicher, da der Fehler dieser Trendlinie deutlich kleiner ist als jener für die Berechnung der Aktivierungsenergie aus den Diffusionskoeffizienten. Die Messgenauigkeit liegt bei 2%. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten ist dagegen z. T. problematisch.

Um eine Adsorptionsisotherme aufnehmen zu können, musste bei konstanter Temperatur die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet werden. Dann wurde die Menge an Farbstoff, die adsorbiert worden war, bestimmt. Das wurde für verschiedene Konzentrationen wiederholt. Die Auftragung der adsorbierten Stoffmenge (bzw. einer dazu proportionalen Größe) gegen die Konzentration bezeichnet man als Adsorptionsisotherme. Eigentlich sollte die adsorbierte Substanzmenge der Quotient aus der Belegung und der Grenzfläche sein. Da aber die genaue Größe der Grenzfläche nicht bekannt ist, bezieht man sich auf das Gewichtsverhältnis adsorbierter Teilchen zur Masse an Adsorbens.

Tabelle 57: Adsorption nach ca. 21 Stunden, bzw. nur wenigen Stunden bei unterschiedlicher Konzentration

Konzentration [g/L]	Adsorption
0.30	0.305
0.24	0.009
0.20	0.087
0.16	0.133

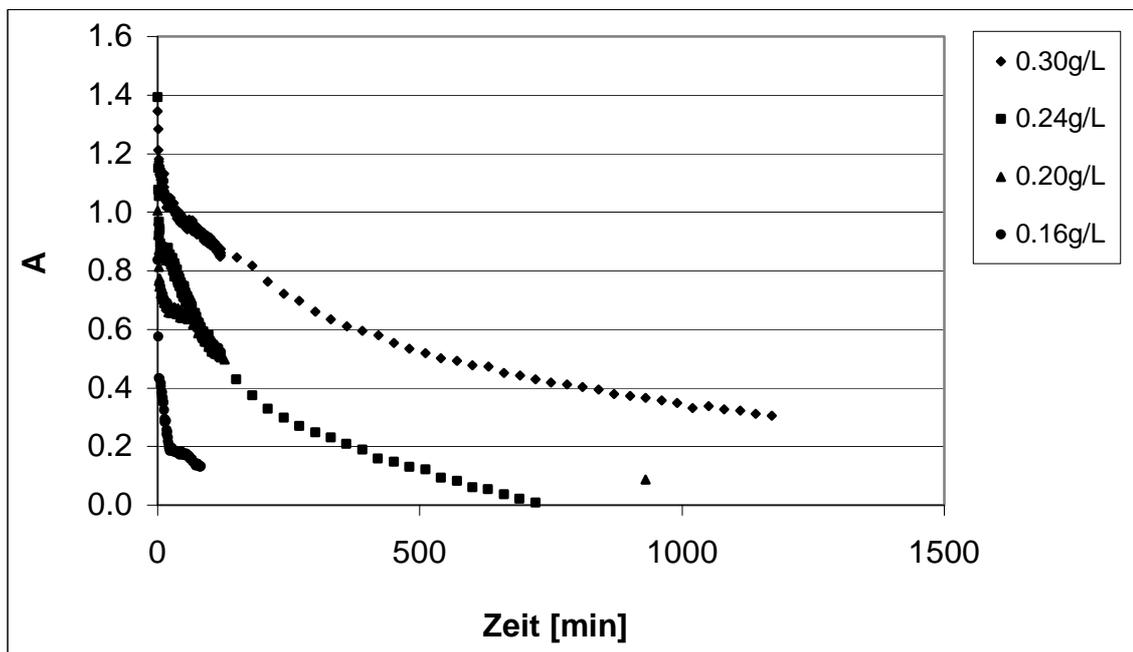


Abbildung 84: Adsorption bei unterschiedlicher Konzentration von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser

Nach maximal 15 Stunden ist der ganze Farbstoff aus der Lösung (0.16, 0.20 und 0.24g Sirius Scharlach K-CF pro Liter) auf der Faser adsorbiert. Bei einer Konzentration von 0.30g Sirius Scharlach K-CF liegt die Adsorption nach 20 Stunden bei 0.305.

Tabelle 58: Adsorbierte Menge von Sirius Scharlach K-CF bei unterschiedlicher Konzentration

Konzentration [g/L]	Sirius Scharlach K-CF / Rainbow 60 [g/kg]
0.30	23.66 ± 1.26
0.24	23.85 ± 1.26
0.20	18.72 ± 0.99
0.16	13.86 ± 0.73

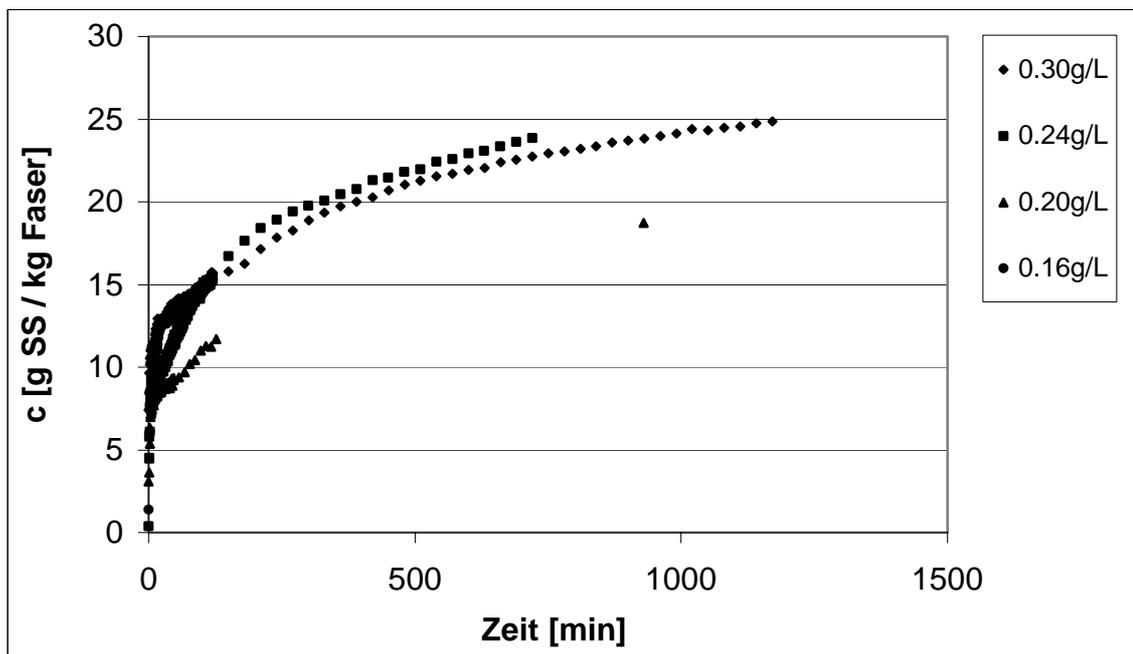


Abbildung 85: Konzentration von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser bei unterschiedlicher Konzentration

Bei den Versuchen mit 0.16, 0.20 und 0.24g Sirius Scharlach K-CF ist der gesamte Farbstoff auf der Faser adsorbiert. Die Messpunkte des Versuchs mit 0.20g Farbstoff mussten zwischendurch verworfen werden, da sich wahrscheinlich eine Luftblase im Messsystem gebildet hatte. Wenn 0.30g Farbstoff pro Liter Lösung für die Messung verwendet werden, werden 24.85g/kg Rainbow 60 adsorbiert. Dies sind 82.8%.

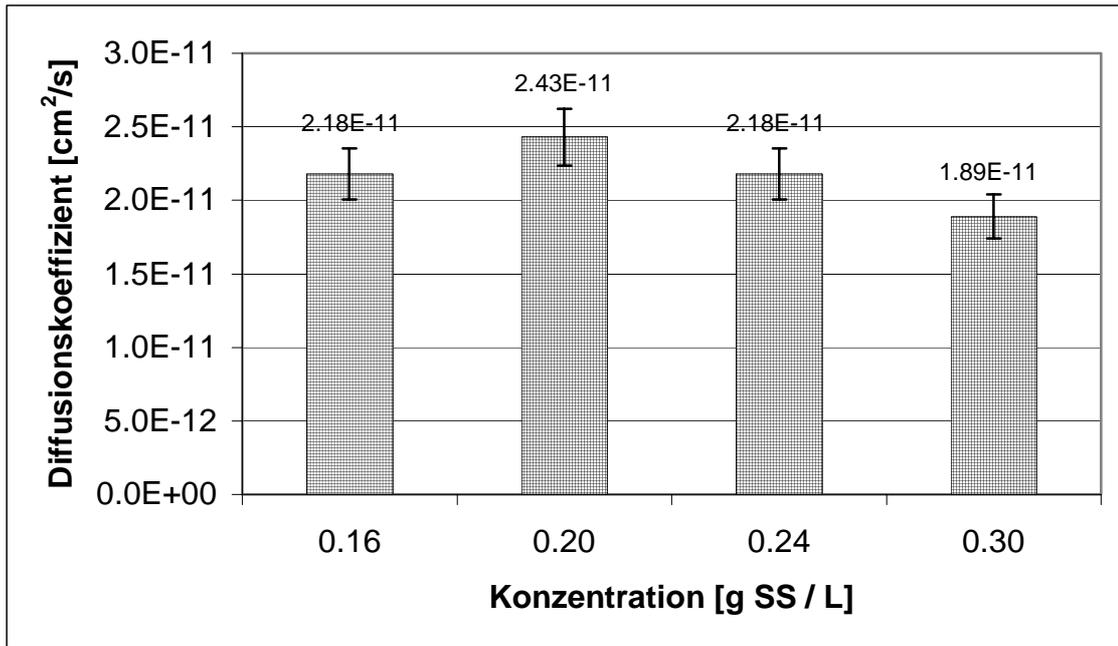


Abbildung 86: Diffusionskoeffizient bei unterschiedlicher Konzentration an Sirius Scharlach K-CF

Der Diffusionskoeffizient der Adsorption von unterschiedlichen Konzentrationen von Sirius Scharlach K-CF an die Rainbowfaser ist annähernd gleich.

Aus der Auftragung der Farbstoffkonzentration an der Rainbowfaser gegen die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung wurde die Adsorptionsisotherme ermittelt.

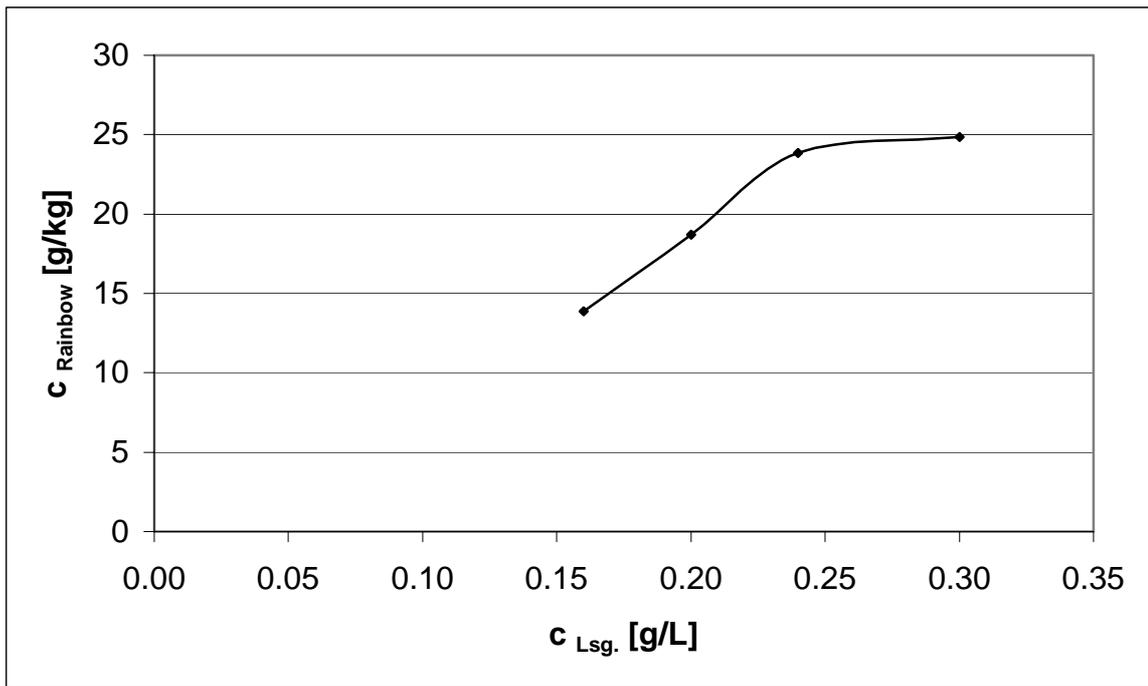


Abbildung 87: Adsorptionsisotherme von Sirius Scharlach K-CF

Die Adsorptionsisotherme verläuft nach Langmuir. Die Anlagerung der Farbstoffmoleküle an der Faseroberfläche erfolgt in einer monomolekularen Schicht. Die Farbstoffmoleküle sättigen die auf der Faser zur Verfügung stehenden Plätze ab und es ist keine weitere Adsorption möglich.

Die Untersuchungen der Adsorptionskinetik wurden auch bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt.

Tabelle 59: Adsorption nach ca. 20 Stunden bei unterschiedlichem pH-Wert

pH-Wert	Adsorption
4.5	0.206
5.5	0.305
6.5	0.208
7.5	0.173

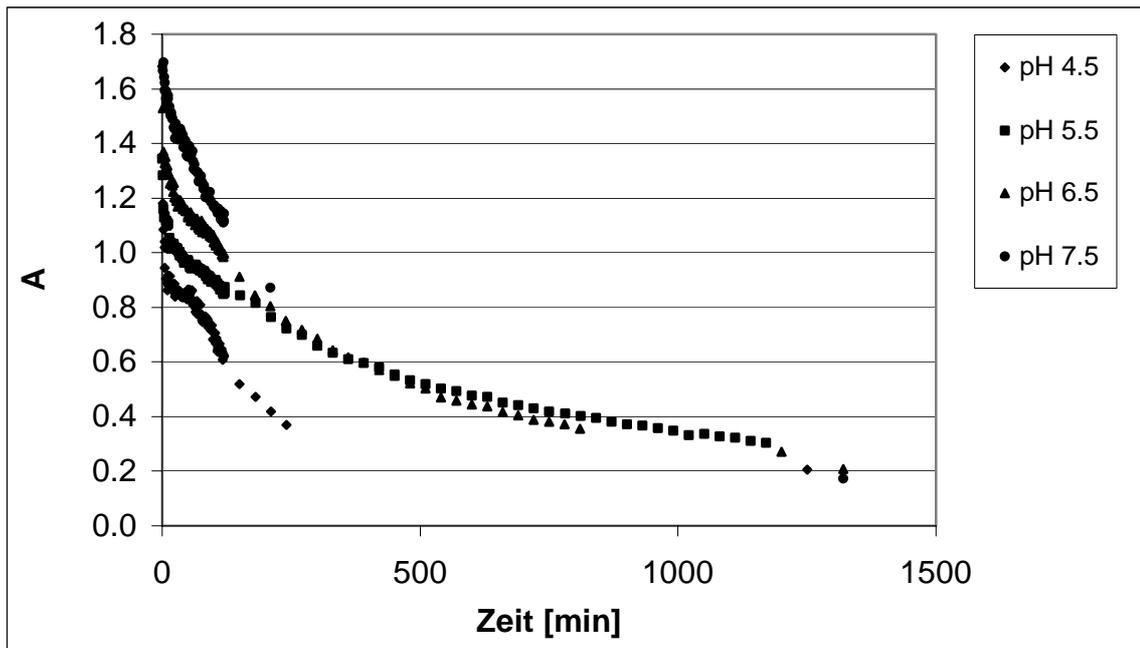


Abbildung 88: Adsorption von Sirius Scharlach K-CF bei unterschiedlichen pH-Werten

Aus diesen Ergebnissen wurde die adsorbierte Farbstoffmenge berechnet.

Tabelle 60: Adsorbierte Menge von Sirius Scharlach K-CF bei unterschiedlichen pH-Werten nach ca. 23 Stunden

pH-Wert	Sirius Scharlach K-CF / Rainbow 60 [g/kg]
4.5	26.49 ± 1.40
5.5	23.66 ± 1.26
6.5	26.24 ± 1.39
7.5	27.26 ± 1.44

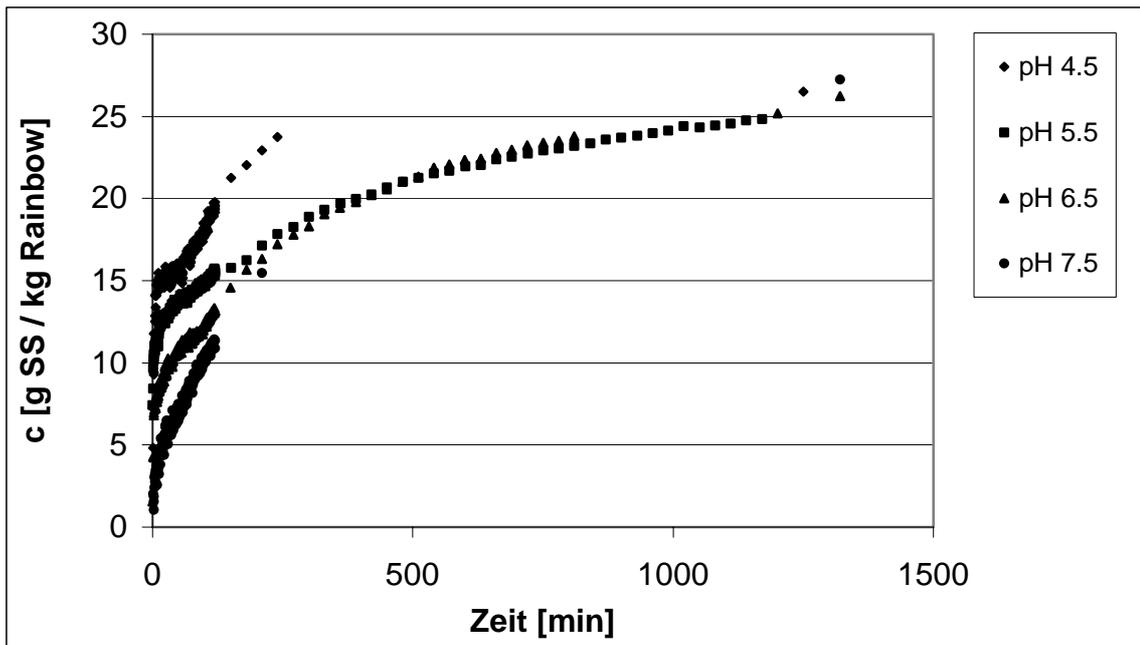


Abbildung 89: Konzentration von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Die adsorbierte Menge von Sirius Scharlach K-CF ist bei allen verwendeten pH-Werten annähernd gleich. Es werden maximal 98,7% der eingesetzten Farbstoffmenge an der Faser Rainbow 60 adsorbiert. Bei einem pH-Wert von 5,5 wird geringfügig weniger Farbstoff adsorbiert, die Messung wird aber auch etwas weniger lang durchgeführt. Die Messwerte bei pH 4,5 und 7,5 konnten nicht über den gesamten Messbereich verwendet werden, da sich über Nacht wahrscheinlich eine Luftblase im Messsystem gebildet hatte.

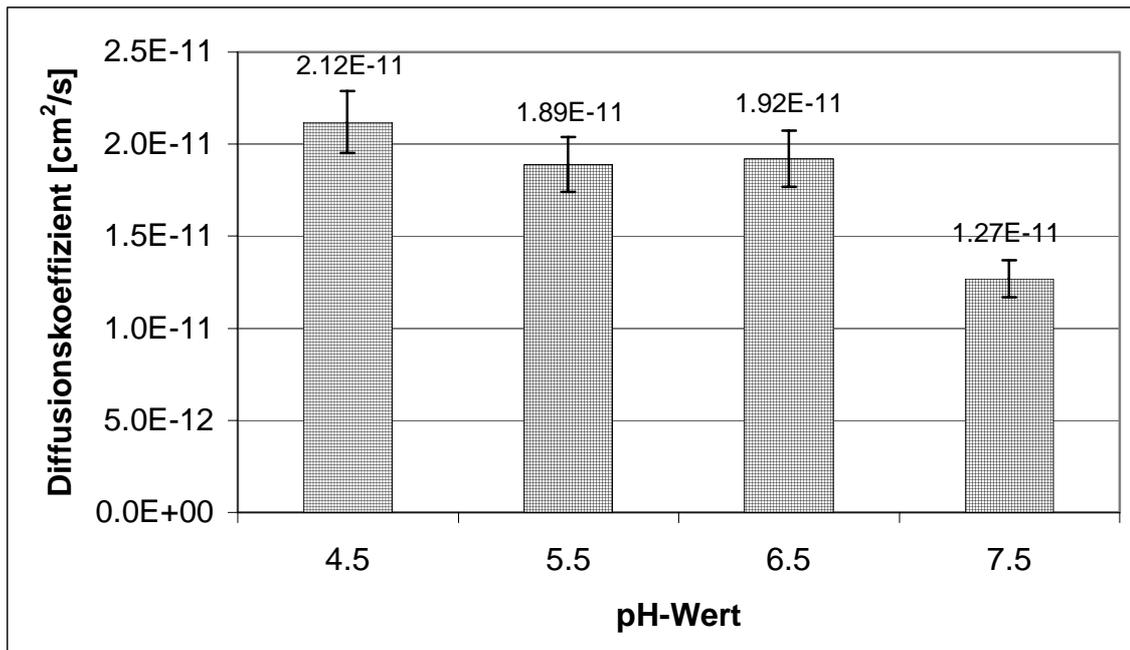


Abb. 90: Diffusionskoeffizient von Sirius Scharlach K-CF bei unterschiedlichen pH-Werten

Der Diffusionskoeffizient von Sirius Scharlach K-CF nimmt mit steigendem pH-Wert geringfügig ab.

4.2.2.4.2 Untersuchungen mit Lanasyne Bordeaux RL 200

Für die Untersuchungen der Kinetik der Färbung von Rainbow 60 mit Lanasyne Bordeaux RL 200 musste die Fasermenge reduziert werden. 0.30g/L dieses Farbstoffs konnte 5g Rainbow 60 nicht färben, mehr als die Hälfte der Faser waren weiß. Diese Versuche wurden daher mit 1.67g Rainbowfaser durchgeführt.

Zuerst wurde die Reproduzierbarkeit der Messungen bei 130°C, einem pH-Wert von 5.5 und einer Farbstoffkonzentration von 0.30g/L untersucht.

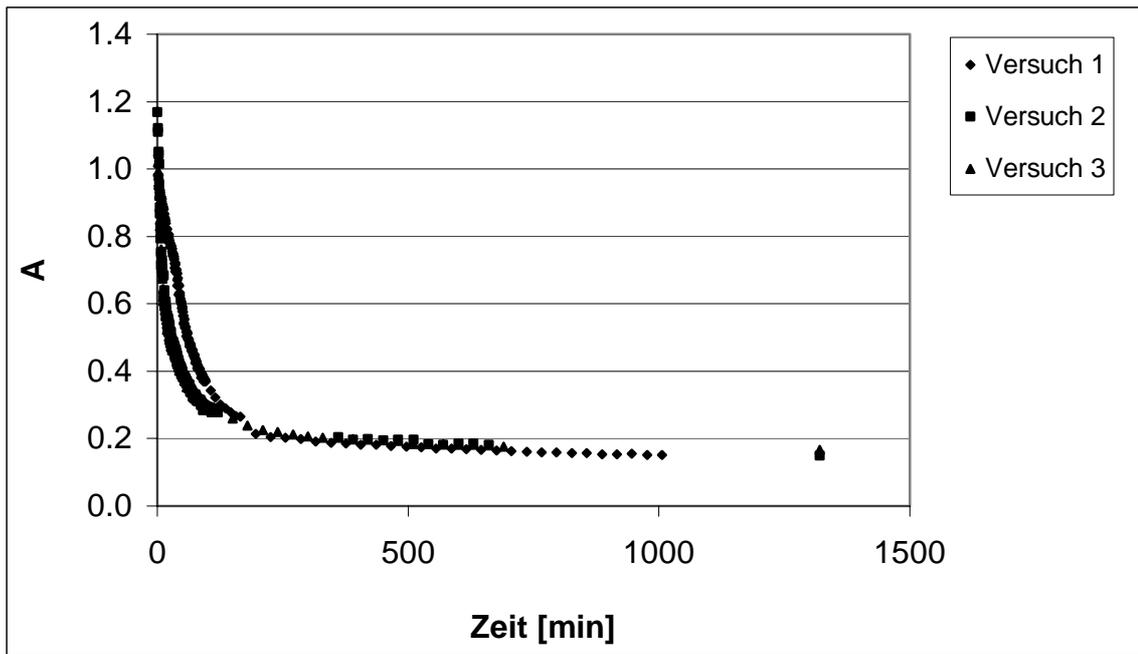


Abbildung 91: Reproduzierbarkeit der Adsorption von Lanasyne Bordeaux RL 200

Zu Beginn der Messung liegt die Adsorption bei ca. 1.2, nach 22 Stunden Messzeit verringert sie sich auf 0.2.

Daraus wurde die an der Faser adsorbierte Menge an Lanasyne Bordeaux RL 200 berechnet.

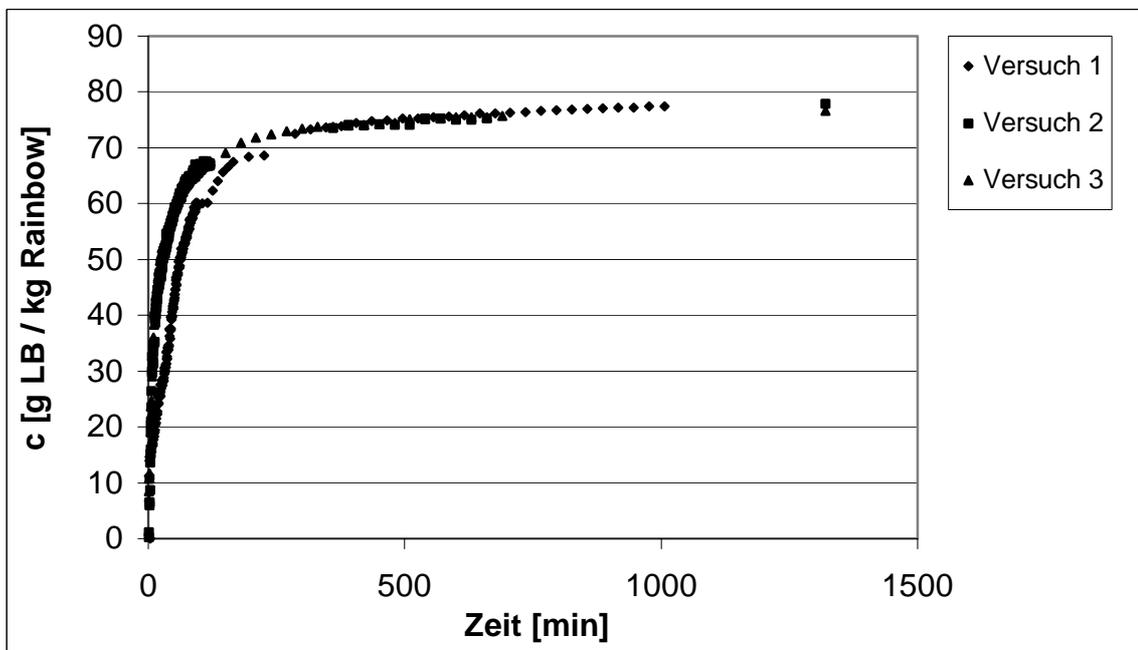


Abbildung 92: Reproduzierbarkeit der Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser

Nach ca. 22 Stunden werden $77.37\text{g} \pm 0.66\text{g}$ Lanasyn Bordeaux RL 200 pro kg Rainbow 60 aufgenommen. Dies sind 85.7% der eingesetzten Farbstoffmenge.

In weiterer Folge konnte der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

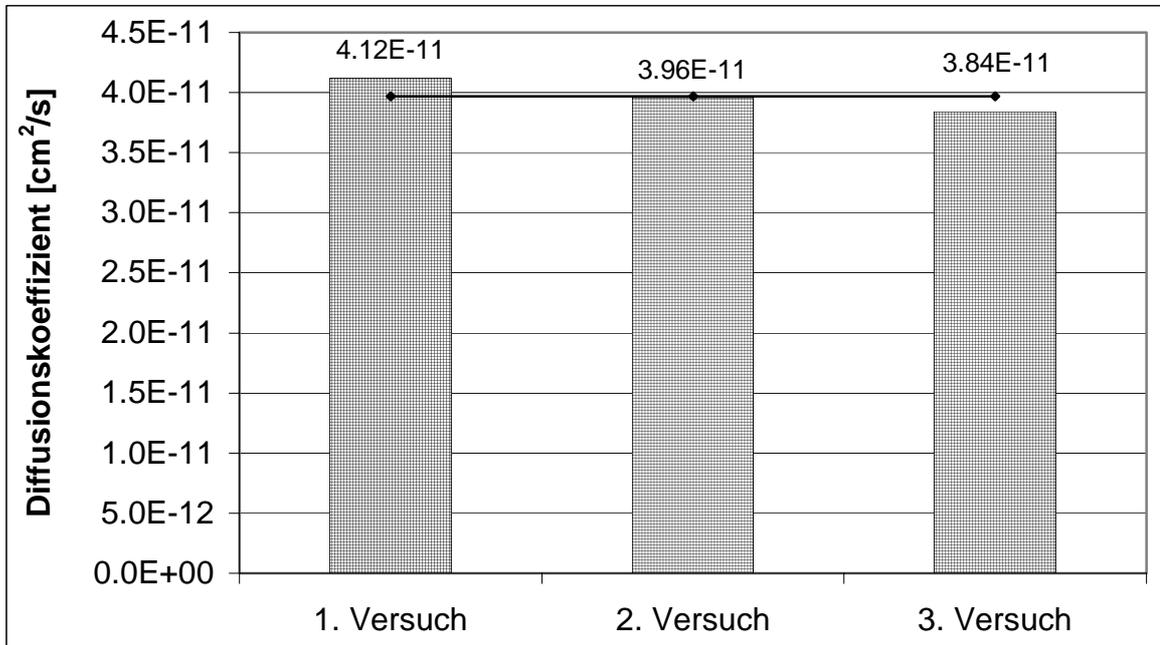


Abbildung 93: Reproduzierbarkeit des Diffusionskoeffizienten von Lanasyn Bordeaux RL 200

Der Mittelwert dieser drei Einzelmessungen ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $1.97 \cdot 10^{-11} \pm 1.40 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$.

Anschließend wurde die Adsorptionskinetik bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Zu Beginn der Messungen liegt die Adsorption bei 1.2 und sie nimmt mit Fortdauer der Messung, je nach Temperatur, unterschiedlich stark ab.

Tabelle 61: Adsorption nach ca. 23 Stunden bei unterschiedlicher Temperatur

Temperatur [°C]	Adsorption
50	0.421
70	0.188
90	0.160
110	0.155
130	0.150

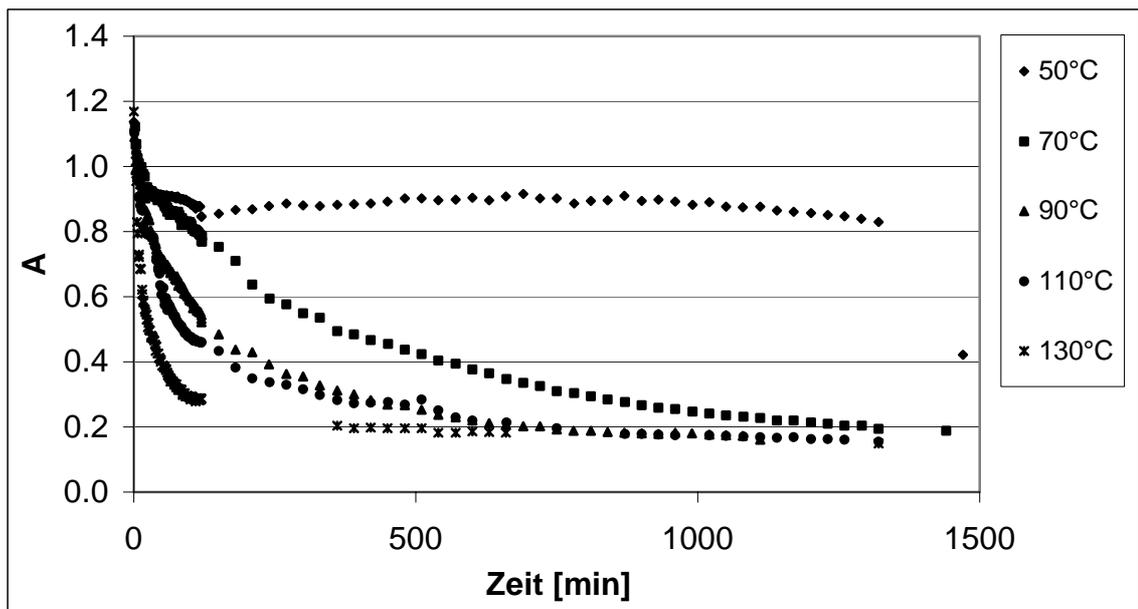


Abbildung 94: Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Lanasyne Bordeaux RL 200

Aus diesen Ergebnissen wurde die an der Faser adsorbierte Menge an Lanasyne Bordeaux RL 200 berechnet.

Tabelle 62: Adsorbierte Menge an Lanasyne Bordeaux RL 200 bei unterschiedlicher Temperatur nach 23 Stunden

Temperatur [°C]	Lanasyne Bordeaux RL 200 / Rainbow 60 [g/kg]
50	56.21 ± 0.48
70	74.86 ± 0.64
90	77.05 ± 0.65
110	76.93 ± 0.65
130	77.37 ± 0.66

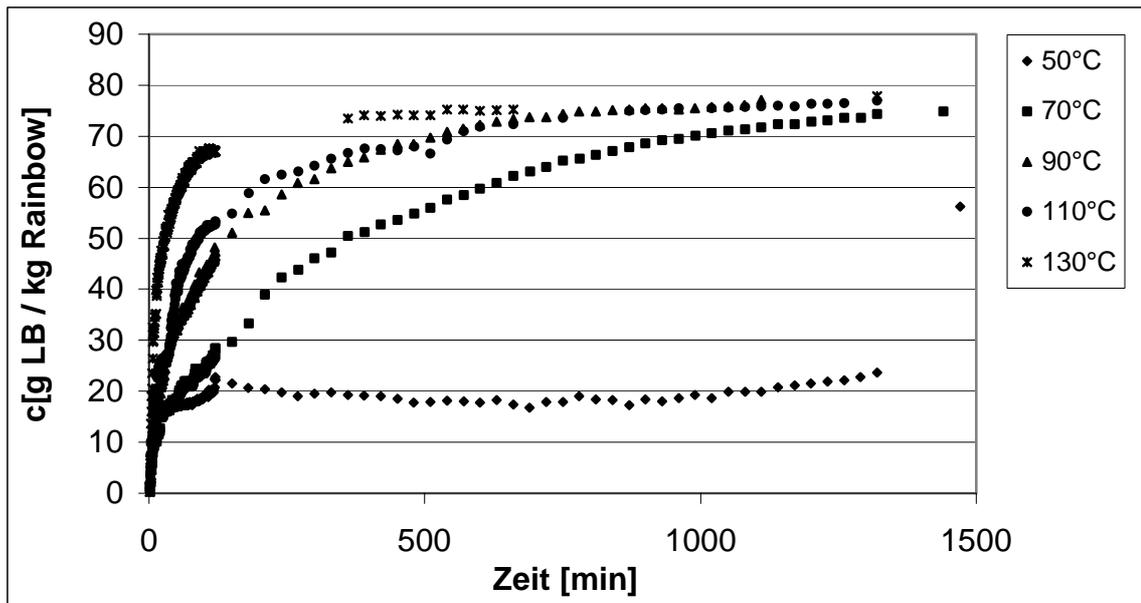


Abbildung 95: Temperaturabhängigkeit der Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser

Bei einer Temperatur von 90°C, 110°C und 130°C wird mit ca. 77g/kg Faser gleich viel Farbstoff Lanasyne Bordeaux RL 200 adsorbiert. Dies sind 86,7% der eingesetzten Farbstoffmenge. Die Lösung der Messung bei 50°C wurde, trotz maximaler mechanischer Umwälzung, zu wenig intensiv gerührt. Der letzte Messpunkt ist nach heftigem Schütteln der Adsorptionsbombe aufgenommen worden, er liegt deutlich höher. Daraus kann gefolgert werden, dass bei sehr geringer Temperatur das Rühren der Färbelösung stärker sein muss. Die Versuche bei 50°C, 70°C und 90°C liefern eine nicht einheitlich durchgefärbte Faser, obwohl noch genügend Farbstoff in der Lösung zur Verfügung stehen würde. Dies kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass die Durchmischung im Färbekocher zu gering ist, um genügend Farbstoff in den inneren Bereich der dicht zusammenklebenden Fasern zu bringen.

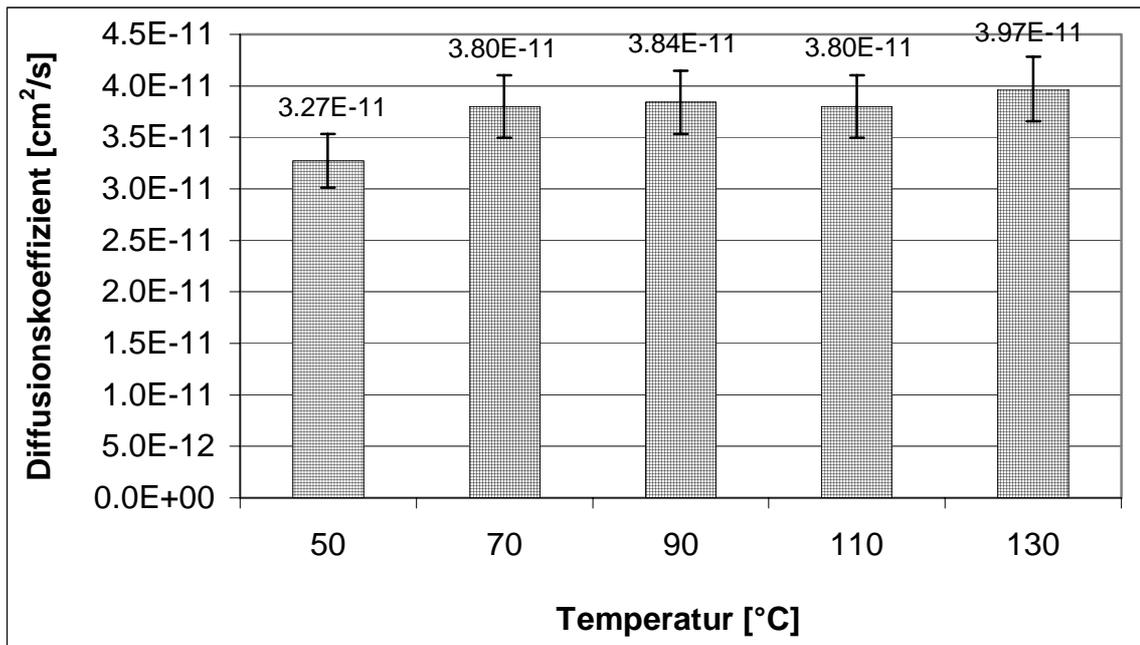


Abbildung 96: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Lanasyne Bordeaux RL 200

Der Diffusionskoeffizient von Lanasyne Bordeaux RL 200 ist bei allen untersuchten Temperaturen oberhalb 70°C annähernd gleich, er steigt geringfügig von $3.27 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 50°C auf $3.97 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 130°C. Die Adsorptionsgeschwindigkeit und die Diffusion sind bei allen Temperaturen für Lanasyne Bordeaux RL 200 in etwa gleich.

In weiterer Folge wurde die Aktivierungsenergie auf zwei verschiedene Arten ermittelt. Es wurde der natürliche Logarithmus der Diffusionskoeffizienten als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen.

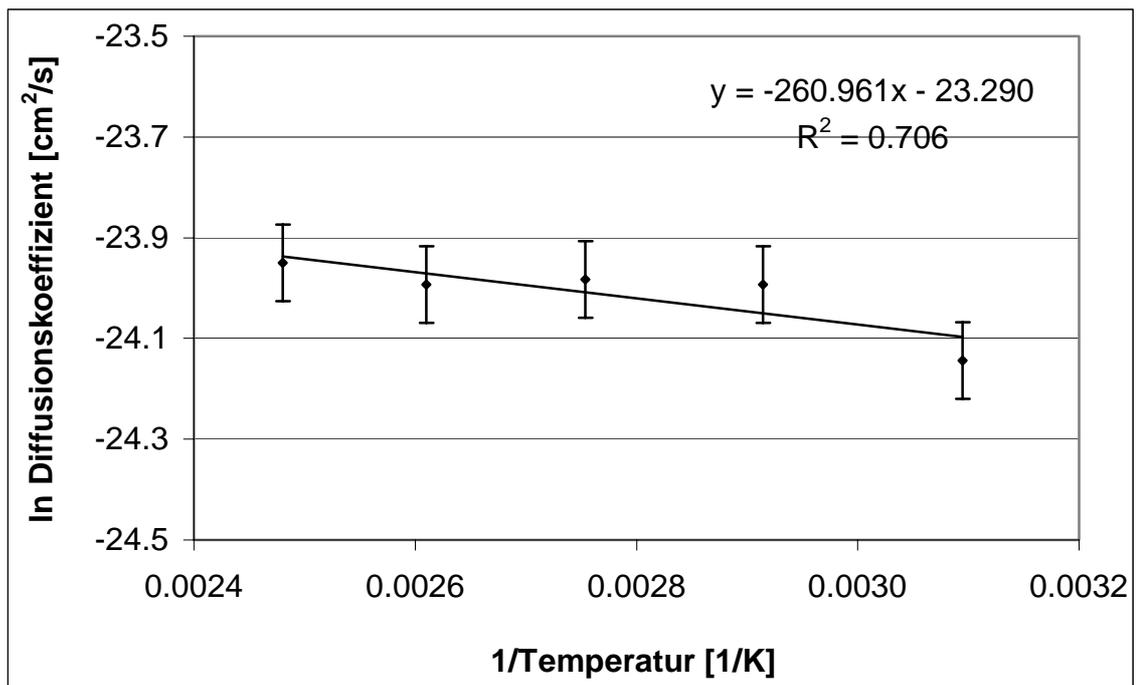


Abbildung 97: Aktivierungsenergie von Lanasyne Bordeaux RL 200

Die Aktivierungsenergie von Lanasyne Bordeaux RL 200 beträgt $7.8\text{kJ/mol} \pm 4.2\text{kJ/mol}$. Diese große Standardabweichung ist dadurch zu erklären, dass die Aktivierungsenergie aus den Diffusionskoeffizienten, deren Ermittlung z. T. problematisch ist, berechnet wurde.

Auch aus der Auftragung des Logarithmus der halben adsorbierten Farbstoffmenge gegen die reziproke Temperatur konnte die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

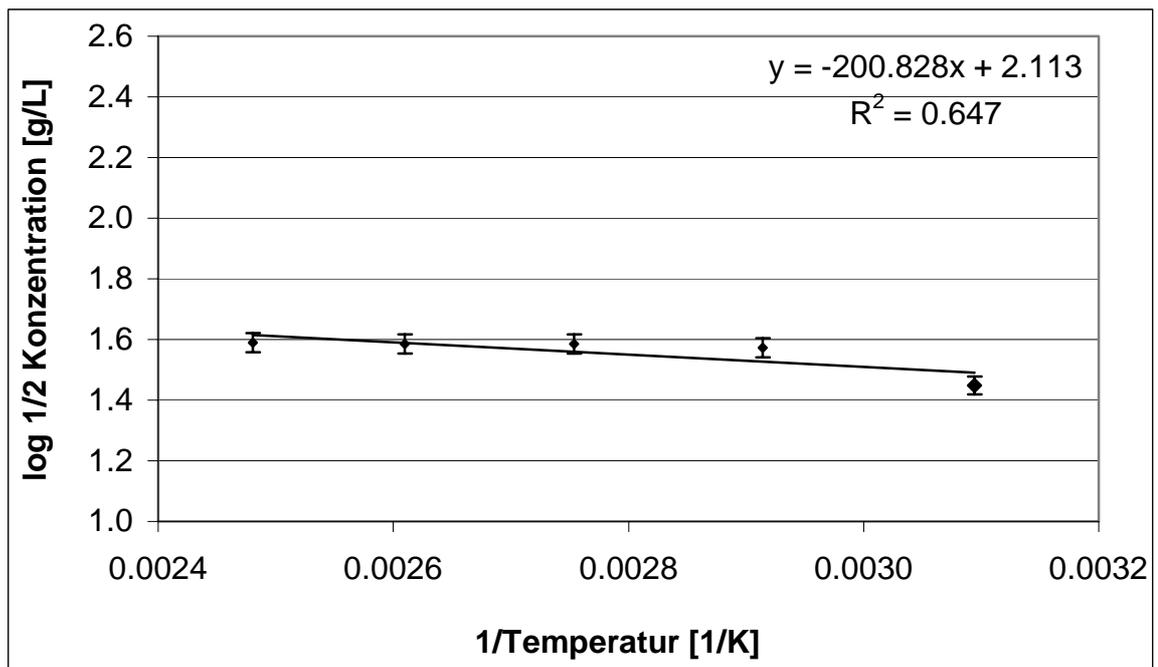


Abbildung 98: Aktivierungsenergie von Lanasyn Bordeaux RL 200

Die Aktivierungsenergie von Lanasyn Bordeaux RL 200 beträgt $3.8\text{kJ/mol} \pm 0.1\text{kJ/mol}$.

Die beiden durch unterschiedliche Auswertung erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie unterscheiden sich, wenn man die Standardabweichung mitberücksichtigt, nicht sehr. Der wahrscheinlichere Wert für die Aktivierungsenergie ist 3.8kJ/mol , da dieser mit einem viel kleineren Fehler behaftet ist.

Es wurden weiters Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Lanasyn Bordeaux RL 200 durchgeführt. Es wurde zusätzlich eine Messung mit einer Konzentration von 0.36g/L durchgeführt, um abklären zu können, ob die Adsorptionsisotherme nach Freundlich oder Langmuir verläuft.

Tabelle 63: Adsorption nach ca. 23 Stunden bei unterschiedlicher Konzentration

Konzentration [g/L]	Adsorption
0.36	0.274
0.30	0.150
0.24	0.103
0.20	0.075
0.16	0.053

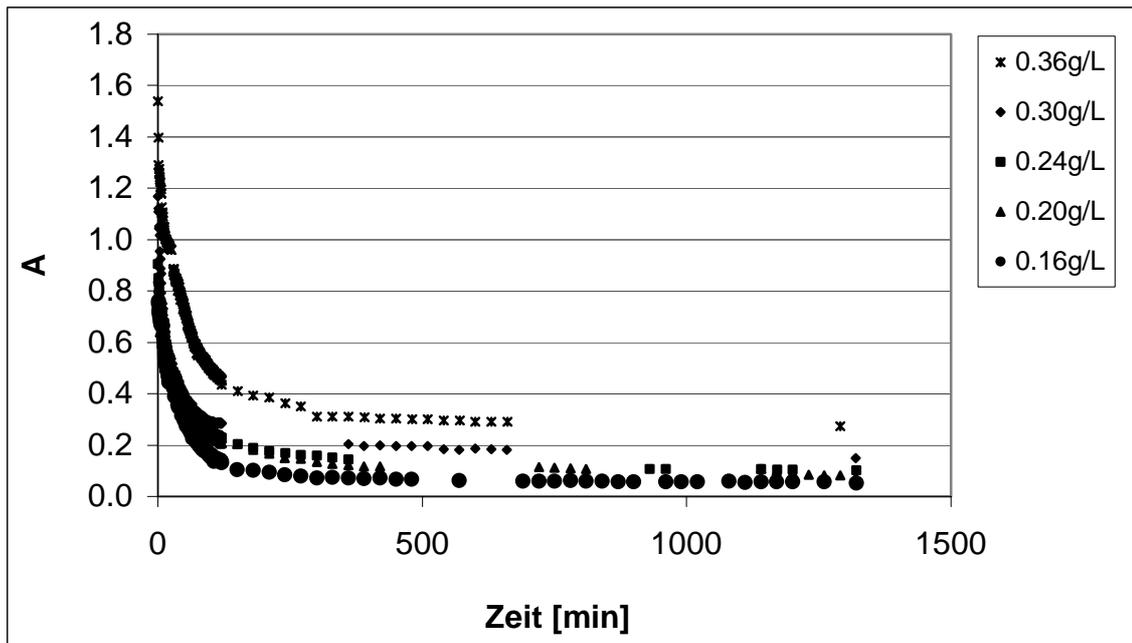


Abbildung 99: Adsorption bei unterschiedlicher Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser

Aus diesen Ergebnissen wurde die an der Faser adsorbierte Menge Lanasyne Bordeaux RL 200 berechnet.

Tabelle 64: Adsorbierte Menge an Lanasyne Bordeaux RL 200 bei unterschiedlicher Konzentration nach 23 Stunden

Konzentration [g/L]	Lanasyne Bordeaux RL 200 / Rainbow 60 [g/kg]
0.36	88.25 ± 0.75
0.30	77.37 ± 0.66
0.24	65.39 ± 0.56
0.20	55.72 ± 0.47
0.16	46.22 ± 0.39

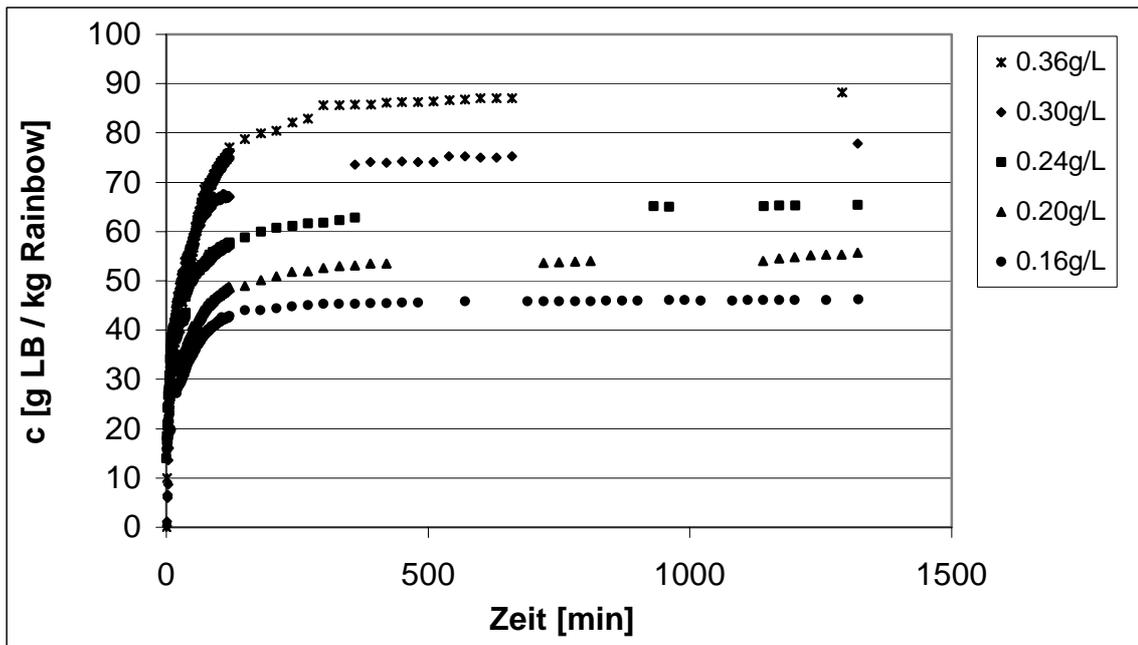


Abbildung 100: Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen Konzentrationen

Die adsorbierte Menge von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Faser Rainbow 60 nimmt mit steigender Konzentration kontinuierlich zu. Bei 0.16, 0.20 und 0.24g Lanasyne Bordeaux RL 200 pro Liter wird der gesamte Farbstoff an der eingesetzten Faser adsorbiert. Die Fasern sind bei den Versuchen mit 0.16g, 0.20g und 0.24g/L nicht einheitlich durchgefärbt. Von 0.30g/L werden 86.7% auf der Rainbowfaser adsorbiert. Bei Verwendung einer Konzentration von 0.36g/L werden 88.25g Lanasyne Bordeaux RL 200 pro kg Rainbow 60, das sind 82.2% der eingesetzten Farbstoffmenge, adsorbiert.

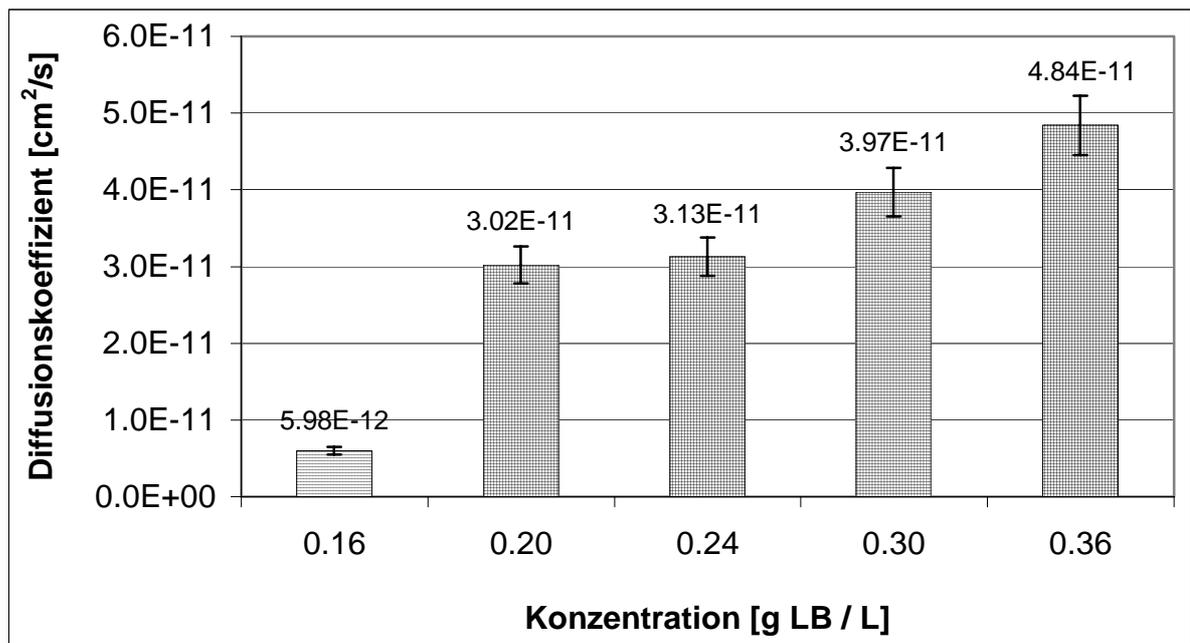


Abbildung 101: Diffusionskoeffizient bei unterschiedlicher Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200

Der Diffusionskoeffizient von Lanasyne Bordeaux RL 200 steigt mit steigender Farbstoffkonzentration. Bei einer Konzentration von 0.16g/L liegt der Diffusionskoeffizient bei $5.98 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei den Konzentrationen 0.20g/L und 0.24g/L beträgt er etwa $3.08 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei diesen verwendeten Konzentrationen wird der gesamte Farbstoff an der Faser adsorbiert, die Lösung ist fast farblos. Der Diffusionskoeffizient steigt von $3.97 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer Konzentration von 0.30g/L auf $4.84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 0.36g/L. Bei einer Konzentration von 0.30g und 0.36g/L bleibt Farbstoff in der Lösung übrig.

Durch die Auftragung der Farbstoffkonzentration an Rainbow 60 als Funktion der Konzentration an Farbstoff in der Lösung konnte die Adsorptionsisotherme ermittelt werden.

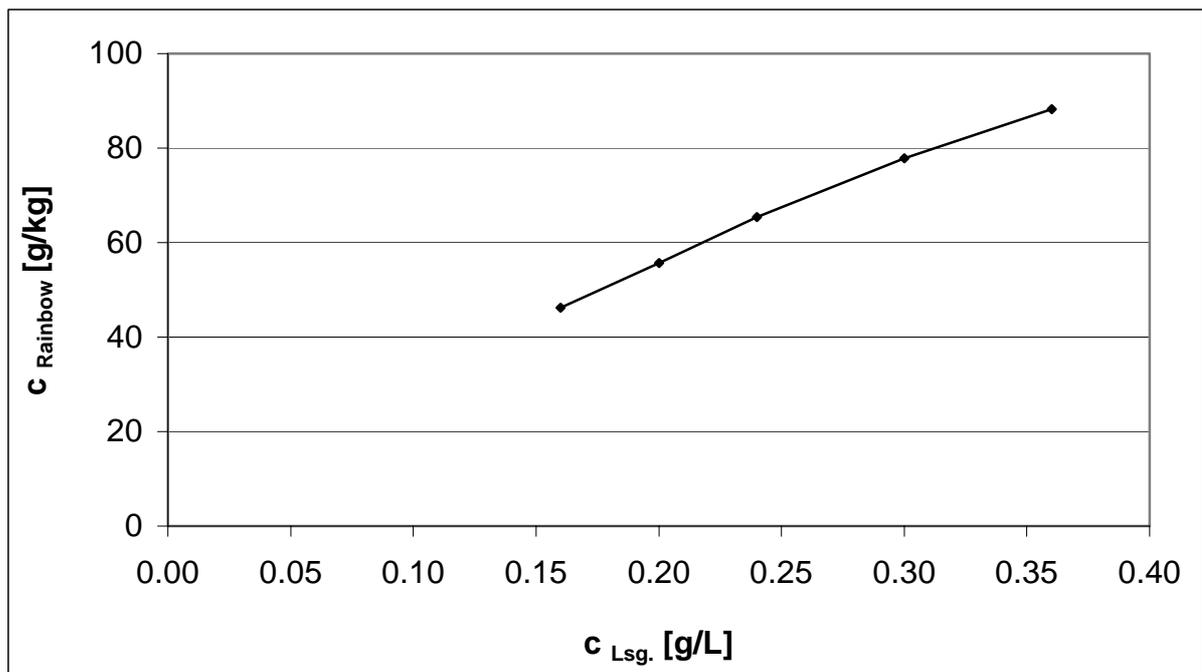


Abbildung 102: Adsorptionsisotherme von Lanasyne Bordeaux RL 200

Die Adsorptionsisotherme verläuft nach Freundlich. Die Oberfläche der Faser ist schnell gesättigt. Danach erfolgt die Anlagerung des Farbstoffs in mehreren Schichten.

Die Untersuchungen der Kinetik wurden auch bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt.

Tabelle 65: Adsorption nach ca. 22 Stunden bei unterschiedlichem pH-Wert

pH-Wert	Adsorption
4.5	0.139
5.5	0.150
6.5	0.166
7.5	0.172

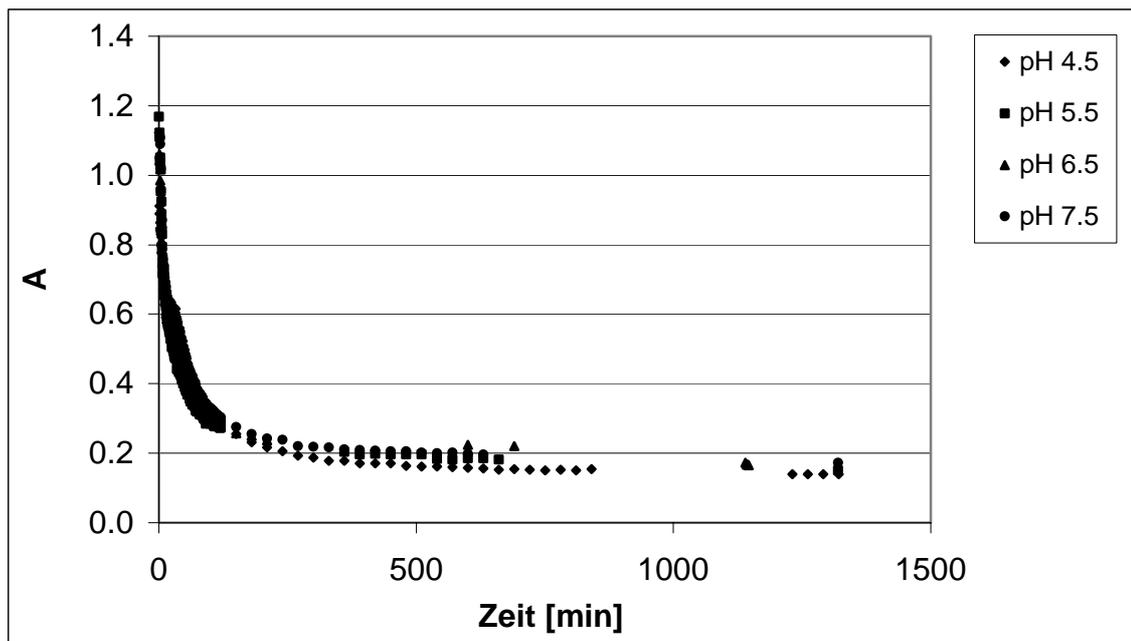


Abbildung 103: Adsorption von Lanasyne Bordeaux RL 200 bei unterschiedlichen pH-Werten

Aus diesen Ergebnissen wurde die adsorbierte Menge an Farbstoff an der Faser Rainbow 60 berechnet.

Tabelle 66: Adsorbierte Menge an Lanasyne Bordeaux RL 200 bei unterschiedlichen pH-Werten nach ca. 22 Stunden

pH-Wert	Lanasyne Bordeaux RL 200 / Rainbow 60 [g/kg]
4.5	79.77 ± 0.68
5.5	77.37 ± 0.66
6.5	76.36 ± 0.65
7.5	76.70 ± 0.65

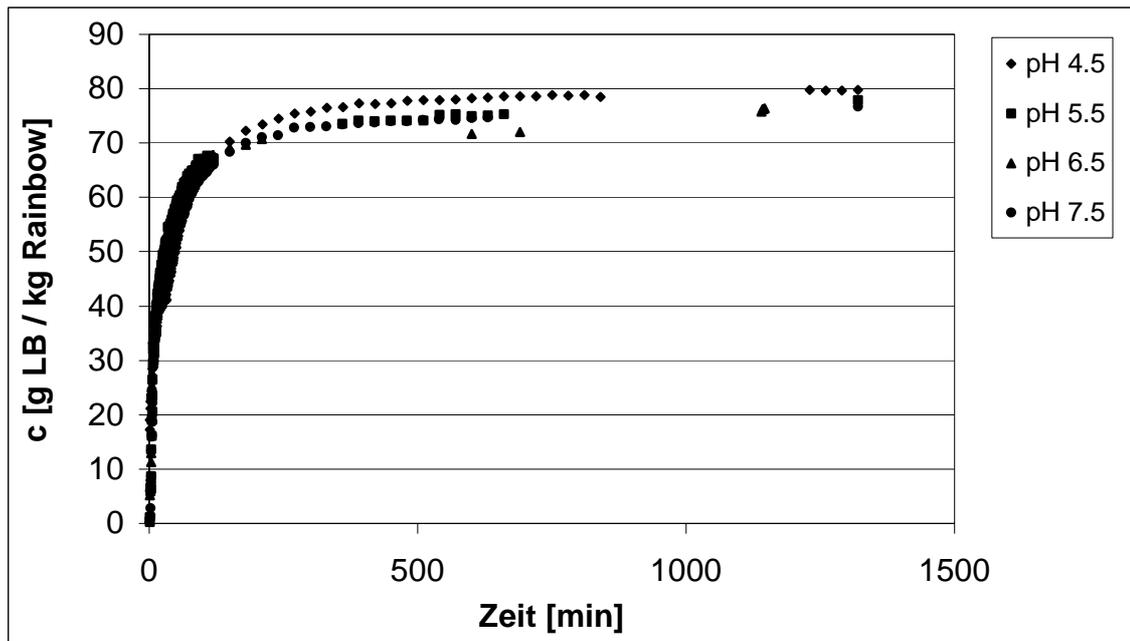


Abbildung 104: Konzentration von Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser bei unterschiedlichen pH-Werten

Es wird von der Faser Rainbow 60 annähernd gleich viel Lanasyne Bordeaux RL 200 bei den unterschiedlichen pH-Werten adsorbiert. Es werden ca. 86.7% der eingesetzten Farbstoffmenge an der Faser adsorbiert. Bei pH 4.5 werden 79.77g Lanasyne Bordeaux RL 200 /kg adsorbiert, bei pH 7.5 76.70g/kg Faser.

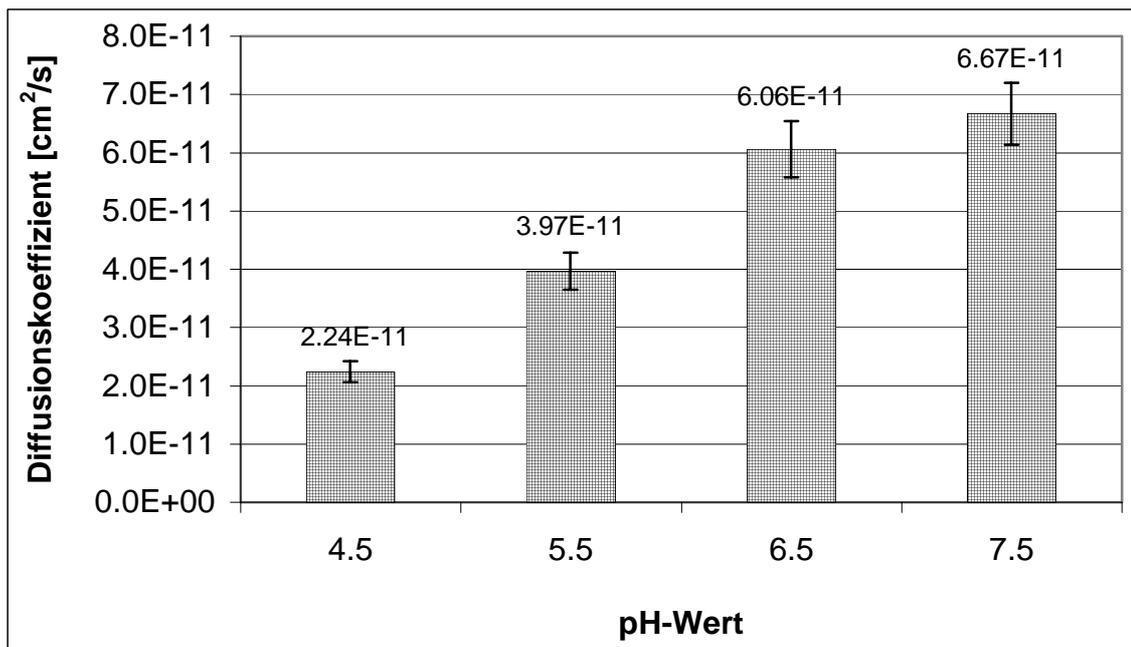


Abbildung 105: Diffusionskoeffizient von Lanasyne Bordeaux RL 200 bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Diffusionskoeffizienten steigen mit steigendem pH-Wert. Bei einem pH von 4.5 liegt er bei $2.24 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei einem pH-Wert von 7.5 steigt er auf $6.67 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Durchmischung der Lösung ist etwas zu gering. Die Apparatur könnte dahingehend verbessert werden, dass der verwendete Magnetrührer eine noch bessere Leistung erbringt. Der Farbstoff rinnt aus dem konusförmigen Vorratsbehälter direkt auf die Faser. Es wäre vielleicht von Vorteil, diese Öffnung an den Rand des Deckels zu verlegen, um zu ermöglichen, dass der Farbstoff direkt in die Lösung rinnen kann.

Die Messungen der Reproduzierbarkeit, jene bei unterschiedlichen Temperaturen und bei verschiedenen Konzentrationen des Farbstoffs Sirius Scharlach K-CF wurden mit einer anderen Transmission Dip Probe gemessen als die restlichen Untersuchungen. Da diese erste Probe undicht wurde, wurden die restlichen Messungen mit einem Leihgerät durchgeführt. Diese geliehene Messsonde liefert genauere Ergebnisse.

5 Diskussion

Strukturuntersuchungen

Im ersten Teil der praktischen Arbeiten wurden allgemeine physikalische Eigenschaften der kationisierten Rainbowfaser und der Viskose, die als Vergleichsfaser diente, untersucht.

Die Grenzviskositätszahl (194.2ml/g), der Polymerisationsgrad (236) und das Molekulargewicht (38000g/mol) der kationisierten Zellulosefaser Rainbow sind deutlich kleiner als von Viskose (GVZ = 216.7ml/g, DP = 271, M = 44000g/mol). Der alkalische Abbau dieser funktionalisierten Viskosefaser erfolgt sehr schnell.

Aus Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelmessungen wurden Informationen über die supermolekulare Struktur der Fasern erhalten. Die Langperiode, der approximierter Orientierungsgrad und die Kristallinität der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern und der Viskose liegen in den selben Bereichen.

Die Langperioden, die eine Art Netzebenenabstand, ein Maß für die Periodizität lamellarer Strukturen, darstellen, liegen zwischen 13.9nm und 15.3nm.

Der approximierter Orientierungsgrad ist zwischen 0.59 und 0.71, was darauf schließen lässt, dass die Vorzugsorientierung in Faserachsenrichtung liegt. Für die Orientierung der Fasern ist der Spinnprozess entscheidend. Dieser ist für Viskose und Rainbow gleich, nur ist im Spinnbad der Rainbowfaser zusätzlich ein Kationisierungsmittel enthalten. In der Spinnlösung ist die Anordnung der Makromoleküle eher zufällig.

Die Kristallinität von Rainbow und Viskose liegt, bei Berechnung aus den Gesamtkurven, ohne Korrektur zwischen 22% und 26%. Für die Berechnung aus den Äquatorkurven liegen die Werte – ohne Korrektur – mit 30% bis 32% etwas höher. Dies ist in der Literatur auch für die Regenerat-Zellulosefasern Modal und Lyocell zu finden. Die Kristallinität nach Verwendung der Korrektur liegt zwischen 44% und 53%. Dies ist deutlich niedriger als bei den Regeneratfasern Modal und Lyocell.

Wassersorption

Unterschiede in der Feinstruktur von Fasern verursachen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften. Einen signifikanten Einfluss auf diese Eigenschaften hat die Größe der amorphen Region. Weder Wasser noch wässrige Farbstofflösungen diffundieren in die kristallinen Bereiche der Faser. Viskose und Rainbow unterscheiden sich in ihrer

supermolekularen Struktur nicht, wohl aber in ihrer chemischen Struktur, dem Polymerisationsgrad und Molekulargewicht.

Die Wasserdampfadsorption und auch das Wasserretentionsvermögen sind für Viskose deutlich höher als für die unterschiedlich stark kationisierten Rainbowfasern. Die Wasserdampfadsorption liegt für Rainbow (zwischen 11.15% und 11.89%) auch deutlich unter jener der Zelluloseregeneratfasern Modal (14.1%) und Lyocell (14.6%). Mit steigender Kationizität nimmt diese geringfügig zu. Das Wasserretentionsvermögen der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern nimmt mit steigender Kationizität bis zu Rainbow 1/3x geringfügig ab (von 77.2% auf 58.0%), dann ist das Wasserretentionsvermögen der Faser konstant. Die Faser R 60 folgt nicht dieser Tendenz. Diese Ergebnisse liegen im Bereich jener von Modal (57.8%) und Lyocell (72.8%).

In Wasser ist die Quellung von Viskose höher als die der verschiedenen Rainbowfasern, in der 6%igen und 18%igen Natronlauge ist es umgekehrt. In diesen Lösungen ist die Quellung der Viskose geringer als die der unterschiedlich stark kationisierten Rainbowfasern. Mit zunehmender Konzentration an Natronlauge werden auch die mindergeordneten Bereiche innerhalb der Fibrillen erfasst. Die Quellung der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern erfolgt nach keiner erkennbaren Tendenz, sie ist annähernd gleich und differiert um 10% bis 30% in jedem der verwendeten Quellmittel.

Der Faserdurchmesser zeigt die gleiche Tendenz wie die Quellung. In jedem verwendeten Medium (Glycerin, Wasser, 6%ige und 18%ige Natronlauge) ist er für die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern annähernd gleich. Viskose hat im Vergleich zu den Rainbowfasern in Wasser einen geringfügig höheren und in den unterschiedlich hoch konzentrierten Natronlauge-Lösungen einen etwas geringeren Faserdurchmesser. Der Durchmesser der Fasern ist in Glycerin geringer als in Wasser, in den beiden unterschiedlich hoch konzentrierten Natronlauge ist er am höchsten.

Jodadsorption

Um ein genaueres Bild der Rainbowfaser zu erhalten, wurde die Adsorption von Jod durchgeführt. Viskose adsorbiert etwas mehr Jod als die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Viskose hat wenige große Poren. Rainbow hat mehr, aber kleinere Poren. Die Aufnahme von Jod nimmt mit steigender Kationizität der Rainbowfaser ab. Die Anzahl bzw.

Größe der Poren nimmt mit der Kationizität der Faser ab. Das Additiv, das die Dimension eines Farbstoffes hat, ragt vielleicht in die Poren der Faser hinein, weshalb weniger Jod in die Poren eindringen kann und so ihre Zugänglichkeit verringert.

Carboxylgruppen

Die Bestimmung der Menge an Carboxylgruppen sollte die große Anzahl der negativ geladenen Gruppen in den Zellulosefasern veranschaulichen. Die Carboxylgruppen werden durch Adsorption von Methyleneblau oder durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA ermittelt. Die durch Adsorption von Methyleneblau ermittelte Menge ist etwa doppelt so groß wie die durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA bestimmte Menge. Die Adsorption von Methyleneblau ist nicht so spezifisch wie die der Calcium-Ionen, welche nur an den negativ geladenen Carboxylgruppen adsorbieren. Daher ist die Titration der Calcium-Ionen mit EDTA die genauere Methode zur Bestimmung der Carboxylgruppen, die Adsorption von Methyleneblau ist zu ungenau. Bei der Bestimmung nach der letztgenannten Methode ist die Anzahl der Carboxylgruppen in Viskose etwas größer als in den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Wenn die Bestimmung nach der anderen Methode erfolgt, nimmt die Anzahl der Carboxylgruppen mit steigender Kationizität der Rainbowfaser ab. Es stehen also immer weniger negativ geladene Carboxylgruppen in der Faser zur Verfügung. Das Kationisierungsmittel sättigt immer mehr dieser Gruppen ab.

Die Ergebnisse von R 60 fallen bei der Bestimmung der Wasserdampfadsorption, von Jod und der Menge an Carboxylgruppen aus den jeweiligen Tendenzen heraus. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass diese Faser aus einer anderen Produktion stammt.

Grenzfläche - Zetapotential

Der zweite große Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Charakterisierung der Fasergrenzflächen und ihrer Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase.

Die Messungen des Zetapotentials überraschten zuerst sehr, da man bei einer kationisierten Faser ein positives Zetapotential erwartet. Die Messungen ergeben jedoch ein negatives Zetapotential. Es ist allerdings im Vergleich zur Viskose weniger negativ. Das Mahlen der

Rainbowfaser liefert ebenfalls kein positives Zetapotential. Das negative Zetapotential kann dadurch erklärt werden, dass Zellulose eine riesengroße Menge an negativen Gruppen (COO^- , OH^-) aufweist. Die vergleichsweise geringe Menge an Kationisierungsmittel kann das Zetapotential weniger negativ machen, aber nicht positiv.

Das Zetapotential, der pH-Wert und auch die Leitfähigkeit sind sowohl von der rohen als auch der gewaschenen Rainbowfaser in den Elektrolyten KCl , MgCl_2 und MgSO_4 nach 100min weitgehend und nach 180min vollkommen konstant.

Rainbow zeigt das Phänomen der Quellung nicht, bzw. ist diese Faser bereits nach wenigen Sekunden fertiggequollen.

Das Zetapotentials von Rainbow 60 ist in MgCl_2 über den gesamten pH-Bereich deutlich über den Kurven mit den Elektrolyten KCl und MgSO_4 , auch über denen von Viskose. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von 3.2.

Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass es nicht die negativ geladenen Sulfationen des Spinnbads sind, die die kationische Oberfläche negativieren.

Das Zetapotential von Viskose ist in allen drei Elektrolyten im gesamten pH-Bereich annähernd gleich, auch die Rainbowfasern in KCl und MgSO_4 liegen in dieser Größenordnung. Rainbow 60 hat in der KCl ein etwas negativeres Zetapotential. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von 2.4.

Das Zetapotential der ungequollenen und auch der gequollenen höher kationisierten (120mmol/kg) Rainbowfaser liegt geringfügig über dem der mit 60mmol/kg kationisierten Faser. Der Unterschied ist bei der ungequollenen Faser größer als bei der gequollenen Rainbowfaser.

Aus diesen Untersuchungen kann die ideale Elektrolytkonzentration für die Bestimmungen des Zetapotentials mit Hilfe des Elektro Kinetic Analyzers ermittelt werden. Diese liegt bei 0.0001n. Auch ist es von Vorteil, bei diesen Messungen die pH-Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten nicht zu klein zu wählen. Optimal sind pH-Differenzen von zwei.

Tensidadsorption

Die Ergebnisse der Umladungsversuche der negativ geladenen Rainbowfaser zeigen, dass an der Faseroberfläche nur geringe Adsorption anionischer Tenside stattfindet. Kationische Tenside verhalten sich, je nach ihrer Größe, unterschiedlich. Die Adsorption der etwas größeren Tenside Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa) und N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) verläuft nach Langmuir. Die Wechselwirkungsenergie zwischen der Faser und den Tensidmolekülen ist in diesem Fall groß. Ihre Sättigungskonzentration liegt unter 0.5mg Tensid in einem ml Elektrolyt an 1g Rainbow. Es ist kein Unterschied in der Umladung zu erkennen, wenn ein Aromat im Tensidmolekül, wie in N-CPC, oder das Tensid linear ist, wie Hexa. Das kleinere Tensid N-Dodecylpyridiniumchlorid(N-DPC) zeigt einen Adsorptionsverlauf nach Freundlich. Die Wechselwirkungsenergie zwischen der Faser und N-DPC ist daher klein. Die kleineren Tensidmoleküle können in die Poren der Fasern leichter eindringen, sie wandern aber auch zum Teil wieder heraus.

Es wurde die Adsorption kationischer und anionischer Tenside unterschiedlicher Größe an der Rainbowfaser untersucht. Dazu wurden die kationischen Tenside Polydiallyldimethylammoniumchlorid, N-Cetylpyridiniumchlorid und Hexadecyltrimethylammoniumbromid und die anionischen Tenside Persofal L, Na-Dodecylsulfat, Na-Tetradecylsulfat, Alkanol XC und Ultravon GP verwendet.

Die Adsorption des Tensids *Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC)* an die rohe Rainbowfaser ist nach Quellung höher als ohne Quellung, bei der gewaschenen Rainbowfaser ist es genau umgekehrt. Es wird die Porenstruktur aufgeweitet, wodurch mehr Tensid in diese vergrößerten Poren eindringen kann. Bei der gewaschenen Rainbowfaser ist es genau umgekehrt. Das Adsorptionsvermögen der Faser wird durch die Quellung verringert. Nach dem Waschen der Faser führt das Quellen zu keiner verbesserten Zugänglichkeit der Poren. Das Maximum der Adsorption an der rohen ungequollenen Rainbowfaser liegt mit 0.09mg P-DADMAC/g Rainbow 60 bei neutralem pH-Wert. Das Zetapotential der mit P-DADMAC behandelten Rainbowfasern ist im gesamten pH-Bereich weniger negativ als das der unbehandelten Faser. Das Zetapotential steigt mit steigendem pH-Wert.

Das Maximum der Adsorption von *N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC)* an der Rainbowfaser liegt im alkalischen. Dabei ist die Adsorption sowohl an der rohen als auch an der gewaschenen Faser nach Quellung geringer als ohne Quellung. Im alkalischen pH-Bereich ist die Faser anionischer, weshalb mehr positiv geladenes Tensid N-CPC adsorbiert werden

kann. Bei stark alkalischen pH-Werten kann die morphologische Struktur der Rainbowfaser verändert sein. 1g der gewaschenen ungequollenen Rainbowfaser kann bei einem pH-Wert von 10 0.25mg N-CPC adsorbieren. Im sauren Bereich ist die Tensidadsorption nach Quellung höher als ohne Quellung. Bei der Behandlung der Fasern mit N-CPC sind bei den einzelnen pH-Messreihen fast keine Unterschiede zu erkennen, das Zetapotential aller mit N-CPC behandelten Fasern liegt über dem der unbehandelten Faser.

Das Adsorptionsmaximum des kationischen Tensids *Hexadecyltrimethylammoniumbromid* beträgt bei neutralem pH-Wert 0.08mg/g Rainbow 60.

Das Tensid *Persoftal L* hat, ausgenommen bei der rohen gequollenen Rainbowfaser, bei pH 10 das Maximum der Adsorption. Wenn die Faser nicht gequollen wird, ist das Adsorptionsvermögen der Fasern annähernd gleich. Die gewaschene gequollene Faser kann bei pH 10 23mg Persoftal L/g Faser adsorbieren. Im sauren Bereich wird mit Ausnahme bei der rohen gequollenen Faser negative Ladung von der Faser heruntergelöst. Die rohe gequollene Rainbowfaser weist einen völlig anderen Adsorptions-Verlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert auf.

Durch Behandlung der Rainbowfasern mit Persoftal L liegt das Zetapotential im stark alkalischen und im schwach sauren Bereich unter dem der unbehandelten Faser.

Na-Dodecylsulfat (SDS) zeigt ein hohes Adsorptionsvermögen im stark sauren und stark alkalischen pH-Bereich. Im Neutralbereich liegt das Adsorptionsminimum. Rainbow 60 ist im stark sauren pH-Bereich positiv, es kann daher mehr negatives SDS an ihr adsorbiert werden. Auf Grund auftretender morphologischer Strukturänderungen im stark alkalischen Bereich kann es zu etwas höherer SDS-Adsorption als im Neutralbereich kommen. Sowohl bei der rohen als auch bei der gewaschenen Rainbowfaser ist die Tensidadsorption ohne Quellung höher als nach Quellung. Die rohe ungequollene Faser zeigt im sauren ein höheres Adsorptionsvermögen als die gewaschene ungequollene Faser. Im alkalischen Bereich ist es genau umgekehrt.

Na-Tetradecylsulfat (STDS) adsorbiert an der unterschiedlich behandelten Rainbowfaser – mit Ausnahme der gewaschenen gequollenen Faser bei pH 5.5 - sehr ähnlich wie das zuvor diskutierte Tensid SDS. Das Maximum der Adsorption von STDS an der Rainbowfaser liegt mit fast 2mg/g bei der gewaschenen gequollenen Rainbowfaser bei einem pH-Wert von 5.5

relativ hoch. Durch das Waschen und das anschließende Quellen der Faser wird ihre Porenstruktur stark aufgeweitet, wodurch bei pH 5.5 sehr viel STDS adsorbiert werden kann. Die restlichen Resultate sind mit Werten von 0.02 bis 0.13mg/g Faser annähernd gleich. Das Maximum der Adsorption von an der Rainbowfaser liegt mit fast 2mg/g bei der gewaschenen gequollenen Rainbowfaser bei einem pH-Wert von 5.5.

Das Tensid *Alkanol XC* hat das Adsorptionsminimum im neutralen pH-Bereich und die Maxima der Adsorption im sauren und schwach alkalischen Bereich. Die gewaschene nicht gequollene Faser zeigt ein höheres Adsorptionsvermögen als die rohe nicht gequollene Faser und eine geringere Adsorption als die gewaschene gequollene Faser mit einer Ausnahme bei pH 7.5. Das Adsorptionsmaximum der gewaschenen gequollenen Faser liegt mit 0.12mg/g Faser bei einem pH-Wert von 5.5.

Ultravon GP hat seine höchste Adsorption an der gewaschenen gequollenen Faser bei einem pH-Wert von 6.5.

Alle untersuchten Tenside weisen eine Änderung des Adsorptionsvermögens an der Rainbowfaser bei einem pH-Wert von ca. 6 auf. Na-Tetradecylsulfat und Ultravon GP haben ihre Adsorptionsmaxima im sauren Bereich, N-Cetylpyridiniumchlorid, Persoftal L und Na-Dodecylsulfat haben diese im alkalischen pH-Bereich.

Tabelle 67: Adsorptionsmaxima verschiedener Tenside an der gewaschenen gequollenen Rainbowfaser

Tensid	pH-Wert	Konzentration [mg/g]
P-DADMAC	5.5	0.6500 ± 0.0008
N-CPC	6.5	0.0964 ± 0.0014
Hexa	7.5	0.0824 ± 0.0010
Persoftal L	10.0	22.9200 ± 0.6880
SDS	10.0	0.1069 ± 0.0024
STDS	5.5	1.9970 ± 0.0381
Alkanol XC	5.5	0.1183 ± 0.0022
Ultravon GP	6.5	1.0840 ± 0.0200

Bei der Adsorption von Na-Dodecylsulfat steigt mit steigender Kationizität der Rainbowfaser die Menge an adsorbiertem Tensid. Im Falle der Untersuchungen mit N-Cetylpyridiniumchlorid fällt die Menge an adsorbiertem Tensid geringfügig mit steigender Faserkationizität. Durch die steigende Menge an kationischem Additiv an der Faser kann eine größere Menge an anionischem Na-Dodecylsulfat aber nur eine etwas geringere Menge an kationischem N-Cetylpyridiniumchlorid aufgenommen werden. Rainbow 60 fällt aus diesen Tendenzen heraus, was vielleicht damit zu erklären ist, dass diese Faser aus einer anderen Produktion stammt.

Tabelle 68: Adsorbierte Tensidmengen an unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern

Rainbowfaser	[mmol SDS / kg Faser]	[mmol N-CPC / kg Faser]
Rainbow 2/30x	0.14 ± 0.002	34.90 ± 0.667
Rainbow 5/30x	0.75 ± 0.011	34.98 ± 0.589
Rainbow 1/3x	3.14 ± 0.058	34.50 ± 0.657
Rainbow 60	20.69 ± 0.322	16.90 ± 0.338
Rainbow 2x	4.00 ± 0.065	31.43 ± 0.558

Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik des Direktfarbstoffs Sirius Scharlach K-CF und des Wollfarbstoffs Lanasyne Bordeaux RL 200 wurde bei unterschiedlichen Temperaturen, unterschiedliche Konzentration und mehreren pH-Werten an Rainbow 60 untersucht.

An einem Kilogramm Rainbow 60 können bei 130°C, einer Farbstoffkonzentration von 0.30g/L und einem pH-Wert von 5.5 23.66g ± 1.26g Sirius Scharlach und 77.37g ± 0.66g Lanasyne Bordeaux RL 200 adsorbiert werden.

Mit steigender Temperatur wird immer mehr Farbstoff Sirius Scharlach K-CF und Lanasyne Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser adsorbiert. Die Diffusion nimmt mit steigender Temperatur als Folge der verkürzten Zeit, die ein Farbstoffmolekül in der Nähe der Faseroberfläche verbringt, zu. Die Steigungen der Kurven der Farbstoffaufnahme sind bei 130°C und 110°C viel höher als bei 50°C. Sie zeigen somit bei höheren Temperaturen eine höhere Adsorptionsgeschwindigkeit und auch Diffusion.

Die Diffusionskoeffizienten von Sirius Scharlach K-CF steigt mit steigender Temperatur von $1.41 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 50°C und 70°C bis zu $1.89 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 130°C . Jene von Lanasyn Bordeaux RL 200 steigen ebenfalls mit der Temperatur an, allerdings nur minimal.

Die Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF beträgt, je nach Berechnung, $12.2 \text{ kJ/mol} \pm 2.2 \text{ kJ/mol}$ bzw. $5.2 \text{ kJ/mol} \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$. Lanasyn Bordeaux RL 200 benötigt eine Aktivierungsenergie von $7.8 \text{ kJ/mol} \pm 4.2 \text{ kJ/mol}$ bzw. $3.8 \text{ kJ/mol} \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$. Die ersten Werte sind mit viel größeren Fehlern behaftet, da diese Berechnungen der Aktivierungsenergie aus den Diffusionskoeffizienten erfolgen. Die Bestimmung dieser ist teilweise problematisch. Die zweiten Werte sind mit deutlich kleineren Fehlern behaftet und daher die wahrscheinlicheren.

0.16, 0.20 und 0.24g Sirius Scharlach K-CF pro Liter sind zu geringe Konzentrationen für diese Versuche. Nach maximal 15 Stunden ist der gesamte Farbstoff aus der Lösung auf die Faser adsorbiert. Der Diffusionskoeffizient bei unterschiedlichen Konzentrationen von Sirius Scharlach K-CF ist annähernd gleich ($2.17 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Adsorptionsisotherme verläuft nach Langmuir. Die Anlagerung der Farbstoffmoleküle an der Faseroberfläche erfolgt in einer monomolekularen Schicht. Die Farbstoffmoleküle sättigen die auf der Faser zur Verfügung stehenden Plätze ab und es ist keine weitere Adsorption möglich.

Um abklären zu können, ob die Adsorptionsisotherme bei den Untersuchungen mit dem Farbstoff Lanasyn Bordeaux RL 200 ebenfalls nach Langmuir oder nach Freundlich verläuft, wurde zusätzlich eine Messung mit einer Konzentration von 0.36 g/L durchgeführt. Auch für diese Untersuchungen sind die Konzentrationen von 0.16, 0.20 und 0.24g Lanasyn Bordeaux RL 200 pro Liter zu gering. Der Diffusionskoeffizient dieses Farbstoffs steigt mit steigender Konzentration. Die Adsorptionsisotherme verläuft nach Freundlich, es erfolgt die Anlagerung der Teilchen in mehreren Schichten.

Die adsorbierte Menge an Sirius Scharlach K-CF ist bei allen verwendeten pH-Werten annähernd gleich ($25.91 \text{ g/kg} \pm 1.56 \text{ g/kg}$). Es werden maximal 98.7% der eingesetzten Farbstoffmenge an der Faser Rainbow 60 adsorbiert. Der Diffusionskoeffizient sinkt geringfügig mit steigendem pH-Wert. Bei pH 4.5 liegt er bei $2.12 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei pH 7.5 sinkt er auf $1.27 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die adsorbierte Menge an Lanasyn Bordeaux an Rainbow 60 ist fast dreimal so hoch wie jene von Sirius Scharlach K-CF. Sie ist bei den unterschiedlichen pH-Werten in etwa gleich

(77.55g/kg \pm 1.54g/kg). Bei diesen Untersuchungen steigt der Diffusionskoeffizient von $2.24 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei pH 4.5 zu $6.67 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei pH 7.5 an.

Tabelle 69: Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen von Rainbow 60 mit Sirius Scharlach K-CF und Lanasyne Bordeaux RL 200

Bedingungen	c [g/kg] SS	D [cm ² /s] SS	c [g/kg] LB	D [cm ² /s] LB
Kinetik-Untersuchungen bei verschiedener Temperatur [°C]				
50°C	17.08 \pm 0.90	1.41E-11	56.21 \pm 0.48	3.27E-11
70°C	21.23 \pm 1.13	1.41E-11	74.86 \pm 0.64	3.80E-11
90°C	20.49 \pm 1.09	1.75E-11	77.05 \pm 0.65	3.84E-11
110°C	26.54 \pm 1.41	1.87E-11	76.93 \pm 0.65	3.80E-11
130°C	23.66 \pm 1.26	1.89E-11	77.37 \pm 0.66	3.97E-11
Kinetik-Untersuchungen bei verschiedener Konzentration [g/L]				
0.16g/L	13.86 \pm 0.73	2.18E-11	46.22 \pm 0.39	5.98E-12
0.20g/L	18.72 \pm 0.99	2.43E-11	55.72 \pm 0.47	3.02E-11
0.24g/L	23.85 \pm 1.26	2.18E-11	65.39 \pm 0.56	3.13E-11
0.30g/L	23.66 \pm 1.26	1.89E-11	77.37 \pm 0.66	3.97E-11
0.36g/L	--	--	88.25 \pm 0.75	4.84E-11
Kinetik-Untersuchungen bei verschiedenen pH-Werten				
4.5	26.49 \pm 1.40	2.12E-11	79.77 \pm 0.68	2.24E-11
5.5	23.66 \pm 1.26	1.89E-11	77.37 \pm 0.66	3.97E-11
6.5	26.24 \pm 1.39	1.92E-11	76.36 \pm 0.65	6.06E-11
7.5	27.26 \pm 1.44	1.27E-11	76.70 \pm 0.65	6.67E-11

Die Durchmischung der Lösung ist etwas zu gering, um eine sehr gute und schnelle Verteilung des Farbstoffs zu gewährleisten.

Die Messungen des Farbstoffs Sirius Scharlach K-CF wurden – mit Ausnahme der unterschiedlichen pH-Werte - mit einer anderen Transmission Dip Probe gemessen als die restlichen, da diese erste Probe undicht wurde. Die restlichen Messungen wurden mit einem Leihgerät durchgeführt. Diese geliehene Probe liefert genauere Ergebnisse.

Lichtechtheit

Ein Teil dieser Arbeit ist auch eine Literaturstudie zum Thema Lichtechtheit. Gefärbte Textilien können durch Lichteinwirkung gebleicht werden. Daher ist die Lichtechtheit von Farbstoffen und damit gefärbter Textilien in der Industrie von großer Bedeutung.

Die Lichtechtheit von Farbstoffen auf Fasern wird durch die Polarität der Faser und die Temperatur auch durch die folgenden Faktoren beeinflusst:

- ☞ Feuchtigkeit verringert die Lichtstabilität.
- ☞ Die Lichtechtheit nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration ab.
- ☞ Aggregierte Farbstoffe haben eine höhere Lichtechtheit als monodisperse Farbstoffe.
- ☞ Die Lichtechtheit ist umso besser, je stärker die Farbstoff-Faser Bindung ist und je tiefer der Farbstoff in das Gewebe eingedrungen ist.
- ☞ Elektronenanziehende Gruppen im Farbstoffmolekül steigern, elektronenabstoßende Gruppen verringern die Lichtechtheit auf Zellulose.

Die verschlechterte Lichtechtheit von Direktfarbstoffen auf Rainbow kann im Vergleich zu Viskose durch

- ☞ verstärkte Oberflächenfärbung,
- ☞ verstärkte monomolekulare Farbstoffadsorption und
- ☞ lichtechtheitsverschlechternde Wechselwirkung zwischen dem Farbstoff und dem kationischen Additiv

verursacht werden.

Der Farbstoff ist in der Lösung monomolekular verteilt. An der Faseroberfläche kann sich durch das kationische Additiv kein Multilayer ausbilden. Daher kommt es zu einer verstärkten monomolekularen Adsorption und in der Folge zu einer verstärkten Oberflächenfärbung.

Eine höhere Wechselwirkung zwischen dem Farbstoff und der kationischen Gruppe des Additivs führt ebenfalls zu einer geringeren Lichtechtheit bei Rainbow im Vergleich zu Viskose.

6 Zusammenfassung

Die Entwicklung ökologisch und ökonomisch verbesserter Produkte, bei denen sowohl ein schonender Einsatz von Rohstoffen, die Minimierung des Schadstoffausstoßes sowie ökologisch freundliche Produktionsverfahren eingesetzt werden können, müssen schlussendlich den finanziellen aber auch den Qualitätskriterien der Anwender entsprechen. Ein wesentlicher Schritt in diese Richtung kann bei der Färbung von Viskosefasern gesetzt werden. Die Entwicklung neuer, funktioneller Fasern ist richtungsweisend für eine wesentliche Verbesserung der grundlegend ökologisch freundlichen Viskosefaser.

In dieser Arbeit sollen die grundlegenden Kenntnisse, die Wechselwirkungen betreffend, gewonnen werden, die den technischen Einsatz einer solchen Faser möglich machen. Aus der Umsetzung dieses Forschungsvorhabens ist eine neue Zellulosefaser zu erwarten, bei deren Veredelung eine Reduktion des Einsatzes von Energie, Wasser und Chemikalien von 40 – 100% zu erreichen ist. Die grundsätzliche Machbarkeit dieser Entwicklung ist bereits bewiesen worden.

Um diese neuen Regeneratzellulosefasern zu erhalten, wird Viskose während des klassischen Herstellungsprozesses kationisiert. Diese Kationisierung ist permanent, kann nicht ausgewaschen werden und ist gegenüber den gängigen Reduktions- und Oxidationsmitteln, die in den verschiedensten Verarbeitungsstufen der Textilindustrie Verwendung finden, stabil. Die kationische Ladung dieser Faser ist über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilt, auf der Oberfläche ist die Kationizität nicht höher als im Inneren.

Bisher ist es notwendig, Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen bei 130°C und einem pH-Wert von 4.5 bis 6.0 und Zellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen bei 60°C und einem pH-Wert von 10.0 zu färben. Von der Fa. Lenzing ist eine chemisch modifizierte Viskosefaser entwickelt worden, die gemeinsam mit Polyesterfasern in nur einem Prozessschritt anfärbbar ist, bei einem pH-Wert von 5.0 bis 5.5 und einer Temperatur von 130°C mit Dispersions- und Reaktiv- oder Direktfarbstoffen.

Die veränderten Färbereigenschaften der neuen Faser „Rainbow“ und der daraus resultierende einstufige Färbeprozess von Fasermischungen eröffnet folgendes Einsparungspotential:

- €# Die Halbierung der Färbezeit und dadurch die Reduktion der Fixkosten.
- €# Die Salzzugabe ist nicht notwendig.
- €# Eine Reduktion der Abwasserbehandlungskosten.
- €# Eine Reduktion der durch Korrosion verursachten Kosten.
- €# Eine deutliche Einsparung von Wasser und Energie.

In dieser Arbeit wurden die physikalischen Eigenschaften der mit Polyelektrolyt modifizierten Viskosefaser Rainbow erforscht und die Fasergrenzflächen und deren Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase, wie Tensiden und Farbstoffen, charakterisiert.

Im ersten Teil der praktischen Arbeiten wurden allgemeine physikalische Eigenschaften der kationisierten Rainbowfaser und der Viskose, die als Vergleichsfaser diente, untersucht.

Die Grenzviskositätszahl (194.2ml/g), der Polymerisationsgrad (236) und das Molekulargewicht (38000g/mol) der kationisierten Zellulosefaser Rainbow sind deutlich kleiner als von Viskose (GVZ = 216.7ml/g, DP = 271, M = 44000g/mol). Der alkalische Abbau dieser funktionalisierten Viskosefaser erfolgt sehr schnell.

Aus Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelmessungen wurden Informationen über die supermolekulare Struktur der Faser erhalten. Die Langperiode, der approximierter Orientierungsgrad und die Kristallinität der unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern und der Viskose liegen in den selben Bereichen.

Die Wasserdampfadsorption und das Wasserretentionsvermögen sind für Viskose deutlich höher als für die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Mit steigender Kationizität nimmt die Wasserdampfadsorption geringfügig zu. Das Wasserretentionsvermögen nimmt mit steigender Kationizität geringfügig ab.

In Wasser ist die Quellung von Viskose höher als die der verschiedenen Rainbowfasern, in der 6%igen und 18%igen Natronlauge ist es umgekehrt. In diesen Lösungen ist die Quellung der Viskose geringer als die der unterschiedlich stark kationisierten Rainbowfasern. In jedem verwendeten Medium (Glycerin, Wasser, 6%ige und 18%ige Natronlauge) ist der Faserdurchmesser für die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern annähernd

gleich. Viskose hat im Vergleich zu den Rainbowfasern in Wasser einen geringfügig größeren und in den unterschiedlich hoch konzentrierten Natronlauge-Lösungen einen etwas kleineren Faserdurchmesser. Der Durchmesser der Fasern ist in Glycerin kleiner als in Wasser, in den beiden unterschiedlich hoch konzentrierten Natronlauge ist er am größten.

Aus den Ergebnissen der Adsorption von Jod kann auf die Anzahl der Poren in der Faser geschlossen werden. Viskose adsorbiert etwas mehr Jod als die unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Viskose hat wenige große Poren. Rainbow hat etwas mehr kleine Poren. Die Aufnahme von Jod nimmt mit steigender Kationizität der Rainbowfaser ab.

Die Bestimmung der Menge an Carboxylgruppen wurde durch Adsorption von Methylblau und durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA ermittelt. Die durch Adsorption von Methylblau ermittelte Menge ist etwa doppelt so groß wie die durch Titration von Calcium-Ionen mit EDTA bestimmte Menge. Bei der Bestimmung nach der erstgenannten Methode ist die Anzahl der Carboxylgruppen in Viskose etwas größer als in den unterschiedlich hoch kationisierten Rainbowfasern. Bei der anderen Bestimmungsmethode nimmt die Anzahl der Carboxylgruppen mit steigender Kationizität der Rainbowfaser ab.

Der zweite große Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Charakterisierung der Fasergrenzflächen und ihrer Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase.

Elektrokinetische Messungen sind von großer Bedeutung für die elektrochemische Charakterisierung von Polymeren und Faseroberflächen und auch ihren Wechselwirkungen mit Komponenten der flüssigen Phase. Das Zetapotential wurde aus Messungen des Strömungspotentials erhalten. Das Zetapotential wurde unter Verwendung der Smoluchowski-Gleichung und der Methode von Fairbrother und Mastin berechnet.

Die Messungen des Zetapotentials überraschten zuerst sehr, da man bei einer kationisierten Faser ein positives Zetapotential erwartet. Die Messungen ergeben jedoch ein negatives Zetapotential. Es ist im Vergleich zur Viskose weniger negativ. Das Mahlen der Rainbowfaser liefert ebenfalls kein positives Zetapotential. Das negative Zetapotential kann dadurch erklärt werden, dass Zellulose eine riesengroße Menge an negativen Gruppen (COO^- , OH^-) aufweist. Die vergleichsweise geringe Menge an Kationisierungsmittel kann das Zetapotential weniger negativ machen, aber nicht positiv.

Das Zetapotential, der pH-Wert und auch die Leitfähigkeit sind sowohl von der rohen als auch der gewaschenen Rainbowfaser in den Elektrolyten KCl, MgCl₂ und MgSO₄ nach 100min weitgehend und nach 180min vollkommen konstant.

Das Zetapotential von Rainbow 60 ist in MgCl₂ über den gesamten pH-Bereich deutlich über dem in den Elektrolyten KCl und MgSO₄, auch im Vergleich zur Viskose.

Das Zetapotential der ungequollenen und auch der gequollenen höher kationisierten (120mmol/kg) Rainbowfaser liegt geringfügig über dem der mit 60mmol/kg kationisierten Faser. Der Unterschied ist bei der ungequollenen Faser größer als bei der gequollenen Rainbowfaser.

Die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von Oberflächen, die Ladungen tragen, liefert Informationen über die Säure- bzw. Basenstärke der funktionellen Oberflächengruppen. Diese zeigen die Lage des isoelektrischen Punktes und die Werte des Zetapotentials am Plateau, wo alle Oberflächengruppen dissoziiert sind.

Die ideale Elektrolytkonzentration für die Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektro Kinetik Analyzer liegt bei 0.0001n. Die pH-Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten sollten optimaler Weise zwei Einheiten betragen.

Die Ergebnisse der Umladungsversuche der negativ geladenen Rainbowfaser zeigen, dass an der Faseroberfläche keine Adsorption anionischer Tenside stattfindet. Kationische Tenside verhalten sich, je nach ihrer Größe, unterschiedlich. Die Adsorption der etwas größeren Tenside Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa) und N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) verläuft nach Langmuir. Es ist kein Unterschied in der Umladung zu erkennen, wenn ein Aromat im Tensidmolekül, wie in N-CPC, oder das Tensid linear ist, wie Hexa, enthalten ist. Das kleinere Tensid N-Dodecylpyridiniumchlorid (N-DPC) zeigt einen Adsorptionsverlauf nach Freundlich.

Es wurde die Adsorption kationischer und anionischer Tenside unterschiedlicher Größe an der Rainbowfaser untersucht. Dazu wurden die kationischen Tenside Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DADMAC), N-Cetylpyridiniumchlorid (N-CPC) und Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Hexa) und die anionischen Tenside Persoftal L,

Na-Dodecylsulfat (SDS), Na-Tetradecylsulfat (STDS), Alkanol XC und Ultravon GP eingesetzt.

Die Adsorption von *P-DADMAC* an die rohe Rainbowfaser ist nach Quellung höher als ohne Quellung, bei der gewaschenen Rainbowfaser ist es genau umgekehrt. Das Maximum der Adsorption an der rohen ungequollenen Rainbowfaser liegt bei neutralem pH-Wert. Das Zetapotential der mit *P-DADMAC* behandelten Rainbowfasern ist im gesamten pH-Bereich weniger negativ als das der unbehandelten Faser.

Das Maximum der Adsorption von *N-CPC* an der Rainbowfaser liegt im alkalischen. Dabei ist die Adsorption sowohl an der rohen als auch an der gewaschenen Faser nach Quellung geringer als ohne Quellung. Im sauren Bereich ist die Tensidadsorption nach Quellung höher als ohne Quellung. Das Zetapotential aller mit *N-CPC* behandelten Fasern ist weniger negativ als das der unbehandelten Faser.

Das Adsorptionsmaximum des Tensids *Hexa* liegt im neutralen pH-Bereich.

Persoftal L hat, mit Ausnahme der rohen gequollenen Rainbowfaser, im alkalischen Bereich das Maximum der Adsorption. Wenn die Faser nicht gequollen wird, ist das Adsorptionsvermögen der Fasern im gesamten pH-Bereich annähernd gleich. Durch Behandlung der Rainbowfasern mit *Persoftal L* ist das Zetapotential im stark alkalischen und im schwach sauren Bereich negativer als das der unbehandelten Faser.

Das Tensid *SDS* zeigt ein hohes Adsorptionsvermögen im stark sauren und stark alkalischen pH-Bereich. Im Neutralbereich liegt das Adsorptionsminimum. Sowohl bei der rohen als auch bei der gewaschenen Rainbowfaser ist die Tensidadsorption ohne Quellung höher als nach Quellung. Die rohe ungequollene Faser zeigt im sauren ein höheres Adsorptionsvermögen als die gewaschene ungequollene Faser, im alkalischen Bereich ist es genau umgekehrt.

Das Maximum der Adsorption von *STDS* an der Rainbowfaser liegt bei der gewaschenen gequollenen Rainbowfaser bei schwach saurem pH-Wert.

Das Tensid *Alkanol XC* hat das Adsorptionsminimum im neutralen pH-Bereich und die Maxima der Adsorption im sauren und schwach alkalischen Bereich. Die gewaschene nicht gequollene Faser zeigt ein höheres Adsorptionsvermögen als die rohe nicht gequollene Faser und eine geringere Adsorption als die gewaschene gequollene Faser mit einer Ausnahme bei pH 7.5.

Ultravon GP hat seine höchste Adsorption an der gewaschenen gequollenen Faser im schwach sauren pH-Bereich.

Bei der Adsorption von Na-Dodecylsulfat steigt mit steigender Kationizität der Rainbowfaser die Menge an adsorbiertem Tensid. Im Falle der Untersuchungen mit N-Cetylpyridiniumchlorid fällt die Menge an adsorbiertem Tensid geringfügig mit steigender Faserkationizität. Durch die steigende Menge an kationischem Additiv an der Faser kann eine größere Menge an anionischem Na-Dodecylsulfat aber nur eine etwas geringere Menge an kationischem N-Cetylpyridiniumchlorid aufgenommen werden.

Die Adsorptionskinetik der Farbstoffe Sirius Scharlach K-CF und Lanasyn Bordeaux RL 200 wurde bei unterschiedlichen Temperaturen, verschiedenen Konzentrationen und mehreren pH-Werten untersucht.

An einem Kilogramm Rainbow 60 können bei 130°C, einer Farbstoffkonzentration von 0.30g/L und einem pH-Wert von 5.5 23.66g \pm 1.26g Sirius Scharlach und 77.37g \pm 0.66g Lanasyn Bordeaux RL 200 adsorbiert werden.

Mit steigender Temperatur wird immer mehr Farbstoff Sirius Scharlach K-CF und Lanasyn Bordeaux RL 200 an der Rainbowfaser adsorbiert.

Die Aktivierungsenergie von Sirius Scharlach K-CF beträgt, je nach Berechnung, 12.2kJ/mol \pm 2.2kJ/mol bzw. 5.2kJ/mol \pm 0.1kJ/mol. Lanasyn Bordeaux RL 200 benötigt eine Aktivierungsenergie von 7.8kJ/mol \pm 4.2kJ/mol bzw. 3.7kJ/mol \pm 0.1kJ/mol.

0.16, 0.20 und 0.24g Sirius Scharlach K-CF und auch Lanasyn Bordeaux RL 200 pro L sind zu geringe Konzentrationen für diese Versuche. Nach maximal 15 Stunden ist der gesamte Farbstoff aus der Lösung auf die Faser adsorbiert.

Die Adsorptionsisotherme von Sirius Scharlach K-CF verläuft nach Langmuir. Die Anlagerung der Farbstoffmoleküle an der Faseroberfläche erfolgt in einer monomolekularen Schicht. Durch Polarisierung der adsorbierten Moleküle kann sich auch eine weitere Adsorptionsschicht mit geringerer Adsorptionsenergie ausbilden.

Die Adsorptionsisotherme von Lanasyn Bordeaux RL 200 verläuft nach Freundlich. Die Anlagerung der Teilchen erfolgt in mehreren Schichten.

Die adsorbierte Menge von Sirius Scharlach K-CF an der Rainbowfaser ist bei allen verwendeten pH-Werten annähernd gleich (25.91g/kg \pm 1.56g/kg). Der Diffusionskoeffizient sinkt geringfügig mit steigendem pH-Wert. Rainbow 60 adsorbiert fast dreimal so viel

Lanasyn Bordeaux RL 200 (77.55g/kg \pm 1.54g/kg) wie Sirius Scharlach K-CF, es ist kein Unterschied bei den unterschiedlichen pH-Werten zu erkennen. Bei den Versuchen mit Lanasyn Bordeaux RL 200 steigt der Diffusionskoeffizient von $2.24 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ bei pH 4.5 zu $6.67 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ bei pH 7.5 an.

Ein Teil dieser Arbeit ist auch eine Literaturstudie zum Thema Lichtechtheit. Gefärbte Textilien können durch Lichteinwirkung gebleicht werden. Daher ist die Lichtechtheit von Farbstoffen und damit gefärbter Textilien in der Industrie von großer Bedeutung. In dieser Literaturstudie sollte die Aufklärung der Ursache für die Beeinflussung der Lichtechtheit durch den zugesetzten Polyelektrolyten erfolgen, denn die modifizierte Faser zeigt eine verringerte Lichtechtheit.

Die Lichtechtheit von Farbstoffen auf Fasern wird durch die Polarität der Faser und die Temperatur auch durch die folgenden Faktoren beeinflusst:

- ☞ Feuchtigkeit verringert die Lichtstabilität.
- ☞ Die Lichtechtheit nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration ab.
- ☞ Aggregierte Farbstoffe haben eine höhere Lichtechtheit als monodisperse Farbstoffe.
- ☞ Die Lichtechtheit ist umso besser, je stärker die Farbstoff-Faser Bindung ist und je tiefer der Farbstoff in das Gewebe eingedrungen ist.
- ☞ Elektronenanziehende Gruppen im Farbstoffmolekül steigern, elektronenabstoßende Gruppen verringern die Lichtechtheit auf Zellulose.

7 Literatur

- (1) Sonntag H.; Lehrbuch der Kolloidwissenschaft, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1977
- (2) Brezesinski G., Mögel H.-J.; Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993
- (3) Müller R. H.; Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Band 37, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1995
- (4) Bayer H., Walter W.; Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 21. Auflage, 1988
- (5) Krässig H. A.; Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity, Polymer Monographs Volume 11, Gordon and Breach Science Publishers, 1993
- (6) Schick M. J.; Surface Characteristics of Fibers and Textiles, Part I, Marcel Dekker, New York, 1975
- (7) Lewin M., Sello S. B.; Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Functional Finishes Part A, Marcel Dekker, New York, 1983
- (8) Stana-Kleinschek K.; Surface Properties of Processed Cotton Fibers, Dissertation an der Universität Graz, 1996
- (9) Johnson A.; The theory of coloration of textiles, Society of Dyers and Colourists, Second edition, 1989
- (10) Eigenschaften von Lenzing Viskose und Lenzing Modal in der Veredelung, Lenzing AG, 1991

- (11) Girard F.; Modal-Fasern und Polynosic-Fasern, Chemiefasern, Vol. 20, 1970, pp. 884-889
- (12) Herzog W.; Polynosic-Fasern und Modal-Fasern, Chemiefasern, Vol. 21, 1971, pp. 624-631
- (13) Puchegger F.; Zur Definition von Modalfasern, Melliand Textilberichte, Vol. 12, 1982, pp. 827-829
- (14) Ernst A.; Die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten von Modalfasern, Melliand Textilberichte Vol. 9, 1982, pp. 617-622
- (15) Thomas R.; Die Hochveredelung von Geweben und Gewirken aus Modalfasern in Mischung mit BW- oder PE-Fasern, Textil Praxis International, 1972, pp. 667-673
- (16) Dykes J. B., Muller T. E.; Chemically Crimped HWM Rayon Staple – its production technology, Man-made Textiles in India, 1977, pp. 245-259
- (17) Luck W.A.P., Rangriwatananon K.; The structure of adsorbed water in cellulose acetat membranes, Colloid & Polymer Science, Vol. 275/11, 1997, pp. 1018-1026
- (18) Kreže T.; Sorpcijske Karakteristike Klasi nih in Novih, Okolju Prijaznih Regeneriranih Celulozних Vlaken, Dissertation an der Universität Maribor, 1999
- (19) Strnad S.; Korelacija med Obarvljivostjo in Stopnjo Kristalini nosti PA 6 Vlaken, Dissertation an der Universität Maribor, 1999
- (20) Bezek D.; Adsorpcijske in Elektrokineti ne Lastnosti Regeneriranih Celulozних Vlaken, Diplomarbeit an der Universität Maribor, 1999
- (21) Hess; Diplomarbeit bei der Fa. Lenzing
- (22) Schollmeyer E.; Grundsätzliche Untersuchungen zum Einfluß der Faserstruktur auf ihr färberisches Verhalten, Das Papier, 34. Jahrgang, Heft 12, 1980, pp. 574-575

- (23) Saafan A. A.; Zusammenhänge zwischen Faserstruktur und Sorptionseigenschaften bei Cellulosefasern, Das Papier, 42. Jahrgang, Heft 4, 1988, pp. 171-173
- (24) Bredereck K., Saafan A.; Faserstruktur und färberische Eigenschaften von Cellulosefasern, Das Papier, 34. Jahrgang, Heft 12, 1980, pp. 568-573
- (25) Böttger J., Thi Le, Krause Th.; Untersuchungen zur Porenstruktur von Zellulosefasern, Das Papier, 37. Jahrgang, Heft 10A, 1983, pp. V14-V21
- (26) Krässig H.; Struktur und Reaktivität von Cellulosefasern, Das Papier, 38. Jahrgang, Heft 12, 1984, pp. 571-582
- (27) DIN 53 802, Prüfung von Textilien: Angleichen der Proben an das Normalklima, Juli 1979
- (28) DIN 54 351, Prüfung von Zellstoff: Bestimmung des Trockengewichts von Zellstoff in Ballen, Bestimmung auf Grund der Untersuchung von Einzelballen, November 1977
- (29) DIN 53 814, Prüfung von Textilien: Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens von Fasern und Fadenabschnitten, Oktober 1974
- (30) Schwertassek K.; Über eine zahlenmäßige Bestimmung des Mercerisiergrades, Mitteilung aus der Forschungsanstalt für Textilindustrie in Reichenberg, 1931
- (31) Scholz C., Flath H. J.; Zur Strukturbestimmung von Zellulosefaserstoffen mit Hilfe der Jodadsorption, Textilveredlung, Vol 26/6, 1991, pp. 188-191
- (32) Schwertassek K.; Die Bestimmung des kristallinen Anteils der Cellulose auf Grund von Jodadsorptionsmessungen, Faserforschung und Textiltechnik, Vol. 7, 1952, pp. 251-257
- (33) Schwertassek K.; Praktische Methoden der Strukturforschung an Faserstoffen, Textil-Praxis, 1956, pp. 762-767

- (34) Schwertassek K., Doubek J.; Über Einlagerungen von Jod in die gittergeordneten Bereiche von Cellulose und deren Berücksichtigung bei der Bestimmung des kristallinen Anteiles mittels der Jodadsorptionsmethode, *Faserforschung und Textiltechnik*, Vol. 9/9, 1958, pp. 361-366
- (35) Nelson M. L., Rousselle M.-A., Cangemi S. J., Trouard P. ; The Iodine Sorption Test. Factors Affecting Reproducibility and a Semimicro Adaptation, *Textile Research Journal*, 1970, pp. 872-880
- (36) Hessler L. E., Power R. E.; The Use of Iodine Adsorption as a Measure of Cellulose Fiber Crystallinity, *Textile Research Journal*, 1954, pp. 822-827
- (37) Hess K., Steinmann R., Kiessig H., Avisiers I.; Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose, *Kolloidzeitschrift*, Vol. 153/2, 1957, pp. 128-155
- (38) Schwertassek K.; Die Schnittendenquellung – eine Methode zur qualitativen Beurteilung des Strukturgefälles an Faserstoffen, *Faserforschung und Textiltechnik*, Vol. 8/11, 1957, pp. 448-457
- (39) Philipp B., Purz H.-J.; Morphologie und Morphometrie der Cellulose – Entwicklungsstand, neue Ergebnisse und offene Fragen, *Das Papier*, 37. Jahrgang, Heft 10A, 1983, pp. V1-V13
- (40) Brederick K., Gruber M., Otterbach A., Schulz F.; Die Hydrogelstruktur von Cellulosefasern und ihre Bedeutung für Fasereigenschaften und Textilveredlung, *Textilveredlung*, Vol. 31/ 9+10, 1996, pp. 194-200
- (41) Brederick K., Schulz F., Otterbach A.; Die Fibrillierungsneigung von Lyocell und deren Beeinflussung durch Reaktivfärbungen, *Melliand Textilberichte*, Vol. 10, 1997, pp. 703-711

- (42) Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.; *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- (43) Wilson W. K., Mandel J.; *Determination of Carboxyl in Cellulose*, *Tappi*, Vol. 44/2, pp. 131-137
- (44) Fras L., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Kreze T., Sfiligoj-Smole M.; *Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose polymers utilizing their ion exchange capacity and using a complexometric titration*, *beim Druck*
- (45) Hori T., Kamon N., Kojima H., Rohner R. M., Zollinger H.; *Structure correlation of simple organic compounds and of anionic and cationic dyes in water*, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 103, 1987, pp. 265-270
- (46) Weatherwax R. C.; *Transient Pore Structure of Celluloseic Materials*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 49/1, 1974, pp. 40-47
- (47) Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V.; *The Adsorption Properties of Regenerated Cellulose Fibres*, *Artikel im Druck*
- (48) Chakraborty A. K., Tirrell M.; *Polymer Adsorption*, *MRS Bulletin*, 1996, pp. 28-32
- (49) Zhang Y., Tirrell M., Mays J. W.; *Adsorption of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes on Hydrophobic Substrates*, *Revue De L`Institut Francais Du Petrole*, Vol. 52/2, 1997, pp. 177-181
- (50) Jacobasch H.-J., Simon F., Weidenhammer P.; *Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena*, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 276/5, 1998, pp. 434-442
- (51) Stana-Kleinschek K., Pohar C., Ribitsch V.; *Adsorption of whitening agents on cellulose fibers – monitored by streaming potential measurements, calorimetry and fluorescence*, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 273/12, 1995, pp. 1174-1178

- (52) Dobrynin A. V., Rubinstein M., Joanny J.-F.; Adsorption of a Polyampholyte Chain on a Charged Surface, *Macromolecules*, Vol. 30/15, 1997, pp. 4332-4341
- (53) Baschnagel J., Johner A., Joanny J.-F.; Adsorption of a bidisperse polymer mixture onto a flat wall, *Physical Review E*, Vol. 55/3, 1997, pp. 3072-3086
- (54) Cohen Stuart M. A., Fokkink R. G., van der Horst P. M., Lichtenbelt J. W. T.; The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 276/4, 1998, pp. 335-341
- (55) Aveyard R.; Adsorption at the Air/Liquid, Liquid/Liquid, and Solid/Liquid Interfaces, *Surfactants*, 1984, pp. 153-173
- (56) Joanny J.-F.; Adsorption of a polyampholyte chain, *Journal De Physique II*, Vol. 4, 1994, pp. 1281-1288
- (57) Semenov A. N., Bonet-Avalos J., Johner A., Joanny J.-F.; Adsorption of Polymer Solutions onto a Flat Surface, *Macromolecules*, Vol. 29/6, 1996, pp. 2179-2196
- (58) Dong Y., Xu Z.; Investigation on Size and Charge Effects on the Adsorption of Organic and Inorganic Cations at Solid-Liquid Interfaces Using Nonlinear Optical Molecular Probes, *Langmuir*, Vol. 15/13, 1999, pp. 4590-4594
- (59) Chatellier X., Joanny J.-F.; Pull-off of a polyelectrolyte chain from an oppositely charged surface, *Physical Review E*, Vol. 57/6, 1998, pp. 6923-6935
- (60) Baumgärtner A., Muthukumar M.; Effects of surface roughness on adsorbed polymers, *J. Chem. Phys.*, Vol. 94/5, 1991, pp. 4062-4070
- (61) Guenoun P., Davis H. T., Tirrell M., Mays J. W.; Aqueous Micellar Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes, *Macromolecules*, Vol. 29/11, 1996, pp. 3965-3969

- (62) Zhang Y., Tirrell M., Mays J. W.; Effects of Ionic Strength and Counterion Valency on Adsorption of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes, *Macromolecules*, Vol. 29/22, 1996, pp. 7299-7301
- (63) Chatellier X., Senden T. J., Joanny J.-F., Meglio J.-M.; Detachment of a single polyelectrolyte chain adsorbed on a charged surface, *Europhysics Letters*, Vol. 41/3, 1998, pp. 303-308
- (64) Netz R. R., Joanny J.-F.; Complexation Behavior of Polyelectrolytes and Charged Objects, *Macromolecules*, Vol. 31/15, 1998, pp. 5123-5141
- (65) Weidemann G., Brezesinski G., Vollhardt D., Möhwald H.; Disorder in Langmuir Monolayers. 1. Disordered Packing of Alkyl Chains, *Langmuir*, Vol. 14/22, 1998, pp. 6485-6492
- (66) Scalas E., Brezesinski G., Kaganer V. M., Möhwald H.; Effect of chiral interactions on the structure of Langmuir monolayers, *Physical Review E*, Vol. 58/2, 1998, pp. 2172-2178
- (67) de Meijere Kerstin, Brezesinski G., Möhwald H.; Polyelectrolyte Coupling to a Charged Lipid Monolayer, *Macromolecules*, Vol. 30/8, 1997, pp. 2337-2342
- (68) Lösche M., Schmitt J., Decher G., Bouwman W. G., Kjaer K.; Detailed Structure of Molecularly Thin Polyelectrolyte Multilayer Films on Solid Substrates as Revealed by Neutron Reflectometry, *Macromolecules*, Vol. 31/25, 1998, pp. 8893-8906
- (69) Caruso F., Lichtenfeld H., Giersig M., Möhwald H.; Electrostatic Self-Assembly of Silica Nanoparticle-Polyelectrolyte Multilayers on Polystyrene Latex Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, 1998, pp. 8523-8524
- (70) Linford M. R., Auch M., Möhwald H.; Nonmonotonic Effect of Ionic Strength on Surface Dye Extraction during Dye-Polyelectrolyte Multilayer Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, 1998, pp. 178-182

- (71) Schmitt J., Grünwald T., Decher G., Pershan P. S., Kjaer K., Lösche M.; Internal Structure of Layer-by-Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films: A Neutron and X-ray Reflectivity Study, *Macromolecules*, Vol. 26/25, 1993, pp. 7058-7063
- (72) Decher G., Lvov Y., Schmitt J.; Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films, *Thin Solid Films*, 244, 1994, pp. 772-777
- (73) Robbins M. O., Andelman D., Joanny J.-F.; Thin liquid films on rough or heterogeneous solids, *Physical Review A*, Vol. 43/8, 1991, pp. 4344-4354
- (74) Steitz R., Braun C., Lang P., Reiss G., Findenegg G. H.; Preordering phenomena of complex fluids at solid/liquid interfaces, *Physica B* 234-236, 1997, pp. 377-379
- (75) Dhoot S., Tirrell M.; Competitive Adsorption of Binary Mixtures of Diblock Copolymers onto Solid Substrates, *Macromolecules*, Vol. 28/10, 1995, pp. 3692-3701
- (76) Argillier J.-F., Tirrell M.; Adsorption of water soluble ionic/hydrophobic diblock copolymer on a hydrophobic surface, *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 82, 1992, pp. 343-350
- (77) Greener J., Contestable B. A., Bale M. D.; Interaction of Anionic Surfactants with Gelatine: Viscosity Effect, *Macromolecules*, Vol. 20/10, 1987, pp. 2490-2498
- (78) Argillier J.-F., Ramachandran R., Harris W. C., Tirrell M.; Polymer-Surfactant Interactions Studied with the Surface Force Apparatus, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 146/1, 1991, pp. 242-250
- (79) Andelman D., Joanny J.-F.; Polymer adsorption on surfactant monolayers and heterogeneous solid surfaces, *Journal de Physique II* 3, 1993, pp. 121 – 138
- (80) Turner S.- F., Clarke S. M., Rennie A. R., Thirtle P. N., Cooke D. J., Li Z. X., Thomas R. K.; Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate to a Polystyrene/Water Interface Studied by Neutron Reflection and Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, *Langmuir* Vol. 15/4, 1999, pp. 1017-1023

- (81) Cosgrove T., White S. J., Zarbakhsh A., Heenan R. K., Howe A. M.; Small-angle neutron scattering studies of sodium dodecyl sulfate interactions with gelatin, Part 2. – Effect of temperature and pH, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, Vol. 92, pp. 595-599
- (82) Cases J. M., Villieras F.; Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Adsorption on Heterogeneous Surfaces
- (83) Grancaric A. M., Pusic T., Soljagic I., Ribitsch V.; Influence of Electrokinetic Potential on Adsorption of Cationic Surfactants, *Textile Chemists and Colorist*, Vol. 29/12, 1997, pp. 33-35
- (84) Lin S.-Y., Lin Y.-Y., Chen E.-M., Hsu C.-T., Kwan C.-C.; A Study of the Equilibrium Surface Tension and the Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant Solutions, *Langmuir*, Vol. 15/13, 1999, pp. 4370-4376
- (85) Hashidzume A., Mizusaki M., Yoda K., Morishima Y.; Interaction of Unimolecular Micelles of Hydrophobically-Modified Polyelectrolytes with Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Micelles, *Langmuir*, Vol. 15/12, 1999, pp. 4276-4282
- (86) Griffiths P. C., Stilbs P., Howe A. M., Whitesides T. H.; Interaction between Gelatin and Anionic Surfactants, *Langmuir*, Vol. 12/22, 1996, pp. 5302-5306
- (87) Hall D. G.; Polydispersity of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micelles, *Langmuir*, Vol. 15/10, 1999, pp. 3483-3485
- (88) Regev O., Guillemet F.; Various Bilayer Organizations in a Single-Tail Nonionic Surfactant: Unilamellar Vesicles, Multilamellar Vesicles, and Flat-Stacked Lamellae, *Langmuir*, Vol. 15/13, 1999, pp. 4357-4364
- (89) Minardi R. M., Schulz P. C., Vuano B.; The effect of surfactant charge on micellization behaviour, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 275/8, 1997, pp. 754-759
- (90) Stana-Kleinschek K., Strnad S., Ribitsch V.; Surface characterisation and adsorption abilities of cellulose fibres, *Exemplar vor dem Druck*

- (91) Stana-Kleinschek K., Ribitsch V.; Electrokinetic properties of processed cellulose fibers, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 127-138
- (92) Stana-Kleinschek K., Ribitsch V.; Surface properties of textile cellulose as a function of processing steps, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, Vol. 101, 1996, pp. 1-9
- (93) Blank R., Muth K.-H., Proske-Gerhards S., Staude E.; Electrokinetic investigations of charged porous membranes, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 3-11
- (94) Benaventea J., Jonsson G.; Electrokinetic characterization of a microporous non-commercial polysulfone membrane: phenomenological coefficients and transport parameters, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 339-346
- (95) Romero-Cano M. S., Martin-Rodriguez A., Chauveteau G., de las Nieves F. J.; Electrokinetic characterization of polystyrene-non-ionic surfactant complexes, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 347-356
- (96) Gonzalez-Caballero F., Espinosa-Jimenez M., Gonzalez-Fernandez C. F.; The Uptake of a Reactive Dye by Bleached Cotton and Its Effect on the Electrical Properties of the Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 123, 1988, pp. 537-543
- (97) Sovilj V.; Conductometric and potentiometric investigations of ionic surfactant-gelatin interaction, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 276, 1998, pp. 328-334
- (98) Kovacevic D., Kannay N., Antol I., Pohlmeier A., Lewandowski H., Narres H. D.; The use of electrokinetic potential in the interpretation of adsorption phenomena: Adsorption of salicylic acid on hematite, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 261-267
- (99) Schwarz S., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K., Jacobasch H.-J.; Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces: study by electrokinetic measurements, *Colloids and Surfaces*, Vol. 140, 1998, pp. 377-384

- (100) Stana-Kleinschek K., Strnad S., Ribitsch V.; Determination of structural and morphological changes of fibre forming polymers by streaming potential measurements, Exemplar vor dem Druck
- (101) Werner C., Jacobasch H.-J., Reichelt G.; Surface characterization of hemodialysis membranes based on streaming potential measurements, J. Biomater. Sci. Polymer Edn., Vol. 7/1, 1995, pp. 61-76
- (102) Ribitsch V., Jacobasch H.-J., Schurz J.; Charakterisierung der Oberflächenladung von Cellulose und Papier, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 9, 1992, pp. 432-346
- (103) Jacobasch H.-J., Grosse I.; Anwendung der Zeta-Potential-Messung in der Textilforschung und -praxis, Textiltechnik, Vol. 37/5, 1987, pp. 266-268
- (104) Midmore B. R., Hunter R. J.; The Effect of Electrolyte Concentration and Co-ion Type on the Zeta-Potential of Polystyrene Latices, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 122, 1988, pp. 521-529
- (105) Bismarck A., Springer J.; Characterization of Fluorinated PAN-based Carbin Fibers by Zeta-Potential Measurements, Exemplar vor dem Druck
- (106) Weidenhammer P., Jacobasch H.-J.; Investigation of Adhesion Properties of Polymer Materials by Atomic Force Microscopy and Zeta Potential Measurements, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, 1996, pp. 232-236
- (107) Morini M. A., Schulz P. C.; Zeta potential of dodecyltrimethylammonium hydroxide micelles in water, Colloid & Polymer Science, Vol. 275, 1997, pp. 802-805
- (108) Stead E.; Light fastness testing, The Journal of the Society of Dyers and Colourists, Vol. 107, 1991, pp. 414
- (109) Page C. T.; Light fastness testing, The Journal of the Society of Dyers and Colourists, Vol. 108, 1992, pp. 97

- (110) Burtonshaw D., Smith S. S.; Light fastness standards, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 109, 1993, pp. 411
- (111) Krucker W.; Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Farbechtheitsprüfung, *Textilveredelung*, Vol. 21, 1986, pp. 295-296
- (112) Ulshöfer H.; Farbmétrische Bewertung von Farbänderungen, *Textilveredelung*, Vol. 21, 1986, pp. 298
- (113) Giles C. H., McKay R. B.; The Lightfastness of Dyes: a Review, *Textile Research Journal*, 1963, pp. 527 – 577
- (114) Bredereck K., Schumacher C.; Structure Reactivity Correlations of Azo Reactive Dyes Based on H-acid. I. NMR Chemical Shift Values, pKa Values, Dyestuff Aggregation and Dyeing Behaviour, *Dyes and Pigments*, Vol. 21, 1993, pp. 23 - 43
- (115) Bredereck K., Schumacher C.; Structure Reactivity Correlations of Azo Reactive Dyes Based on H-acid. II. Dye Degradation by Hypochlorite, *Dyes and Pigments*, Vol. 21, 1993, pp. 45 - 66
- (116) Bredereck K., Schumacher C.; Structure Reactivity Correlations of Azo Reactive Dyes Based on H-acid. IV. Investigations into the Light Fastness in the Dry State, in the Wet State, and in Presence of Perspiration, *Dyes and Pigments*, Vol. 23, 1993, pp. 135 – 147
- (117) Baumgarte U., Wegerle D.; Veränderungen von Cellulosefärbungen durch Lichteinwirkung, *Melliand Textilberichte*, Vol. 8, 1986, pp. 567 – 572
- (118) Kissa E.; Lightfastness of Reactive Dyes, *Textile Research Journal*, Vol. 41/9, 1971, pp. 715 – 719
- (119) Rath H., Brielmaier H. J.; Lichtecheitsschutz von Farbstoffen und Färbungen, *Melliand Textilberichte*, Vol. 42/8, 1961, pp. 911 – 912

- (120) Datyner A., Nicholls C. H., Pailthorpe M. T.; Some Aspects of the Light Fastness of Reactive Azo-dyes on Cellulose under Wet Conditions, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1977, pp. 213 - 216
- (121) Burkinshaw S. M., Gotsopoulos A.; Pretreatment of cotton to enhance its dyeability; Part 2. Direct dyes, *Dyes and Pigments*, Vol. 42, 1998, pp. 179 – 195
- (122) Kuramoto N.; Improvement in the light fastness properties of dyed and pigmented materials. 1 – The effect of antioxidants on the photostabilisation of dyes in cellulose acetate films, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 103, 1987, pp. 318 – 321
- (123) Okada Y., Motomura H., Morita Z.; Simultaneous Oxidative and Reductive Photofading of C. I. Reactive Red 22 and Black 5 on Cellulose in the Presence of Oxygen and Substrate under Wet Conditions, *Dyes and Pigments*, Vol. 16, 1991, pp. 205 – 221
- (124) Okada Y., Morita Z.; Fading of Some Vinylsulfonyl Reactive Dyes on Cellulose under Various Conditions, *Dyes and Pigments*, Vol. 18, 1992, pp. 259 – 270
- (125) Kamel M., Kamel M. M., Youssef B. M., Shokry G. M.; Dyeing of cationised cotton with acid dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 114, 1998, pp. 101 – 104
- (126) Beltrame P. L., Castelli A., Selli E., Mossa A., Testa G., Bonfatti A. M., Seves A.; Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, Vol. 39/ 4, 1998, pp. 335 – 340
- (127) De Giorni M. R., Carpignano R., Scano P.; Structure Optimization in a Series of Dyes for Wool and Cotton. A Chemometric Approach, *Dyes and Pigments*, Vol. 26, 1994, pp. 175 – 189
- (128) Anisimov V. M., Kutyrkin A. A.; Light Fastness Forecasting: Exposure to Various Irradiation Conditions, *Intern. J. Polymeric Mater.*, Vol. 19, 1993, pp. 215 – 222

- (129) Bentley P., McKellar J. F., Phillips G. O.; The Photochemistry of Dyes, Fibres and Dye-Fibre Systems, *Rev. Prog. Coloration*, Vol. 5, 1974, pp. 33 – 48
- (130) Allen N. S.; Photofading mechanisms of dyes in solution and polymer media, *Rev. Prog. Coloration*, Vol. 17, 1987, pp. 61 – 71
- (131) Chipalkatti H. R., Desai N. F., Giles C. H., Macaulay N.; The Influence of the Substrate upon the Light Fading of Azo Dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 70, 1954, pp. 487 – 501
- (132) Shah C. D., Srinivasan R.; Mechanism of Light Fading of Dyes on Cellophane and Poly(ethylene terephthalate), *J. appl. Chem. Biotechnol.*, Vol. 27, 1977, pp. 429 – 436
- (133) Van Beek H. C. A., Heertjes P. M.; Photochemical Reactions of Azo Dyes in Solution with Different Substrates, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 79, 1963, pp. 661 – 670
- (134) Giles C. H., Shah C. D., Watts W. E., Sinclair R. S.; Oxidation and Reduction in Light Fading of Dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 88, 1972, pp. 433 – 435
- (135) Kramer H. E. A.; The Lightfastness or the Non-Photochemistry of Dyes, *Chimia*, Vol. 40/5, 1986, pp. 160 – 168
- (136) Oda H., Kitao T.; Intramolecular Quenching of the Photofading of Some Dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 101, 1985, pp. 177 – 179
- (137) Imada K., Harada N., Takagishi T.; Fading of azo reactive dyes by perspiration and light, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 110, 1994, pp. 231 – 234
- (138) Van Beek H. C. A., Heertjes P. M., Houtepen C., Retzlöff D.; Formation of Hydrazyl Radicals and Hydrazo Compounds by Photoreduction of Azo Dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 87, 1971, pp. 87 – 92

- (139) Csepregi Z., Aranyosi P., Rasznak I., Töke L., Frankl J., Vig A.; The Light Stability of Azo Dyes and Azo Dyeing I. Light Stability of Dyeings with Reactive and Non-reactive Derivatives, Respectively, of Two Selected Azochromophores, *Dyes and Pigments*, Vol. 37/1, 1998, pp. 1 – 14
- (140) Neevel J. G., Van Beek H. C. A., Van de Graaf B.; Inhibition of the biacetyl-sensitised photo-oxidation of azo dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 107, 1991, pp. 110 – 113
- (141) Kienle R. H., Stearns E. I., Van der Meulen P. A.; A Correlation of Structure with Fastness to Light of Monoazo Dyes, *J. of Physical Chemistry*, Vol. 50, 1946
- (142) Zhan H., Tian H.; Photocatalytic Degradation of Azid Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspension I. The Effect of Substituents, *Dyes and Pigments*, Vol. 37/3, 1998, pp. 231 – 239
- (143) Furuya K., Furutachi N., Oda S., Maruyama K.; J. Photochemical Reactions of 1H-Pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole Azomethine Dyes, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1994, pp. 531 – 536
- (144) Burkinshaw S. M., Hallas G.; The synthesis and application of some aziridinyl disperse dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 109, 1993, pp. 78 – 85
- (145) Oda H., Kitao T.; The effect of singlet oxygen quenchers with additional u.v. absorbing functionality on the photofading of acid dyes, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 103, 1987, pp. 205 – 208
- (146) Oka H., Kimura A.; The effect of polycation on the light fastness of CI Acid Red 249, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 111, 1995, pp. 311 – 315
- (147) Neevel J. G., Peereboom M., Van de Graaf B.; Kinetics of the biacetyl-sensitised photo-oxidation of CI Acid Orange 7, *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 109, 1993, pp. 116 – 120

- (148) Ray A., Deheri G. M.; CNDO/II Study on the Fading of Anthraquinone Dyes, Dyes and Pigments, Vol. 27/4, 1995, pp. 327 – 331
- (149) Oda H.; A novel approach for improving the light fastness of crystal violet lactone, The Journal of the Society of Dyers and Colourists, Vol. 111, 1995, pp. 323 – 327
- (150) Griffiths J., Hawkins C.; Oxidation by Singlet Oxygen of Arylazonaphthols exhibiting Azo-Hydrazone Tautomerism, J. C. S. Perkin II, 1977, pp. 747 – 752
- (151) Bedienungsanleitung: Partikelladungsdetektor PCD 02, Fa. Müttek
- (152) Bedienungshandbuch Teil 1: Grundlagen zum Begriff und der Bestimmung des Zeta-Potential, Paar EKA, Elektronisches Meßsystem, Fa. A. Paar
- (153) Bedienungshandbuch Teil 2: Inbetriebnahme und Arbeiten mit dem EKA, Paar EKA, Elektronisches Meßsystem, Fa. A. Paar
- (154) Betriebsanleitung für Brookhaven Instruments 90 Plus Partikelgrößenmessgerät, Fa. Brookhaven
- (155) DIN 54 270 Teil 1, Prüfung von Textilien: Bestimmung der Grenzviskosität von Cellulosen, Grundlagen, September 1976
- (156) DIN 54 270 Teil 2, Prüfung von Textilien: Bestimmung der Grenzviskosität von Cellulosen, Cuen-Verfahren, August 1977
- (157) DIN 54 270 Teil 3, Prüfung von Textilien: Bestimmung der Grenzviskosität von Cellulosen, EWNN_{mod(NaCl)}-Verfahren, August 1977
- (158) Bedienungsanleitung Thermostate HC5, HC8, HC25, HC-2, Fa. julabo Labortechnik GMBH
- (159) Software Manual: OOIBase32TM Spectrometer Operating, Version 1.0, Fa. Ocean Optics