

VERGLEICHENDE ELEKTRONENMIKRO- SKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON HOCHNASSMODULUS-FASERN UND ANDEREN CELLULOSEREGENERATFASERN

VON GEORG JAYME und KLAUS BALSER

*Mitteilung aus dem Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der Technischen Hochschule Darmstadt, F.D.R.*

EINLEITUNG

Trotz der stetig ansteigenden Produktion der synthetischen Faserstoffe stellen bis heute die aus Cellulose gewonnenen Chemiefasern noch den größeren Anteil der chemischen Gesamtfaserproduktion dar. Dabei stehen die Viskosefasern weit an der Spitze. Treiber¹ sagte 1964 aufgrund einer kritischen Markt- und Preisanalyse den Viskosefasern eine große Zukunft voraus und begründete dies neben unausgeschöpften Verbesserungsreserven vor allem mit der leichten und billigen Modifizierbarkeit des Viskoseprozesses. Die wesentlichen Neuentwicklungen sind hier die hochfesten, nach der Supercord-Technologie ersponnenen Fasern und schließlich die Polynosischen und HWM-Fasern mit extrem geringer Dehnung und baumwollähnlichen Eigenschaften. Auch Götze² beschrieb kürzlich die neueren Erkenntnisse und Entwicklungen auf dem Gebiet der hochfesten Viskosefasern unter besonderer Berücksichtigung dieser neuen Fasertypen.

Die Grundlage dieser sicher noch nicht abgeschlossenen Entwicklungen ist zu suchen in einer verstärkt eingesetzten Forschungstätigkeit über die bei der Regeneration ablaufenden Prozesse sowie über die Eigenschaften und Struktur der Endprodukte, die in umfangreichem Schrifttum ihren Niederschlag fand. Neben der lichtoptischen Strukturuntersuchung hat dabei die Elektronenmikroskopie mit großem Erfolg zur Aufklärung der Morphologie der erzeugten Regeneratfilamente beigetragen.

QUERSCHNITTSFORM UND OBERFLÄCHENSTRUKTUR

Es ist schon sehr lange bekannt, daß die bei der Regeneration von Cellulose aus alkalischen Cellulosexanthogenatlösungen entstehenden Regenerat-Filamente in Abhängigkeit von den allgemeinen Spinnbedingungen verschiedene Querschnittsformen aufweisen. Bekanntlich hängt dies mit den bei der Regenerierung auftretenden Schrumpfungerscheinungen beim Übergang der verdünnten Lösung zum hochkonzentrierten Regenerat-Filament zusammen. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten kann in diesem Kreise auf die einschlägige Literatur verwiesen werden. Es sei nur noch einmal als Beispiel betont, daß die starken Einkerbungen der konventionellen Viskosefaser älterer Herstellungsart darauf beruhen, daß sich zuerst ein Mantel aus

regenerierter Cellulose gebildet hat, bevor das Innere des Filamentes vom Regenerierungsvorgang erfaßt wurde. Bei der Ausfällung der Cellulose und der Aufkonzentration von z.B. 8 Prozent Cellulose in der Viskoselösung bis z.B. 50 Prozent Cellulose im ungetrockneten feuchten Regeneratfaden muß naturgemäß eine Faltung der zuerst gebildeten Mantelschicht eintreten. Spinnt man dagegen unter Bedingungen, bei denen das gesamte Cellulose-regenerat zuerst in einen plastischen und durch die Streckung während des Spinnens insgesamt verstreckbaren Zustand übergeführt wird, so entsteht eine Vollmantelfaser, die praktisch nicht gekerbt ist.

Darüberhinaus ist nun die Elektronenmikroskopie in der Lage, auch an der *Oberfläche* der regenerierten Fasern sehr eindeutige Unterschiede aufzudecken, die in ihrer Aussagekraft in manchen Fällen vielleicht über die der Querschnittsform hinausgehen.

In diesem Zusammenhang sei auf die Literatur hingewiesen, die wir in unseren eigenen Veröffentlichungen^{3, 4} angeführt haben. Es soll aber hier auf einige neuere Arbeiten nochmals hingewiesen werden.

Kaepfner⁵ hat bei der ersten Chemie-Zellstoff-Konferenz der TAPPI in Montreal (s. auch Jayme⁶) über elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen verschiedener Regeneratfasern berichtet. Er verglich dabei die Oberfläche von Fortisan^{R†} (Celanese), einer modifizierten Faser mit hohem Naßmodul und einer naßfesten Reifenseide. Zur Präparation benutzte er die Abdrucktechnik. Im Elektronenmikroskop zeigte Fortisan^R deutlich parallele Streifungen an der Oberfläche ebenso wie die Reifenseide, bei der dies aber in viel größerer Ausbildung der Fall war. An der Oberfläche der Faser mit hohem Naßmodul fand er dagegen auch gekreuzte Riffelungen, wobei der Kreuzungswinkel ziemlich konstant bei 30° lag.

Auch Kling, Mahl und Heumann⁷ stellten fest, daß modifizierte Fasern im Gegensatz zu normalen Viskosefasern keine Schrumpfungsfalten, sondern nur eine feine Riffelung besitzen.

Klare, Gröbe, Maron und Mitarbeiter⁸ beschäftigten sich ebenfalls mit elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen, jedoch zunächst an Supercordfasern. Sie bewiesen dabei die Existenz einer zuerst gebildeten, sehr dünnen Außenhaut, die eine längsgeriffelte Struktur trägt.

In weiteren Arbeiten⁹ untersuchten sie den Einfluß des ZnSO₄-Gehaltes und der Temperatur des Spinnbades auf die Querschnittsform und Oberflächenstruktur und stellten insbesondere eine vom Modifikator-Zusatz abhängige Ausbildung der Struktureinheiten in Richtung der Faserachse fest. Durch eine ungenügende Relaxation zwischen Verstreckung, Nachbehandlung und Trocknung können jedoch Mikrorisse in der Oberfläche entstehen¹⁰. In zusammenfassenden Arbeiten über den Bildungsmechanismus von Celluloseregeneratfäden werden auch die elektronenoptischen Befunde der Oberflächenstruktur diskutiert¹¹. In ihren neuesten Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Spinntechnologie und Struktur von Celluloseregeneratfäden fanden diese Autoren¹² in Fortführung unserer elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen³ gewisse Unterschiede in der Oberfläche von modifier- und dopefrei-gesponnenen Hochmodulfasern.

† ^R = Eingetragenes Warenzeichen.

In jüngster Zeit wurden russische Arbeiten^{13, 14} bekannt, die sich mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen an verschiedenen Hochmodul-Typen und Fortisan^R nach mechanischer und chemischer Dispergierung sowie durch Oberflächenabdrücke und Quer- und Längsschnitte beschäftigten. Auch hier wurden Strukturunterschiede gefunden, die auf eine verschiedenartige Ausbildung der Kristallite und auf eine mehr oder weniger ausgeprägte, in Schichtenstrukturen erscheinende laterale Ordnung zurückgeführt werden. Ähnlich wie Treiber¹ dies schon beschrieb, sind die Übergänge zwischen den einzelnen Fasertypen nicht scharf begrenzt, sondern infolge der Variation der Spinnbedingungen fließend.

Die folgenden Aufnahmen sollen dazu dienen, in rascher Reihenfolge die in den verschiedenen Spinnverfahren begründeten großen Unterschiede in der Ausbildung der Oberflächen von Viskoseregeneratfilamenten der wichtigsten Viskosefaser-Typen nochmals aufzuzeigen. Es ist in diesem Fall ein strenger Vergleich deshalb möglich, weil sämtliche Aufnahmen in demselben Laboratorium mit der gleichen Präparationstechnik aufgenommen wurden.

PRÄPARATIONSTECHNIK

Zur Präparation wurde nicht ein Matrizen-Abdruckverfahren benutzt, weil es weniger scharfe Bilder liefert als das von uns schon seit langem entwickelte Direktabdruck-Verfahren¹⁵. Nach Entfernung der Avivage durch Behandlung mit Methylenchlorid wird die Faserprobe im Hochvakuum unter 30° Höhe aus zwei um 90° verschiedenen Richtungen mit Palladium schräg beschattet. Das so mit Metall beschattete Objekt wird sodann thermoplastisch unter Vakuum in einer Polystyrolfolie bei etwa 120°C abgedrückt und die organische Substanz anschliessend durch Hydrolyse zerstört. Nach dem Waschen und Trocknen wird die Matrize erneut in das Hochvakuum eingebracht und zur Verstärkung der Palladiumbeschattung mit einem Kohlefilm bedampft. Durch diese nachträgliche Kohlebeschattung wird die störende Kohleumhüllung der Faser vermieden, die auftritt, wenn man das Objekt selbst nach der Beschattung mit Metall unmittelbar auch noch mit Kohle beschattet. Durch eine Behandlung mit kondensierendem Benzol auf einem Metallkühltisch wird schließlich die Polystyrolmatrize berausgelöst und der Metall-Kohle-Abdruck auf einem Objektträgernetz aufgefangen.

ERGEBNISSE

Die folgenden Aufnahmen sind in der Reihenfolge steigender Verstreckung angeordnet.

Eine *Koagulations*-Zellwolle, Floxan^{R†} der VGF (Bandel¹⁶), (*Abbildung 1*), die ohne jegliche Zugbeanspruchung in geschnittenem Zustand regeneriert wird und dabei auch in Längsrichtung eine starke Schrumpfung erfährt, besitzt eine hügelartig-schuppige Oberflächenausbildung, die entfernt an die Schuppenstruktur der Wolle erinnert.

Dies wird noch deutlicher in *Abbildung 2*, in der man erkennt, wie die statistisch verteilten "Verwerfungen" zu tiefen Furchen und Schrumpfungsfalten vereinigt sind, die bevorzugt etwa senkrecht zur Faserrichtung

† Floxan, Flox, Duraflox, Polyflox sind eingetragene Warenzeichen der Spinnfaser AG, Kassel-Bettenhausen/BR Deutschland.

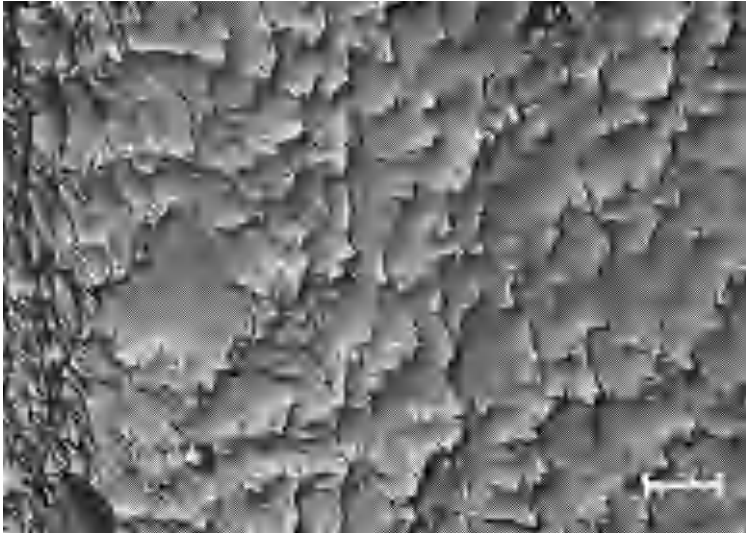


Abbildung 1. Koagulations-Zellwolle Floxan[®]. Geschrumpfte Oberflächenstruktur. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 8500 ×]

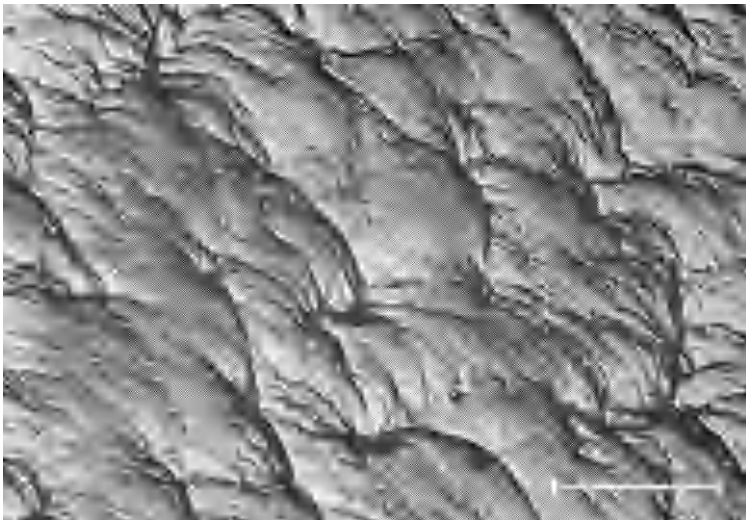


Abbildung 2. Koagulations-Zellwolle Floxan[®]. Starke Schrumpungsstruktur mit fibrillarer und körniger Mikrostruktur. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 21 000 ×]

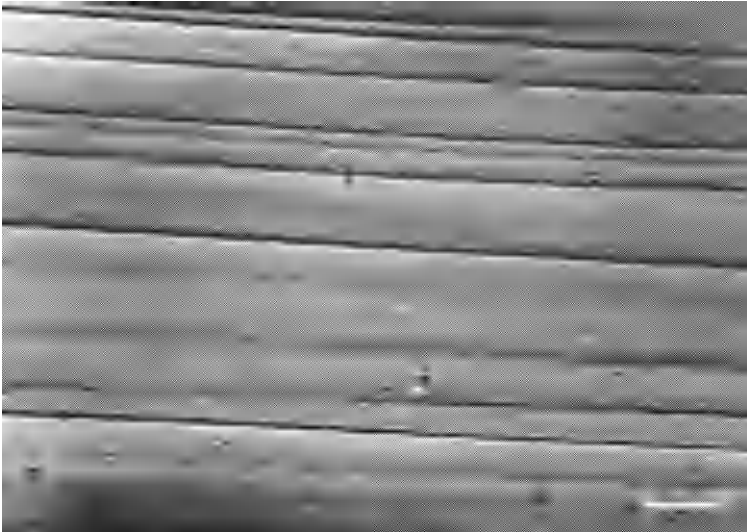


Abbildung 3. Verstreckungsfrei gesponnener Versuchsreyon. Längsgelappte Oberfläche, porige Mikrostruktur. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 9000 \times]

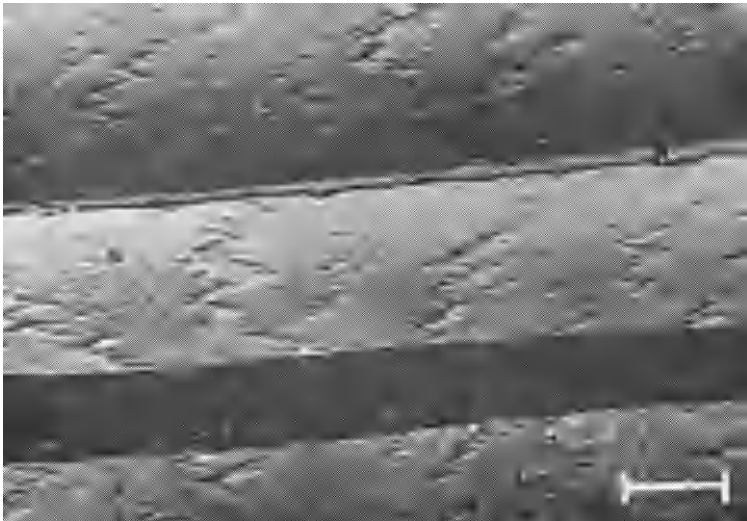


Abbildung 4. Verstreckte Kern-Mantel-Zellwolle Flox[®] N. Längslappung, rißartige Deformationen in der Oberfläche. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 12 000 \times]

angeordnet sind. Bei genauem Studium gewinnt man den Eindruck, daß manche dieser Strukturen durch Bündelung von Fibrillen entstanden sein könnten. Außerdem läßt sich eine gewisse körnige Struktur erkennen. Die Größenordnung dieser Körnung von etwa 100 Å läßt den Schluß zu, daß als Bauprinzip der Regeneratcellulose sekundär ausgefällte Einheiten dieser Größe vorhanden sind.

Eine Viskosefaser, die lediglich unter der Spannung des Abzugs versponnen wurde (*Abbildung 3*), besitzt schon eine ausgeprägte Längsstruktur in Form von tiefen relativ wenigen Schrumpfungsfalten, die dem bekannten "gelappten" Querschnitt entsprechen. Eine weitergehende Orientierung der Baueinheiten in Längsrichtung in der lediglich von Poren durchsetzten Oberfläche läßt sich dagegen noch nicht erkennen.

Eine klassische Zellwolle (*Abbildung 4*) vom *Kern-Mantel-Typ*, die mit mittlerer Verstreckung hergestellt ist, besitzt ebenfalls die dem gelappten Querschnitt entsprechende grobe Längsfurchung. Zusätzlich treten tiefe rißartige Verwerfungsstrukturen auf, in denen eine *Längsorientierung fibrillarer Baueinheiten* sichtbar wird. Hier ist unter der Wirkung der Verstreckung und vermutlich auch einer ungenügenden Relaxation bei der Trocknung die zuerst gebildete plastische Außenhaut aufgerissen.

In hoher Vergrößerung (*Abbildung 5*) lassen sich noch weitere Einzelheiten erkennen. Zunächst wird die Längsanordnung fibrillarer Baueinheiten auch in den glatten Oberflächenbereichen sichtbar; zudem finden sich auch in anderen Richtungen lose aufgelagerte Fibrillenenden gleicher Größenordnung.

Eine noch markantere Gestaltung der Oberfläche stellt sich bei sehr *hohem Verstreckungsgrad* ein, wie er z.B. bei der Herstellung der mit Modifiern regenerierten Vollmantelfasern vom Supercord-Typ angewandt wird.

Wie *Abbildung 6* am Beispiel der hochnaßfesten Zellwolle Duraflox^R der VGF (Bandel¹⁷) zeigt, stellt sich dabei eine äußerst feine Parallel-Riffelung in Faserrichtung ein, die für derartige Fasern typisch ist. Diese Oberflächengestaltung erinnert stark an die von uns an anderer Stelle veröffentlichten Aufnahmen von technisch erstelltem Zellglas¹⁸; die Riffelung ist dort allerdings noch etwas feiner und gleichmässiger und der Durchmesser der einzelnen Rillen beträgt rund 100 Å, so daß dort die Bezeichnung "Sekundär-Fibrillen" berechtigt erschien.

Die Oberfläche der Vollmantelfaser entspricht jedoch nicht überall dem in *Abbildung 6* gezeigten Bild. Wie *Abbildung 7* bei der gleichen Vergrößerung erkennen läßt, finden sich auch Stellen, bei denen diese feine Riffelung durch unregelmässig geformte Querrisse unterbrochen ist. Derartige verschiedene Oberflächen kommen nun nicht etwa nur an verschiedenen Filamenten vor, sondern stellen sich auch an demselben Filament innerhalb ganz kurzer Entfernungen nebeneinander ein. Zweifellos hängt dies auch mit den beim Spinnverfahren eintretenden Deformationen durch Knicken am Fadenführer und dgl. zusammen, ferner mit Ungleichmässigkeiten verschiedener Art beim Spinnprozess im Zusammenhang mit einer beabsichtigten Kräuselung bei Zellwollen.

Die ganz besonderen Bedingungen, die bei der Herstellung von "High-Wet-Modulus-Fasern" zu wählen sind, werden von verschiedenen Autoren (z.B. Treiber¹, Götze²) ausführlich erörtert. Danach kann die Verspinnung

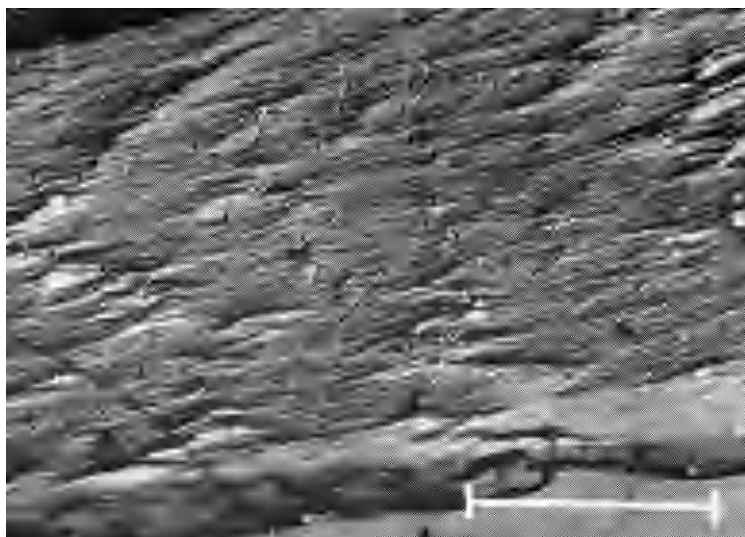


Abbildung 5. Verstreckte Kern-Mantel-Zellwolle Flox^R N. Längsorientierte, fibrillare Baueinheiten und lose aufgelagerte Fibrillenenden [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 31 000 ×]

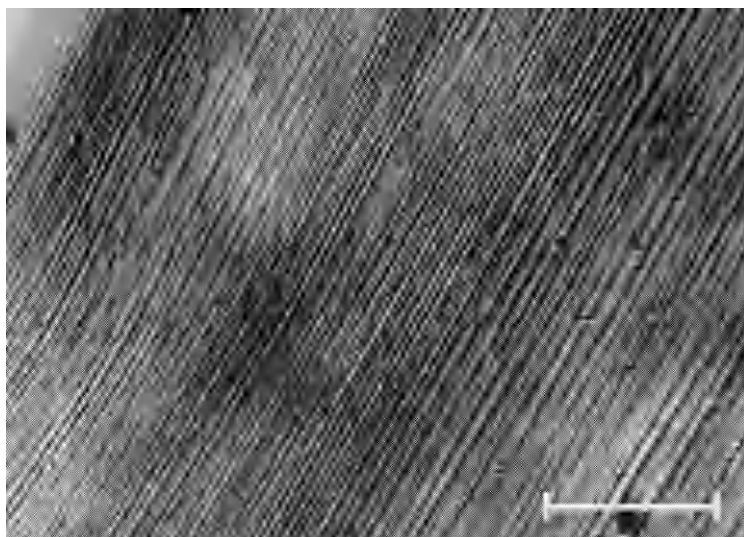


Abbildung 6. Hochverstreckte Vollmantel-Zellwolle Duraflux^R. Fibrillare Längsstreifung. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 22 000 ×]

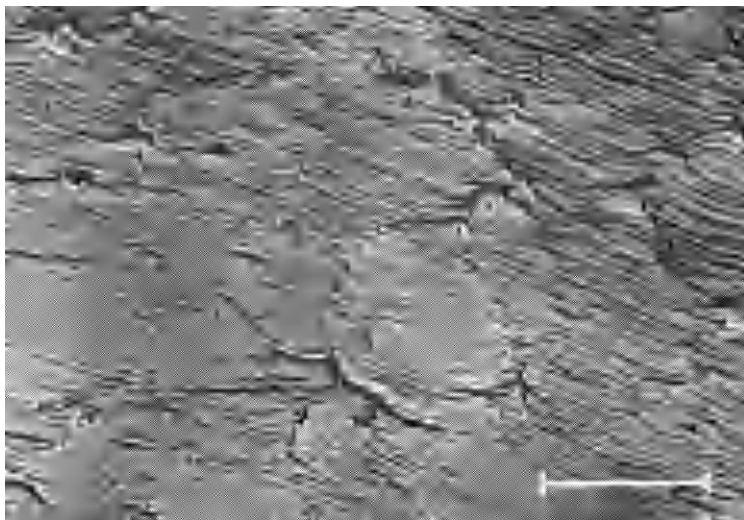


Abbildung 7. Hochverstreckte Vollmantel-Zellwolle Duraflox[®]. Längsriffelung mit eingelagerten Verwerfungsrissen. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 22.000 ×]



Abbildung 8. HWM-Zellwolle Polyflox[®]. Bündelartige Längsriffelung. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 10.000 ×]

in Anlehnung an das *Lilienfeld*-Verfahren in einem Spinnbad hoher Säurekonzentration erfolgen oder nach *Tachikawa* in einem säurearmen Spinnbad durchgeführt werden (Toramomen, Polynosics). Entsprechende Variationen des Cordspinnverfahrens führen darüber hinaus zu modifizierten HWM-Fasern.

Die hier gezeigten Aufnahmen beziehen sich auf eine HWM-Zellwolle, die unter dem Namen Polyflox[®] von den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken hergestellt wird (Albrecht¹⁹). Die von uns erhaltenen Bilder weichen im übrigen nicht sehr von der von Kaeppler⁵ gezeigten Oberfläche einer in USA hergestellten, modifizierten HWM-Faser ab. Wie *Abbildung 8* erkennen läßt, ist für diese Faser eine relative *grobe Längsriffelung* typisch. Diese Oberflächenausbildung ist aber im Gegensatz zu den hochgestreckten Fasern sehr unregelmässig, und man kann an vielen Stellen Erscheinungen beobachten, die man als eine angedeutete Verwerfung nebeneinander liegender ungleich großer Faltungen bezeichnen könnte. Dies wird bei stärkerer Vergrößerung (*Abbildung 9*) noch deutlicher. Die dort gezeigten Riffelungen sind offenbar infolge einer relativ geringen Abzugsgeschwindigkeit nicht streng parallel und von stark verschiedener Größe und zum Teil ineinander übergehend.

Wie *Abbildung 10* weiterhin zeigt, sind diese Oberflächenausbildungen am *selben* Filament nebeneinander zum Teil stark abgewandelt. In dieser Aufnahme findet man links die oben bezeichnete unregelmässige Oberflächenriffelung. Anschliessend verschwindet die Längsstreifung nahezu in einem Bereich recht glatter Oberflächenausbildung, und das gesamte rechte Drittel wird von einem Gebiet eingenommen, in dem die Riffelung nahezu verschwunden ist und verwerfungsartigen Faltungen Platz gemacht hat, die sich nur auf Bereiche von etwa 1 μm erstrecken und in einem spitzen Winkel zur Faserrichtung verlaufen. Zweifellos wird diese Mehrfachstruktur der Oberfläche auf mehr oder weniger beabsichtigte Ungleichmässigkeiten beim Regenerationsprozess zurückzuführen sein. Auf der Aufnahme ist bei einer stärkeren Vergrößerung wiederum der schon oben erwähnte Effekt zu bemerken, daß feinste Fibrillen aus der Oberfläche heraustreten und sich stellenweise in dichter Folge praktisch quer zur Faserrichtung auf der Oberfläche ablageren.

In manchen Fällen werden Zellwollgewebe nachträglich mit *verdünnten Laugen* behandelt, um ihre Dimensionsstabilität zu erhöhen. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Regeneratfäden in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren unterschiedlich hohe Löslichkeit in verdünnter Natronlauge besitzen. In dieser Beziehung wird auf die Veröffentlichung von Blankenburg²⁰ hingewiesen, der vergleichende Untersuchungen über die Alkalilöslichkeit an Wolle und verschiedenen Chemiefasern anstellte.

Auch Barrett²¹ fand bei HWM-Fasern eine höhere Alkalibeständigkeit als bei normalgesponnenen Viskosefasern und begründete dies mit dem höheren Grad lateraler Ordnung. Die besondere Struktur der HWM-Typen bedingt die von Centola²² festgestellte geringere Quellung bei alkalischer Behandlung gegenüber Supercord, und in einer weiteren Untersuchung wurden von Centola und Riva²³ neben der unterschiedlichen Löslichkeit verschiedener Regeneratfasertypen in EWNN die Veränderungen der Faserdimensionen bei NaOH-Behandlung und die Abnahme des

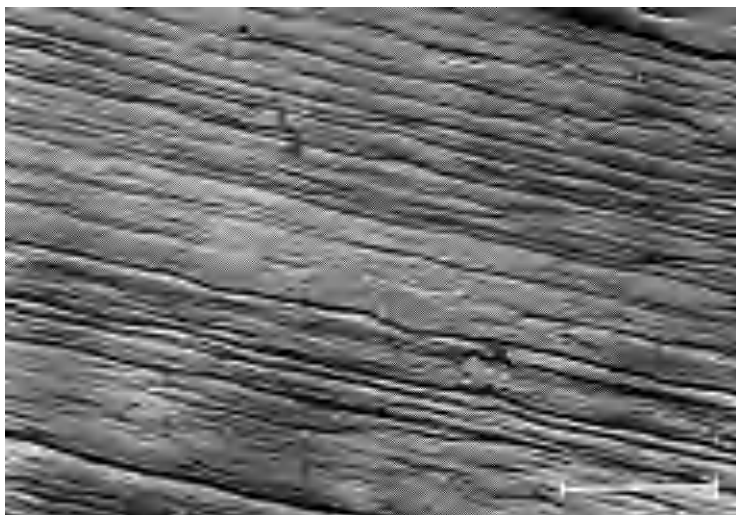


Abbildung 9. HWM-Zellwolle Polyflox[®]. Unregelmässige Bündelstruktur. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 20 000 ×]

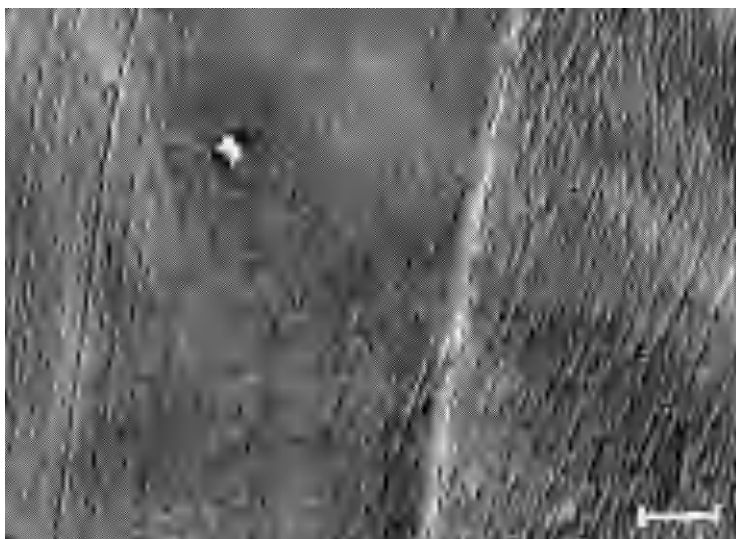


Abbildung 10. HWM-Zellwolle Polyflox[®]. Unterschiedliche Oberflächenausbildung: Längsriffelung und Verwerfungsstruktur mit Fibrillenauflagerung. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 9000 ×]

Orientierungsgrades nach der Mercerisation ermittelt, die bei "Polynosics" nur 14 Prozent gegenüber 50 Prozent bei Normalreyon und 38–78 Prozent bei Supercords betrug. Künschner²⁴ hat schließlich vor kurzem festgestellt, daß sich eine Hochmodul-Faser charakteristisch in ihrem Quell- und Löseverhalten in EWNN- und Marschall-Lösungen von anderen Viskosefasern unterscheidet und bei der Quellung in 5-prozentiger NaOH eine weit geringere Dickenzunahme zeigt.

Es ist auch aus einer Veröffentlichung von Schwertassek²⁵ bekannt geworden, daß bei der Behandlung verschiedener Viskose-Regeneratfasern mit 21·55 gew. prozentiger Natronlauge große Löslichkeitsunterschiede auftreten. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß bei den Polynosischen Fasern die Alkalilöslichkeit deutlich geringer als bei den anderen untersuchten speziellen Normalfasern ist. Sie bewegt sich bei den Polynosischen Fasern zwischen 8·6 und 12·8 Prozent, während die übrigen Fasern Verluste von 16·1 bis 31·8 Prozent bei der alkalischen Behandlung erlitten.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob diese unterschiedlichen Verluste auch elektronenoptisch erkennbare Veränderungen der Oberfläche bewirkten.

In *Abbildung 11* ist links die Oberfläche einer normalen Kern-Mantel-Zellwolle gezeigt *vor* und rechts *nach* der alkalischen Behandlung. Die Unterschiede sind sehr deutlich. Die Natronlauge hat stark "korrodierend" gewirkt und die vorher vorhandenen Verwerfungen quer zur Faserrichtung vertieft, wie am Rande der beiden Fasern sehr deutlich erkennbar wird. Außerdem scheint überhaupt eine dünne Oberflächenschicht abgelöst worden zu sein, so daß die darunter liegende nicht orientierte, offenbar schon zum Kern gehörende Zone sichtbar wird, die durch eine nunmehr körnige Oberfläche deutlich gekennzeichnet ist. Auch die mehrfach erwähnten Feinst-Fibrillen, die vorher auf der Oberfläche erkennbar waren, sind verschwunden. Diese feinsten Strukturen können infolge ihrer großen Oberfläche besonders rasch von der Natronlauge gelöst werden.

Auch bei der stark gestreckten Duraflox[®] läßt sich der Einfluß der Natronlaugebehandlung noch deutlich erkennen. In *Abbildung 12* ist links die Oberfläche der hochgestreckten Mantelfaser vor der Natronlaugebehandlung und rechts danach wiedergegeben. Wiederum werden die Korrosionserscheinungen sehr deutlich, und die vorher erkennbare feine Längsriffelung ist praktisch verschwunden; dagegen haben die Querverwerfungen an Tiefe zugenommen und haben sich vermehrt, so daß sie das Gesamtbild der Oberfläche beherrschen.

Die Veränderungen erscheinen indes weniger tiefgreifend als bei der Kern-Mantel-Faser, was auch dem analytischen Befund entspricht. Während die Löslichkeit in der Normalzellwolle in 6-prozentiger Natronlauge bei 20°C innerhalb von 20 min etwa 14 Prozent betrug, machte der Verlust bei der stark gestreckten Mantelfaser nur etwa 9 Prozent aus.

Da die HWM-Zellwolle noch geringere NaOH-Löslichkeit besitzt, sollte sie auch die geringste Veränderung der Oberfläche bei der alkalischen Behandlung zeigen. Wie *Abbildung 13* erkennen läßt, ist dies tatsächlich auch der Fall. Man kann kaum einen Unterschied zwischen der unbehandelten Faser links und der mit Natronlauge behandelten Faser rechts bemerken. Man kann allenfalls erkennen, daß nur eine äußerst dünne

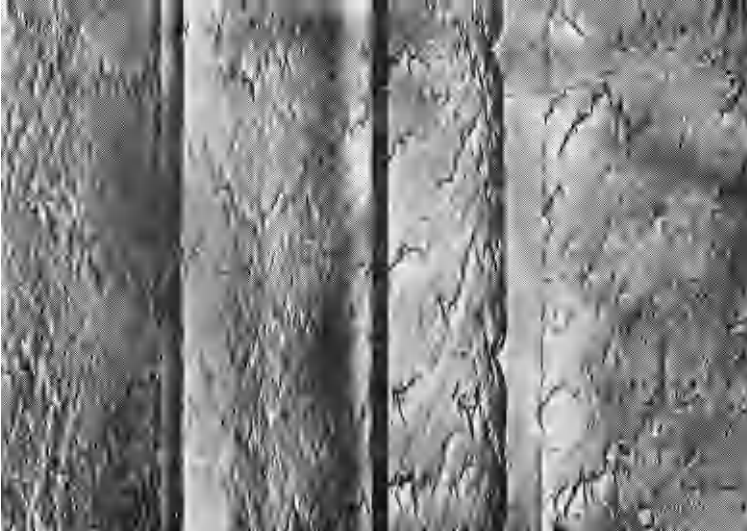


Abbildung 11. Einfluß einer Laugenbehandlung auf Kern-Mantel-Zellwolle Flox[®] N. Links: unbehandelt, rechts: alkalisch behandelt, Oberflächen-“Korrosion” und Aufweitung der Verwerfungsrisse [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 7000 ×]

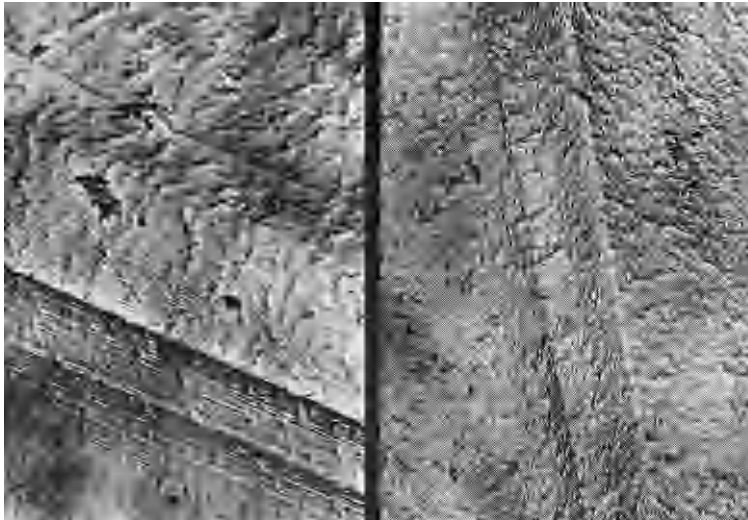


Abbildung 12. Einfluß einer Laugenbehandlung auf Vollmantel-Zellwolle Duraflox[®]. Links: unbehandelt, rechts: alkalisch behandelt, “Korrosion” der Feinstreifung und Aufweitung der Querrisse. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 7000 ×]

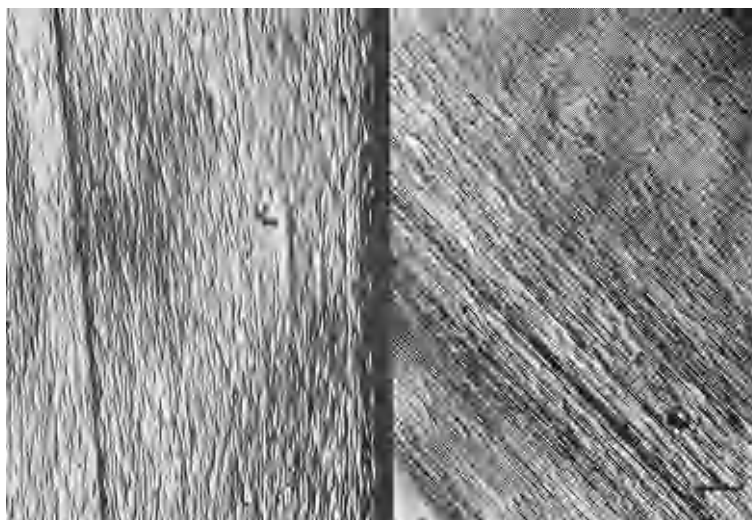


Abbildung 13. Einfluß einer Laugenbehandlung auf HWM-Zellwolle Polyflox[®]. Links: unbehandelt, rechts: alkalisch behandelt, nur geringe Veränderung der Oberflächenstruktur mit Längsbündelung. [Oberflächenabdruck Pd + C. Vergr. 7000 ×]

Oberflächenschicht an manchen Stellen abgetragen wurde, wodurch sich eine gewisse körnige Mikrostruktur der Oberfläche einstellte. Die Löslichkeit der HWM-Faser in verdünnter Natronlauge ist natürlich nicht null, und ein gewisser kleiner Effekt, wie die Aufnahme zeigt, steht auch hier zu erwarten.

ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassend kann nochmals bestätigt werden, daß eine leistungsfähige Präparationstechnik bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu neuen Erkenntnissen über die Morphologie von Regeneratfasern führt. Nicht nur die früher praktisch allein beobachtete Querschnittsausbildung, sondern auch die Oberfläche wird durch die verschiedenen Spinnverfahren in deutlichster Weise beeinflußt. Das komplizierte Wechselspiel zwischen Spinnbedingungen, zeitlichen Verschiebungen der Streckung hinsichtlich der Plastizität der zuerst erzeugten Cellulosehaut, die Schrumpfungerscheinungen bei der Aufkonzentration der Cellulose von z.B. 8 Prozent auf rund 90 Prozent nach dem Trocknen und der Grad der Ver Streckung führen zu gänzlich verschiedenen Ausgestaltungen der Oberfläche, für deren Erscheinungsformen uns zum Teil noch die am besten kennzeichnenden Worte fehlen.

Wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, gibt es feine und gröbere, streng parallele und z.T. ineinander übergehende Faltungen und Riffelungen, daneben feine Zerreißen und Verschiebungen. Dem zuerst gebildeten Cellulosefaden können infolge von Verwerfungen Feinstfibrillen aufgelagert sein, es können auch Mehrfachstrukturen auf denselben Filamenten

nebeneinander infolge der mehr oder weniger beabsichtigten Unregelmässigkeiten beim Spinnprozess auftreten, die im Zusammenhang mit der später eintretenden Kräuselung stehen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchungstechnik ist sogar in der Lage, feinste Veränderungen an der Oberfläche sichtbar zu machen, die durch die Einwirkung von Natronlauge, verbunden mit grösseren oder kleineren Gewichtsverlusten, auftreten. Sogar die Grösse der dabei eintretenden Gewichtsverluste ist qualitativ im Bild abschätzbar.

Literatur

- ¹ E. Treiber. *Chemiefasern* **14**, (Nr. 1) 25 (1964).
- ² K. Götze. *Österr. Chemiker-Ztg.* **65**, (Nr. 7) 209 (1964).
- ³ G. Jayme und K. Balsler. *Melliand Textilber.* **45**, (Nr. 11) 1208 (1964); *Textile Ind.* **129**, (Nr. 8) 84A (1965).
- ⁴ G. Jayme und K. Balsler. *Das Papier* **19**, (Nr. 10a) 741 (1965).
- ⁵ W. M. Kaepfner. *Tappi* **46**, (Nr. 11) 637 (1963).
- ⁶ G. Jayme. *Das Papier* **17**, (Nr. 9) 456 (1963).
- ⁷ W. Kling, H. Mahl, und W. Heumann. *Melliand Textilber.* **44**, (Nr. 4) 335 (1963).
- ⁸ H. Klare und A. Gröbe. *Das Papier* **14**, (Nr. 10a) 526 (1960).
A. Gröbe, H. Klare, R. Maron, H. Jost, und G. Caspersen. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **13**, (Nr. 1) 1 (1962).
- ⁹ R. Maron, A. Gröbe, H. Klare, und G. Caspersen. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **14**, (Nr. 8) 313 (1963).
R. Maron, A. Gröbe, und G. Caspersen. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **15**, (Nr. 5) 202 (1964).
- ¹⁰ R. Maron, A. Gröbe, H. Klare, und G. Caspersen. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **15**, (Nr. 10) 457 (1964).
- ¹¹ H. Klare und A. Gröbe. *Österr. Chemiker-Ztg.* **65**, (Nr. 7) 218 (1964).
H. Klare, A. Gröbe, und B. Philipp. *Chemiefasern* **15**, (Nr. 7) 502 (1965).
- ¹² R. Maron, A. Gröbe, und H. Klare. *Melliand Textilber.* **46**, (Nr. 10) 1067 (1965).
- ¹³ G. V. Nikonovič, S. A. Leont'eva, und Ch. U. Usmanov. *Chim. Volokna* **00**, (Nr. 3) 46 (1965); *Sowjet. Beitr. Faserforsch. u. Textiltechn.* **2**, (Nr. 9) 469 (1965).
- ¹⁴ G. V. Nikonovič, S. A. Leont'eva, N. D. Buchanova, und Ch. U. Usmanov. *Chim. Volokna* **00**, (Nr. 5) 54 (1965); *Sowjet. Beitr. Faserforsch. u. Textiltechn.* **3**, (Nr. 1) 21 (1966).
- ¹⁵ G. Jayme und G. Hunger. *Mh. Chemie* **87**, (Nr. 1) 8 (1956); *Mikroskopie* **13**, (Nr. 1/2) 24 (1958).
- ¹⁶ W. Bandel. *Textil-Praxis* **00**, (Nr. 3) 219 (1956).
W. Bandel und E. Simon. *Textil-Praxis* **00**, (Nr. 8) 788 (1958).
- ¹⁷ W. Bandel. *Reyon, Zellw., Chemiefasern* **8**, (Nr. 5) 355 (1958).
- ¹⁸ G. Jayme und K. Balsler. *Das Papier* **18**, (Nr. 12) 746 (1964); *Das Papier* **19**, (Nr. 10) 572 (1965).
- ¹⁹ W. Albrecht. *Melliand Textilber.* **42**, (Nr. 8) 861 (1961).
- ²⁰ G. Blankenburg. *Melliand Textilber.* **44**, (Nr. 7) 714 (1963).
- ²¹ B. J. Barrett. *Tappi* **46**, (Nr. 9) 113A (1963); *Tappi* **46**, (Nr. 10) 605 (1963).
- ²² G. Centola. *Melliand Textilber.* **44**, (Nr. 6) 551 (1963).
- ²³ G. Centola und F. Riva. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **16**, (Nr. 10) 475 (1965).
- ²⁴ A. Künschner. *Chemiefasern* **15**, (Nr. 9) 662 (1965); **15**, (Nr. 10) 783 (1965).
- ²⁵ K. Schwertassek. *Faserforsch. u. Textiltechn.* **16**, 298 (Nr. 6) (1965).