

CHEMISCHE REAKTIONEN UND TECHNOLOGISCHE LÖSUNGEN ZUR MODIFIZIERUNG VON POLYPROPYLENFASERN UND ZUR ERLEICHTERUNG IHRER VERARBEITUNG IN DER TEXTILINDUSTRIE*

Von

I. RUSZNÁK und J. MORGÓS

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

I. Theoretischer Teil

Infolge der chemischen Zusammensetzung und der submikroskopischen Struktur der isotaktischen Polypropylene sind die daraus hergestellten Fasern mit den konventionellen Farbstoffklassen praktisch nicht anfärbbar [1–49]. Die Färbemöglichkeiten der unmodifizierten und der nach verschiedenen Methoden modifizierten Polypropylenfasern sind in Tab. I zusammengefaßt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß es zur Zeit kein Verfahren zum Färben der unmodifizierten Polypropylenfasern gibt, das in jeder Hinsicht zufriedenstellend wäre. Verhältnismäßig am günstigsten verhalten sich die in der Masse mit Pigmenten gefärbten Fasern.

Es ist anzunehmen, daß die billigen Polypropylenfasern, wenn ein entsprechendes Färbeverfahren entwickelt würde, in mehreren Sektoren der Textilindustrie eine bedeutende Rolle spielen könnten.

II. Experimenteller Teil

Unsere Versuche wurden in drei Richtungen durchgeführt:

- Prüfung der Wirkung von Oxydationsmitteln auf die Färbbarkeit,
- Wege zur Verminderung der Neigung zur Farbstoffwanderung bei lipophilen Farbstoffen,
- Modifizierung des Harnstoffschmelzefärbeverfahrens [49], um das Verfahren für die Textilindustrie geeignet zu gestalten.

Die Versuche wurden mit der isotaktischen Polypropylenfaser »Popril« durchgeführt, die im Versuchsbetrieb der Fabrik Magyar Viszközgyár in Nyergesújfalu hergestellt wird. Die Kennwerte dieser Faser sind wie folgt:

| | |
|---------------|------------------------|
| Dichte | 0,91 g/cm ³ |
| Faserfeinheit | 6 den |
| Schmelzpunkt | 174°C |
| Reißkraft/den | 4,8 g/den. |

* Herrn Prof. Dr. Z. Csűrös zum 70. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1
Zusammenfassung der Färbemöglichkeiten

| Fasertypen | Kationische | Saure | Dispersions- | Schwefel- | Küpen- |
|--|-------------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| | Farb | | | | |
| Massegefärbt | | | | | |
| Unbehandelte Faser | | * | ** X, Y | * | * |
| | | /—/d/—/—/ | /b/—/c/d/ | /—/d/—/—/ | /—/d/—/—/ |
| Halogenierte Faser | ** | | | | |
| | /b/—/a/b/ | | | | |
| Sulfonierung, Chlor-sulfonierung, Aminierung (kostspielig) | ** Y | | | | |
| | /—/b/—/—/ | | | | |
| Lösungsmittelbehandlung Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Cyclohexan (Dioxan, Ligroin usw.) | | | | | |
| Kunstharzbehandlung (Kunstharzfilm auf der Faseroberfläche) | | ** | ** | | |
| Modifiziert mit 5—10% Thermoplasten (Polyamid 11, Polystyrol, Polymethylmethacrylat usw.) | | ** | ** | | |
| Propfmodifizierte Faser. Bei sauren, aufgepfropften Gruppen sind kationische und Küpenfarbstoffe geeignet, bei basischen Gruppen saure und Metallkomplexfarbstoffe | ** | ** | | | ** |
| Basisch modifizierte Fasern (mit Polyaminen, Pyridinen usw.) | | ** | ** | | |
| | | /b/b/b/—/ | /b/b/b/—/ | | |
| Mit Metallsalzen modifizierte Fasern (Cu, Al, Ni) | | | | | |

Zeichenerklärung

*** = gut färbbar
** = mäßig färbbar
* = schwach färbbar

Y = physikalische Eigenschaften werden schlechter
X = HT-Behandlung ist vorteilhaft
Y = Carrier
Z = starke Farbstoffwanderung

für Polypropylenfasern

| Lipophile | Direkte | Reaktive | Metallkomplex | Pigment | Auf der Faser entwickelte | Zur Komplexbildung neigende |
|--------------------|----------------|----------|-----------------|------------------|---|-----------------------------|
| s t o f f e | | | | | | |
| | | | | *** /a/a/b/b/ | | |
| *** Z /-/d/-/d/ | * /-/d/-/d/ | | * /d/d/-/-/ | | * /-/d/-/-/ | |
| | | | | | | |
| | ** | | | | | |
| | ** | ** | | | | |
| | | | ** | | | |
| | | | ** | | | |
| | | | ** /b/b/b/-/ | | | |
| | | | | | Caprolene, Define, Dispersol PN ** | |

Eigenschaften

(Lichtechtheit) Reibechtheit (Waschechtheit) chemische Reinigung (Immer in der obigen Reihenfolge)

a = gut, b = mäßig, c = schwach, d = schlecht

z.B. a/c/b/d/ = gute Lichtechtheit schwache Reibechtheit mäßige Waschechtheit für chemische Reinigung ungeeignet.

1. Behandlung mit Oxydationsmitteln

In Vorversuchen wurde die Wirkung einer Reihe von anorganischen und organischen Oxydationsmitteln untersucht. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Vorversuche sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Die besten Färbbarkeiten wurden bei der Behandlung mit Mischsäure (2 Teile HNO_3 zu 3 Teilen H_2SO_4) bzw. mit Hypochlorit gefunden. Die so behandelten Fasern wurden in ausführlichen Färbeversuchen mit über 60 Farbstoffen geprüft und mit dem Verhalten der unbehandelten Faser verglichen. Die Ergebnisse sind aus den Tabellen III und IV ersichtlich.

In den weiteren Versuchen wünschten wir die Reaktionen bei der gegenseitigen Einwirkung des Polypropylens und der Mischsäure zu klären.

Asahi Kasei und Mitarbeiter [10] ließen mit Styrol gepropftes Polypropylen mit Mischsäure reagieren. In der Reaktion wurden die styrolhaltigen Seitenketten nitriert und konnten zu Aminien reduziert werden. Bei der Behandlung mit Mischsäure konnte keine besondere Beschädigung der Faser festgestellt werden. Demzufolge nahmen wir vor, eine ungepufte Polypropylenfaser mit Mischsäure zu behandeln und die Wirkung ausführlich zu untersuchen.

Es wurde festgestellt, daß der Schmelzpunkt, die Kristallinität (auf Grund der Röntgendiffraktion), die Feuchtigkeitsaufnahme, der Schwefelgehalt und die Lösungsmittelbeständigkeit der mit Mischsäure behandelten und der unbehandelten Polypropylenfasern identisch war. Es konnten keine Nitrogruppen in den mit Mischsäure behandelten Fasern nachgewiesen werden.

Im weiteren wurden die mit Mischsäure behandelten Polypropylenfasern nach verschiedenartigen physikalisch-chemischen und chemischen Verfahren untersucht und ihre mechanischen Eigenschaften geprüft.

Derivatographische Untersuchung der thermischen Zersetzung. Es wurden unbehandelte, mit Mischsäure behandelte und nach dem Entfernen der Zusatzstoffe mit Mischsäure behandelte Polypropylenfasern in Luft auf 600°C erhitzt. Die Versuchsergebnisse sind aus Abb. 1, 2 und 3 ersichtlich.

Die Auswertung der Kurven zeigt, daß sämtliche Proben zwischen 165 und 175°C schmelzen und bis 230°C keine Zersetzung erleiden (es treten keine Gewichtsverluste auf). Danach beginnt die Zersetzung, die bei 500°C praktisch beendet ist.

Bei den TG-Kurven der Proben zeigen sich keinerlei Unterschiede, während die DTG-Kurven verschiedenen Charakter aufweisen. Bei der unbehandelten Faser sind zwei Spitzen vorhanden, bei den behandelten Fasern nur eine (450 , 430 bzw. 460°C).

Auf den DTA-Kurven der mit Mischsäure behandelten Proben sind Spitzen zu beobachten, die auf der Kurve der unbehandelten Faser nicht vorhanden sind.

Tabelle II

Behandlung von Polypropylenfasern mit verschiedenen Oxydationsmitteln

| Behandlung | Färbbarkeit |
|--|---|
| <p>—OCl⁻ - Behandlung Flottenverhältnis 1 : 50, pH = 3, 7 bzw. 12 Aktiver Chlorgehalt: 1, 5, 10, 15, 20 g/Liter Temperatur: 20, 40, 60, 90 °C Behandlungsdauer: 1, 2, 3, 4, 5 Stunden</p> | <p>Bei kationischen und Dispersionsfarbstoffen wird die Aufnahme wesentlich erhöht. Mit steigendem Aktivchlorgehalt wird der Farbton tiefer. Mit steigendem pH nimmt die Färbbarkeit ab. Die Temperaturerhöhung übt nur bis 40 °C eine günstige Wirkung auf die Farbstoffaufnahme aus, bei höheren Temperaturen wächst die Färbbarkeit nur geringfügig, dagegen wird die Faser stark beschädigt. Das Optimum der Behandlungszeit liegt bei 2—3 Stunden, danach ändert sich die Farbstoffaufnahme kaum.</p> |
| <p>—ClO₂ - Behandlung Flottenverhältnis 1 : 50 pH = 3. Temperatur 90 °C Behandlungsdauer 5 St Konzentration 1, 5, 10, 15, 20 g/Liter NaClO₂</p> | <p>Bei kationischen und Dispersionsfarbstoffen ist die Farbstoffaufnahme höher als nach der Behandlung mit Hypochlorit. Dabei nimmt die Faserbeschädigung im Vergleich zur Hypochloritbehandlung nicht zu.</p> |
| <p>—ClO₃ - Behandlung Flottenverhältnis 1 : 50 90 °C 5 Stunden lang bei pH = 2 1, 5, 10, 15, 20 g/Liter</p> | <p>Keine Verbesserung in der Farbstoffaufnahme weder bei kationischen noch bei Dispersionsfarbstoffen.</p> |
| <p>—Cr₂O₇ - Behandlung Flottenverhältnis 1 : 50 90 °C, 5 Stunden lang, bei pH = 3 1, 5, 10, 15, 20 g/Liter</p> | <p>Keine Verbesserung der Farbstoffaufnahme.</p> |
| <p>—NO₂ - Behandlung Flottenverhältnis 1 : 50 90 °C, 5 Stunden lang, pH = 2. 1, 5, 10, 15, 20 g/Liter</p> | <p>Infolge der Behandlung vergilbt die Faser. In der Farbstoffaufnahme tritt keine wesentliche Verbesserung auf.</p> |
| <p>Behandlung mit Königswasser (3 Teile Salzsäure zu 1 Teil Salpetersäure) Flottenverhältnis 1 : 50 20 °C. Behandlungszeit 10, 30, 60 Minuten</p> | <p>Die Aufnahme der kationischen und Dispersionsfarbstoffe wird verbessert. Mit der Zunahme der Behandlungszeit werden tiefere, satte Farbtöne erhalten, jedoch nimmt die Faserschädigung beträchtlich zu.</p> |
| <p>Behandlung mit Peressigsäure bzw. mit m-Nitrobenzolsulfonsäure</p> | <p>Keine Verbesserung in der Farbstoffaufnahme.</p> |
| <p>Behandlung mit Mischsäure Mischverhältnis HNO₃/H₂SO₄ = 1/1, 2/3 bzw. 1/4 Behandlung mit H₂SO₄ konz. Behandlung mit HNO₃, im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünnt. Bei sämtlichen Behandlungen Flottenverhältnis 1 : 50, Behandlungszeit 1 Stunde Temperatur 20, 40, 60, 70 bzw. 80 °C</p> | <p>Die besten Ergebnisse wurden mit HNO₃/H₂SO₄ = 2/3 und 1/1 erreicht. Die Wirkung der ungemischten Schwefelsäure und Salpetersäure war am geringsten. Die ausführlichen Färbeversuche wurden mit Fasern durchgeführt, die mit Mischsäure HNO₃/H₂SO₄ = 2/3 vorbehandelt wurden. Kationische und dispersionsfarbstoffe gaben gute Ergebnisse, bei Küpenfärbung trat eine geringe Besserung ein mit sauren und reaktiven Farbstoffen wurde die Faser nicht angefärbt Durch die Erhöhung der Behandlungstemperatur wurde die Wirkung bei der Aufnahme von kationischen und Dispersionfarbstoffen gesteigert. Die Temperatur, bei der noch keine wesentliche Faserschädigung auftritt, erwies sich als optimale Behandlungs-Temperatur.</p> |

Tabelle III

Tabellarische Übersicht der Ergebnisse der Färbeversuche

| Sowohl die unbehandelten als auch die mit Hypochlorit bzw. mit Mischsäure behandelten Fasern werden angefärbt, jedoch in verschiedenen Farbtiefen und mit unterschiedlichen Echtheiten | Die unbehandelten Fasern werden nicht bzw. nur schwach angefärbt, während die mit Hypochlorit bzw. mit Mischsäure behandelten Fasern angefärbt werden | Weder die unbehandelten noch die mit Hypochlorit bzw. mit Mischsäure behandelten Fasern werden angefärbt |
|--|--|---|
| Elanylgrau G Elanylgrün 2G Elalydunkelgrün B Elanylscharlach G Elanylbordeaux B Elanylmarineblau G Vialonechtoliv B Vialonechtbraun R Vialonechtorange R Vialonechtgelb G Vialonechtgrau B Novalonechtblau B Cibacetblau 2RN Cibacetrot 2GM Lanachrommarineblau R Cibalanmarienblau RL Wolfalanmarineblau RL Irganblau FG4 Lanasilreinblau G4 Anilinschwarz RM-1 spezielle Dispersionsfarbstoffe Neutralanrot 2G Wofalanrot LGL Indigosulfarbstoffe | Deorlingrün JJO Deorlindunkelblau R Deorlinviolett 5B Deorlinbrillantgelb 5GL Elanylbraun GR Elanylbraun 2R Elanylorange R Elanylbraun G Elanylorange G Astrasonblau G Astrasonblau B Avilonschwarz R Sandocrylot B2GLE Palanilrot GG | Astrazonrot GB Astrazonrot GTL Basacrylot GL Basacrylblau GL Basacrylviolett RL Sandocrylblau B2GLE Maxilonscharlach CL Maxilonrot BL Maxilonbrillantblau CL Deorlinlichtblau BL Deorlinlichtblau 5G Deorlinblau RN Deorlinbrillantrot 3B Deorlinlichtrot CBL Deorlinbrillantrot R Deorlingelb G Bleu Lycramine Lumière 2BLL Rouge Lycramine Lumière 8BLL Procinylblue RS Chromolanrot BEN Chromolanblau GG Neolanmarineblau 2RLB Säurechrommarineblau B Polyestren-Farbstoffe |

Die Analyse der thermischen Zersetzung weist also auf Unterschiede zwischen den untersuchten Proben hin. Die neu erscheinenden Spitzen auf den DTA-Kurven verwahrscheinlichen die Entstehung von anderartigen Zersetzungsprodukten, d. h. den Verlauf einer chemischen Reaktion bei der Behandlung mit Mischsäure.

Gaschromatographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte. In diesen Versuchen wurden die Faserproben in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Die Pyrolyse wurde bis 420 °C durchgeführt und die Zersetzungsprodukte wurden impulsartig in den Gaschromatographen eingeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 4, 5 und 6 zusammengefaßt.

Um die Pyrolyseprodukte zu identifizieren, wurden Methan bzw. ein Propan-Butan-Gemisch eingeführt.

Die erste Spitze des Gaschromatogramms weist auf die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe unter den Zersetzungsprodukten der Polypropylenfaser hin.

Tabelle IV

Prüfergebnisse der Echtheiten der gefärbten Proben
(Waschechtheit, Abflecken und Lichtechtheit)

| Farbstoff | % | Unbehandelte Faser | | Mit Hypochlorit behandelte Faser | | Mit Mischsäure behandelte Faser | |
|--------------------------|---|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | | Wasch- echtheit */**/*** | Licht- echt- heit | Wasch- echtheit | Licht- echt- heit | Wasch- echtheit | Licht- echt- heit |
| Deorlinviolett 53 | 6 | 5/5/4 | — | 5/5/4 | 5 | 5/5/4 | 5 |
| Deorlindunkelblau R | 6 | 5/5/4 | 4 | 5/5/4 | 4 | 5/5/4 | 4 |
| Elanylscharlach G | 3 | 1/4/1 | 5 | 4/4/2 | 5 | 2/4/2 | 3 |
| Elanylgrün 2G | 3 | 4/3/2 | 4 | 5/5/3 | 4 | 5/5/3 | 4 |
| Elanylgrau G | 3 | 2/4/3 | 4 | 5/4/3 | 5 | 5/5/4 | — |
| Elanylbraun B | 3 | 3/5/3 | 4 | 4/3/3 | 4 | 4/4/3 | 4 |
| Vialonechtorange G | 1 | 1/1/1 | — | 5/5/5 | — | 5/4/4 | — |
| | 3 | 1/1/1 | 4 | 5/5/4 | 6 | 5/4/4 | 4 |
| (extrahiert) | 6 | 1/1/1 | — | 5/5/4 | — | 5/4/3 | — |
| +HT | 3 | 1/1/1 | — | 5/5/4 | 6 | 4/5/4 | 4 |
| | 3 | 1/1/3 | 5 | 5/4/4 | — | 5/4/4 | — |
| +Carrier | 3 | 1/1/2 | — | 5/4/4 | — | 5/5/4 | — |
| Vialonechtgelb | 3 | 1/1/1 | 3 | 5/5/4 | 4 | 5/3/3 | 4 |
| Vialonecht + Carrier | 3 | 3/2/2 | 4 | 5/5/3 | 4 | 5/4/3 | 3 |
| Vialonechtoliv B | 1 | 5/4/5 | — | 5/5/5 | — | 5/3/5 | — |
| | 3 | 5/4/5 | 5 | 5/5/4 | 7—8 | 5/3/5 | 7 |
| | 6 | 3/1/4 | — | 5/5/4 | — | 5/3/4 | — |
| Vialonecht + Carrier | 3 | 5/1/4 | 8 | 5/5/3 | 8 | 5/3/4 | 8 |
| Vialonechtbraun R | 1 | 3/3/4 | — | 5/5/4 | — | 5/5/4 | — |
| | 3 | 4/2/4 | 7—8 | 5/5/4 | 7 | 5/2/4 | 7 |
| | 6 | 4/2/3 | — | 5/5/4 | — | 5/1/4 | — |
| Vialonecht + Carrier | 3 | 3/2/3 | 7—8 | 5/5/4 | 7 | 4/2/4 | 7 |
| Vialonechtgrau B | 1 | 3/4/4 | — | 5/5/5 | — | 5/4/5 | — |
| | 3 | 2/3/4 | 8 | 5/4/5 | 7 | 5/3/4 | 7 |
| | 6 | 2/3/3 | — | 5/4/4 | — | 5/3/4 | — |
| Vialonechtgrau + Carrier | 3 | 2/1/3 | — | 5/3/4 | — | 5/3/4 | — |
| Cibacetrot 2G | 3 | 5/5/5 | 3 | 5/5/5 | 3 | 5/5/5 | 2 |
| Cibacetblau 2RM | 1 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | 3 | 5/5/5 | 3 |
| Indigosolgelb 12G | 1 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | 4 |
| Indigosolgrau G 140% | 1 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | — |
| Indigosolblau IBC | 1 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | 4 | 5/5/5 | — |
| Seladonorange RS | 1 | 5/5/5 | 5 | 5/5/5 | 5 | 5/5/5 | 4 |
| RM-1 Farbstoffe | | | | | | | |
| 10 g/Liter+HT Gelb G | | 5/4/5 | 6 | 5/4/5 | 8 | 5/4/5 | 8 |
| Rot R | | 5/5/5 | 6 | 5/4/5 | 8 | 5/4/5 | 7 |
| Orange G | | 5/5/4 | 8 | 5/5/4 | 8 | 5/5/4 | 8 |
| Rosa B | | 5/5/5 | 8 | 5/5/5 | 8 | 5/5/5 | 8 |
| Brillantblau L | | 5/4/5 | 8 | 5/4/4 | 8 | 5/4/5 | 8 |
| Brillantblau R | | 5/5/5 | 8 | 5/4/4 | 8 | 5/4/5 | 8 |
| Grün S | | 5/4/5 | 8 | 5/4/5 | 8 | 5/4/5 | 8 |
| Schwarz P | | 5/5/5 | 8 | 5/5/5 | 8 | 5/4/5 | 8 |

* = Waschechtheit

** = Abflecken auf weißes Polypropylengewebe

*** = Abflecken auf weißes Wollgewebe

Die dritte und vierte Spitze konnten nicht identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich um C_5-C_8 -Kohlenwasserstoffe.

Der Unterschied zwischen den unbehandelten und den behandelten Fasern zeigt sich bei der Spitze mit der Retentionszeit von 7,3 Minuten. Zwecks ihrer Identifizierung wurden Isopropylalkohol und n-Butylalkohol eingeführt. Hinsichtlich der Polarität ergaben sich dabei mit dem zu bestimmenden Zeretzungsprodukt übereinstimmende Ergebnisse, jedoch genügt dies nicht,

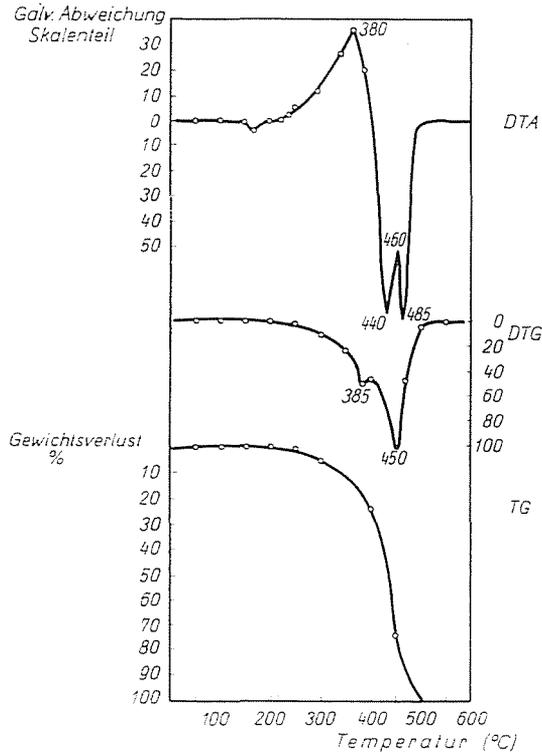


Abb. 1. Derivatogramm der unbehandelten Polypropylenfaser

um das Produkt eindeutig zu identifizieren. Es kann jedoch angenommen werden, daß die genannte Spitze durch Alkohole oder Säuren mit drei bis fünf Kohlenstoffatomen verursacht wird.

Die fünfte Spitze stammt wahrscheinlich von höheren Kohlenwasserstoffen.

Infrarote Spektren der Proben. Die Fasern wurden unter Stickstoff geschmolzen und zwischen Glasplatten zu einem Film gepreßt, dessen infrarotes Spektrum aufgenommen wurde. Die Spektren sind in den Abb. 7 und 8 ersichtlich.

Zwischen dem Spektrum der unbehandelten Proben (Abb. 7) und der mit Mischsäure behandelten Proben (Abb. 8) lassen sich folgende Unterschiede beobachten:

Die unbehandelte Probe weist bei der Frequenz 1750 cm^{-1} das für die $-\text{C}=\text{C}$ -Bindung charakteristische Absorptionsmaximum auf. Auf dem Spektrum der behandelten Probe ist dieses Maximum verschwunden, die Doppelbindung wurde also infolge der Behandlung gesättigt.

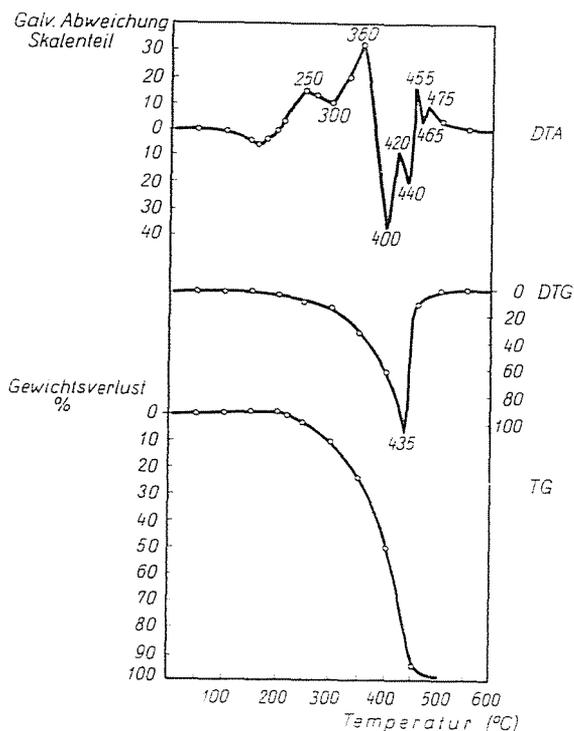


Abb. 2. Derivatogramm der mit Mischsäure behandelten Polypropylenfaser

Dagegen erscheint in dem Spektrum der behandelten Probe bei der Frequenz 1550 cm^{-1} eine Absorptionsbande, die im Spektrum des unbehandelten Polypropylens nicht vorhanden ist. Dieser Wert entspricht einer der Absorptionsbanden der Nitrogruppe. Da jedoch die übrigen Kennwerte der Nitrogruppe fehlen, ist dieser Befund keineswegs ausreichend, um auf die Gegenwart von Nitrogruppen zu schließen.

Aus den infraroten Spektren kann nicht bestätigt werden, daß die Behandlung mit Mischsäure einer oxydativen Reaktion entspräche.

Chemische Reaktionen zur Identifizierung der im behandelten Polypropylen eventuell vorhandenen Hydroxylgruppen. Um die Annahme zu überprüfen,

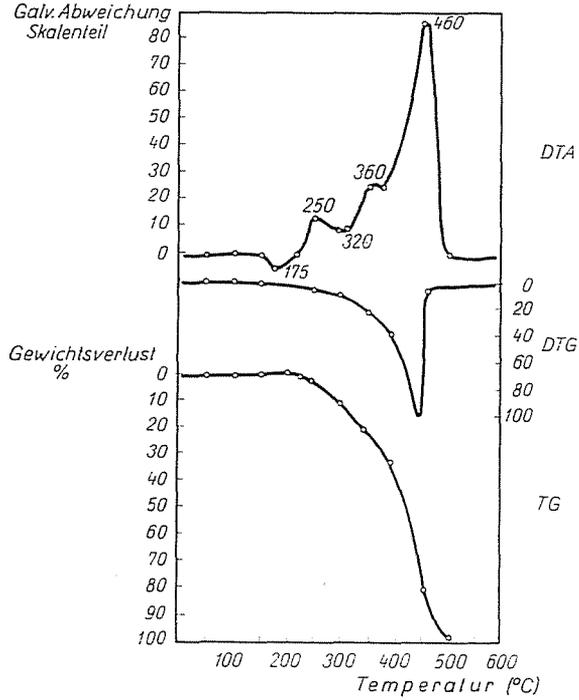


Abb. 3. Derivatogramm der nach Entfernung der Zusatzstoffe mit Mischsäure behandelten Polypropylenfaser

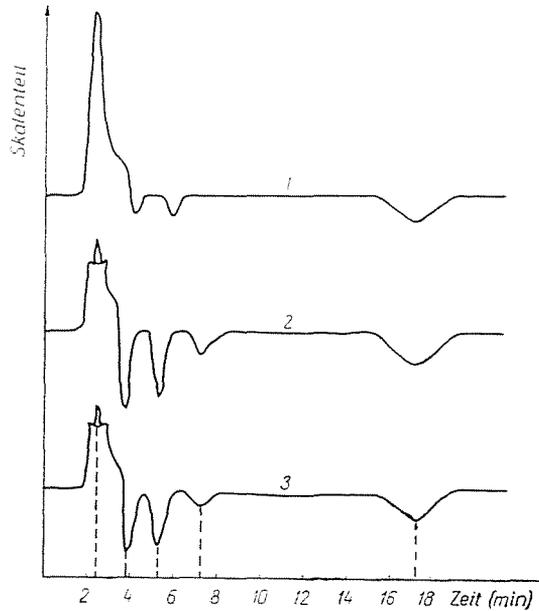


Abb. 4. Gaschromatogramm der Zersetzungsprodukte der Polypropylenfaser. 1 — unbehandelte Faser; 2 — mit Mischsäure behandelte Faser; 3 — nach Entfernung der Zusatzstoffe mit Mischsäure behandelte Faser.

daß während der Behandlung mit Mischsäure als Folge einer oxydativen Reaktion Hydroxylgruppen auf den Polypropylenketten entstehen, wurden die in Tabelle V zusammengefaßten Versuche durchgeführt.

Bei der *Veresterung mit Essigsäureanhydrid* wurde die Reaktion in Pyridin durchgeführt, nach ihrem Verlauf wurde das Essigsäureanhydrid hydrolysiert und die entstehende Essigsäure mit NaOH titriert.

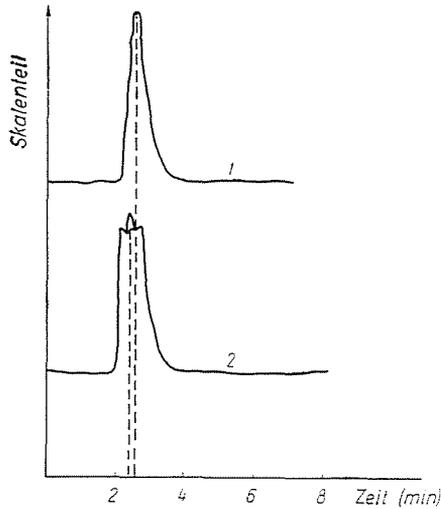


Abb. 5. Gaschromatogramme von Propan-Butan-Gemisch und Methan. 1 — Propan-Butan; 2 — Methan

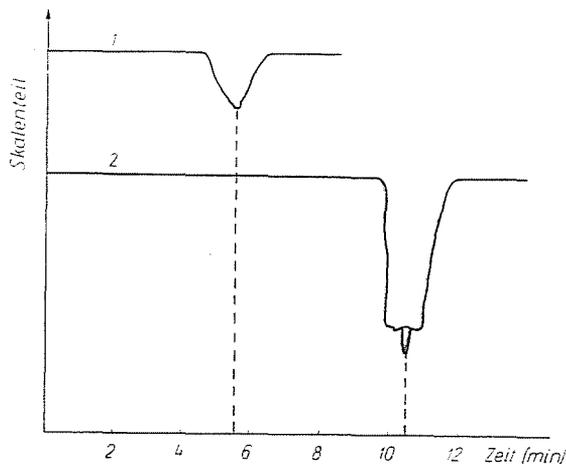


Abb. 6. Gaschromatogramme von Alkoholen. 1 — Isopropylalkohol; 2 — n-Butylalkohol

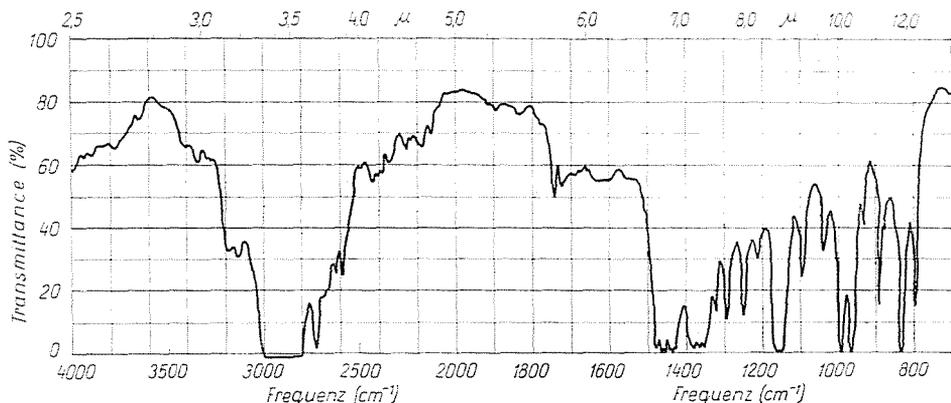


Abb. 7. Infrarotes Spektrum der unbehandelten Polypropylenfaser

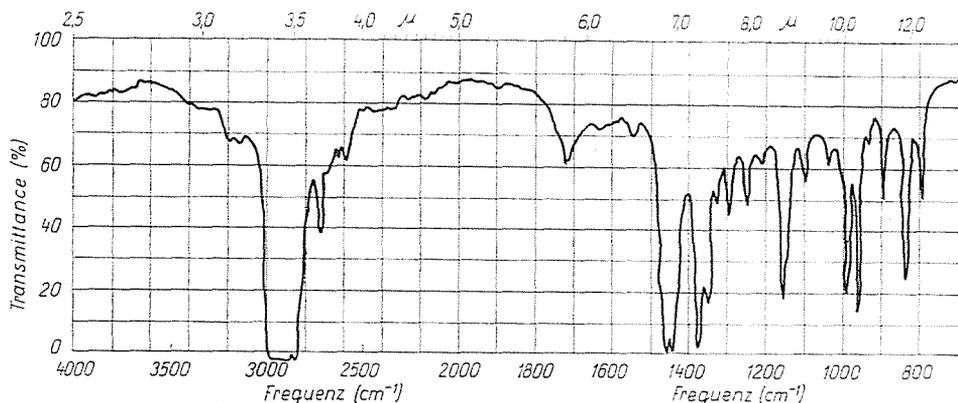


Abb. 8. Infrarotes Spektrum der mit Mischsäure behandelten Faser

Die Reaktion mit Bromacetyl bromid wurde in Nitrobenzol ausgeführt, anschließend mit Methanol gewaschen und mit Alkali hydrolysiert. Der Halogengehalt wurde mit 0,01 n AgNO_3 bestimmt.

Wurde die Polypropylenfaser nach dem Entfernen der in ihr enthaltenen Zusatzstoffe mit Mischsäure behandelt, so wurde ein Wert für OH-Gruppen gefunden, der fast doppelt so hoch ist als bei der Faser, die mitsamt Zusatzstoffen behandelt wurde. Der Grund dafür liegt offensichtlich darin, daß das in der Faser enthaltene Antioxydationsmittel die oxydative Wirkung der Mischsäure bremst.

Prüfung der mechanischen Eigenschaften. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt. Die Reißfestigkeitsprüfungen zeigten eine geringfügige Abnahme der Reißfestigkeit und eine bedeutende Abnahme der

Tabelle V

Ergebnisse der verschiedenen chemischen Reaktionen zum Nachweis der OH-Gruppen

| Probe | Einwage g | Verbrauch an 0,1 nNaOH, ml | OH- Gehalt, mg | OH- Gehalt, % | OH- Gehalt, mg/Mol Monomeres | OH- Gehalt, mg/Mol Polymeres | Reaktion |
|--|--------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Unbehandelt | 1 | 0,9342 | — | — | — | — | |
| | 2 | 0,8991 | — | — | — | — | |
| | 3 | 0,0130 | — | — | — | — | |
| | 4 | 0,9340 | — | — | — | — | |
| Mit Mischsäure behandelt | 1 | 0,9324 | 2,63 | 4,474 | 0,48 | 0,201 | Vereste- rung mit Essig- säure- anhydrid |
| | 2 | 0,8832 | 2,54 | 4,333 | 0,49 | 0,206 | |
| | 3 | 0,9155 | 2,74 | 4,655 | 0,51 | 0,214 | |
| | 4 | 0,9533 | 2,75 | 4,670 | 0,49 | 0,203 | |
| Nach dem Entfernen der Zusatzstoffe behandelt | 1 | 0,8888 | 5,02 | 8,533 | 0,96 | 0,404 | |
| | 2 | 0,8729 | 4,78 | 8,282 | 0,95 | 0,393 | |
| | 3 | 0,9314 | 5,20 | 8,848 | 0,95 | 0,400 | |
| | 4 | 0,9002 | 5,30 | 9,002 | 1,00 | 0,420 | |
| Unbehandelt | 1 | 0,1537 | AgNO ₃ , 0,01 n | — | — | — | mit Brom- acetyl- bromid |
| | 2 | 0,195 | — | — | — | — | |
| Mit Mischsäure behandelt | 1 | 0,2139 | 1,50 | 1,27 | 0,59 | 0,250 | |
| | 2 | 0,1948 | 1,43 | 1,21 | 0,61 | 0,261 | |
| Nach dem Entfernen der Zu- satzstoffe behandelt | 1 | 0,1543 | 1,70 | 1,44 | 0,93 | 0,395 | |
| | 2 | 0,1624 | 1,75 | 1,48 | 0,91 | 0,385 | |

Tabelle VI

Mechanische Kennwerte der Fasern

| Probe | Reißkraft, g | Spez. Reiß- kraft, g/den | Streuung der Reißkraft, % | Dehnung, % | Streuung der Dehnung |
|-------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|------------|-------------------------|
| Unbehandelt | 24,7 | 4,12 | 14,44 | 133,40 | 24,57 |
| Behandelt | 20,47 | 3,41 | 19,00 | 24,78 | 38,25 |

Dehnung. Aus der Streuung der Reißkraft kann darauf geschlossen werden, daß das Maß der Schädigung der Reißstellen recht verschieden ist.

Das elastische Rückformungsvermögen der Fasern wurde nach zwei Belastung-Entlastungszyklen geprüft. Bei der unbehandelten Faser beträgt die elastische Rückformung 86,03%, bei der behandelten 84,0%.

Nach 10 Belastungs-Entlastungszyklen wurde die Reißkraft wiederholt gemessen. Es ergaben sich keine Unterschiede gegenüber den Originalwerten.

Diskussion der Versuchsergebnisse bei der Behandlung mit Mischsäure. Aus den Versuchsergebnissen geht eindeutig hervor, daß bei der Behandlung der Polypropylenfaser mit Mischsäure irgendeine chemische Reaktion vor sich geht. Daß diese Reaktion eine *Nitrierung* wäre, schien im voraus unwahrscheinlich zu sein und konnte auch experimentell nicht bestätigt werden. Die Gegenwart von Nitrogruppen konnte unmittelbar nicht nachgewiesen werden und auch die Reaktion zum Nachweis von Aminogruppen bei den nach der Behandlung mit Mischsäure reduzierten Proben war negativ. Die Möglichkeit einer Nitrierung der aliphatischen Kettenmoleküle durch Mischsäure scheint also ausgeschlossen zu sein.

Auch die *Sulfonierung* ist unwahrscheinlich und schon aus theoretischen Gründen kaum zu erwarten. Die Bestimmungen des Schwefelgehalts der Proben schließen diese Möglichkeit aus.

Die dritte mögliche Reaktion ist die *Oxydation*. Obwohl die Salpetersäure in dem äußerst stark sauren Medium nur eine minimale Oxydationswirkung ausübt, besteht dennoch die Möglichkeit der Oxydation. Unsere Versuche zur Klärung dieser Frage ergaben folgendes:

— gemäß den derivatographischen Untersuchungen scheint es wahrscheinlich, daß bei der Behandlung des Polypropylens mit Mischsäure eine chemische Reaktion stattfindet,

— die gaschromatographische Untersuchung läßt auf die Gegenwart von Oxydationsprodukten schließen,

— durch das infrarote Spektrum wird die Oxydation nicht bestätigt,

— mit Hilfe von chemischen Reaktionen konnte die Gegenwart von OH-Gruppen festgestellt werden.

Die Zahlenwerte verhalten sich in ihrer Tendenz ähnlich,

— durch die Entfernung des Antioxydationsmittels aus der Faser ergibt sich eine stärkere Wirkung der Reaktion. Durch diese Erscheinung wird ebenfalls die Annahme unterstützt, daß es sich um eine Oxydationsreaktion handelt.

Aus den genannten Ergebnissen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Die Einwirkung der Mischsäure führt höchstwahrscheinlich zu einer geringen Oxydation der Polypropylenfaser.

2. Die mit Mischsäure behandelte Polypropylenfaser enthält 0,5–1 Gew. % Hydroxylgruppen, d. h. es fällt je eine Hydroxylgruppe auf jeweils 40–80 Monomereinheiten.

2. Versuche mit lipophilen Farbstoffen

Unsere Vorversuche mit lipophilen Farbstoffen zeigten eine starke Wanderung der letzteren, d. h. ein starkes Abflecken der gefärbten Fasern. Um dies zu verhindern und eine bessere Färbbarkeit zu erreichen, wurden Versuche mit Metallionenbehandlung durchgeführt. Es wurden Cu^{++} , Ni^{++} und Al^{+++} -Ionen aus der wässrigen Lösung ihrer Sulfate auf die Faser gebracht.

Behandlungsvorschrift: Flottenverhältnis 1 : 200;

Behandlungsdauer 1, 5, 10, 20, 30 Minuten; Temperatur 90 °C;

Metallionenkonzentration: 5 g/liter.

Färbervorschrift: Farbstoff Fettorange R (o-Hydroxygruppen enthaltend, zur Komplexbildung neigend).

Lösungsmittel: Trichloräthylen. Flottenverhältnis: 1 : 100. Temperatur: 70° C. Färbedauer: 10, 20, 30 Minuten. Farbstoffkonzentration: 1% (bei höheren Konzentrationen ergab sich keine weitere Vertiefung des Farbtons).

Der Farbton der mit CuSO_4 vorbehandelten Fasern war gut, während die mit NiSO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vorbehandelten Fasern nur schwach angefärbt wurden.

Die Farbstoffwanderung wurde durch die Vorbehandlung zwar nicht aufgehoben, jedoch bei Vorbehandlung mit CuSO_4 wesentlich verringert.

Die Zusammenfassung der Meßergebnisse ist aus Tab. VII ersichtlich.

Das Aufziehen und die Fixierung des Farbstoffs auf der Faser wird infolge der oxydativen und/oder komplexbildenden Wirkung der Metallionen

Tabelle VII

Farbstoffaufnahme und Abflecken

| Metallsalz | Behandlungsdauer (Min) | Gewicht der Probe, (g) | Extinktion | Farbstoffaufnahme, % | Abflecken |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------|----------------------|-----------|
| Unbehandelt | | 2,3642 | 0,38 | 0,0423 | 2 |
| CuSO_4 | 1 | 2,4369 | 0,50 | 0,069 | 2 |
| | 5 | 2,1897 | 0,71 | 0,137 | 2 |
| | 10 | 2,2073 | 0,79 | 0,151 | 2 |
| | 30 | 2,3135 | 1,11 | 0,216 | 5 |
| NiSO_4 | 1 | 2,4060 | 0,52 | 0,066 | 3 |
| | 5 | 2,6586 | 0,73 | 0,11 | 3 |
| | 10 | 2,3160 | 0,58 | 0,09 | 2 |
| | 30 | 2,3023 | 0,64 | 0,11 | 3 |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 1 | 2,2565 | 0,34 | 0,035 | 4 |
| | 5 | 2,3829 | 0,42 | 0,052 | 3 |
| | 10 | 2,4085 | 0,51 | 0,074 | 4 |
| | 30 | 2,4083 | 0,42 | 0,049 | 4 |

verbessert. Die Verbesserung der Farbstoffaufnahme wird durch die oxydative Wirkung bestimmter Metallionen, die bessere Fixierung durch die Neigung zur Komplexbildung verursacht. Auch in diesem Falle scheint die Wirkung der Vorbehandlung mit Cu^{++} -Ionen, die sowohl die Farbstoffaufnahme als auch die Echtheit der Färbung verbessert, auf einer Kombination der oxydativen Wirkung und der koordinativen Bindung zu beruhen.

3. Versuche mit Harnstoffzusatz

Es wurde versucht, durch Modifizierung des Harnstoffschmelzverfahrens Polypropylenfasern zu färben.

Die Versuche wurden mit unbehandelten, mit Hypochlorit behandelten und mit Mischsäure behandelten Fasern durchgeführt. Der Harnstoff wurde in wässriger Lösung, bei einem Flottenverhältnis von 1 : 50 angewendet, in Konzentrationen von 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 und 20%.

Es wurde eine Stunde lang bei 90 °C gefärbt und nach dem Trocknen 10 Minuten lang eine Wärmebehandlung bei 120, 130 bzw. 140 °C durchgeführt. Die Farbstoffkonzentration betrug 1%. Die Vergleichsproben wurden auf gleiche Art, jedoch ohne Harnstoff behandelt und gefärbt.

Es zeigte sich aus den Ergebnissen, daß

± die Harnstoffbehandlung lediglich bei Dispersionsfarbstoffen das Aufziehen erleichtert,

± die optimale Harnstoffkonzentration bei einer Wärmebehandlung bei 120 °C $1 \pm 2\%$, bei einer Wärmebehandlung bei 140 °C 5% beträgt,

± durch Steigerung der Temperatur der Wärmebehandlung die Farbtiefe verbessert wird,

± die Färbbarkeit weder der mit Hypochlorit noch der mit Mischsäure vorbehandelten Faser durch die Harnstoffbehandlung erhöht wurde.

III. Zusammenfassung

Es wurden Polypropylenfasern mit verschiedenen anorganischen und organischen Oxydationsmitteln sowie mit Mischsäure (Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure) behandelt und die Wirkung der Behandlung auf die Farbstoffaufnahme wurde untersucht.

Es wurden Versuche mit lipophilen Farbstoffen durchgeführt und die Wirkungen einer Behandlung mit Metallionen auf die Farbstoffaufnahme und auf die Farbstoffwanderung untersucht.

Durch Modifizierung des Harnstoffschmelzverfahrens wurde versucht, dieses Verfahren für die Textilindustrie geeignet zu machen.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse führte zu folgenden Feststellungen:

1. Unter den anorganischen Oxydationsmitteln wird durch die Behandlung mit $-\text{OCl}^-$, $-\text{ClO}_2^-$ und Königswasser die Aufnahme von kationischen und Dispersionsfarbstoffen wesentlich gesteigert.

2. Die Behandlung mit $-\text{ClO}_3^-$, $-\text{Cr}_2\text{O}_7^-$, $-\text{NO}_2^-$, Peressigsäure und m-Nitrobenzolsulfonsäure führt zu keiner Erhöhung der Farbstoffaufnahme.

3. Durch eine Behandlung mit Mischsäure wird die Farbstoffaufnahme der Dispersions- und kationischen Farbstoffe wesentlich erhöht. Auch die Aufnahme der Küpenfarbstoffe wird erhöht, jedoch ist sie für praktische Zwecke nicht ausreichend.

4. Das optimale Mischverhältnis der Mischsäure ist: 2 Teile HNO_3 zu 3 Teilen H_2SO_4 . Die Behandlung ist bereits bei Zimmertemperatur wirksam; durch Steigerung der Temperatur wird die Färbbarkeit der Faser weiter verbessert.

5. Durch die Behandlung mit Mischsäure werden der Schmelzpunkt, die Röntgendiffraktion, die Feuchtigkeitsaufnahme, der Schwefelgehalt und die Lösungsmittelbeständigkeit der Polypropylenfaser nicht verändert.

6. Auf Grund der thermogravimetrischen Untersuchung der mit Mischsäure behandelten Faser scheint es wahrscheinlich, daß eine chemische Reaktion bei der Behandlung verläuft. Gaschromatographische Untersuchungen weisen auf die Gegenwart von Oxydationsprodukten hin, die mengenmäßig durch chemische Reaktionen bestimmt wurden. Bei Fasern, die nach dem Entfernen der in der Faser enthaltenen Zusatzstoffe behandelt wurden, wurde ein fast doppelter prozentueller Gehalt an OH-Gruppen gefunden, als bei Fasern, die Antioxydationsmittel enthielten, offensichtlich wegen der oxydativen Wirkung der Mischsäure bremsenden Gegenwart letzterer.

7. Die mechanischen Prüfungen der mit Mischsäure behandelten Fasern zeigten, daß neben einer geringfügigen Abnahme der Reißfestigkeit die Dehnung wesentlich abnimmt.

8. Es wurde versucht, die Farbstoffaufnahme lipophiler Farbstoffe zu erhöhen und ihre Wanderung zu verringern, mittels einer Vorbehandlung mit Metallionen. Es wurde festgestellt, daß Cu^{++} -Ionen die Farbstoffaufnahme wesentlich erhöhen und die Wanderung des Farbstoffs verringern. Die Wirkung von Ni^{++} ist viel geringer, die von Al^{+++} ganz unbedeutend.

9. Das Aufziehen einiger Dispersionsfarbstoffe bei Thermosolfärbung wurde durch den Zusatz von Harnstoff erhöht.

Literatur

1. Montecatini, S. G.: B. P. 810023 (1957).
B. P. 810024 (1957).
2. Metropolitan Section, Contest Committee American Dyestuff Reporter 31—41 (1965).
3. LEUBE, H.: Melliand Textilberichte 46, 743—749 (1965).
4. HORNUNG, J., KOVÁCS, F., VÁRADI, GY.: M. Sz. 40756 (1962).
5. HARTLEY, P. N.: Textile Manufacturer 91, 160—162 (1965).
6. Farbwerke Hoechst A. G.: F. P. 1.167.042 (1958).
7. LÜNENSCHLOSS, J., SCHMIDT, K.: Melliand Textilberichte 43, 802—803 (1962).
8. Dow, Chemical Co. Midland: U. S. P. 2.913.449 (1959).
9. Asahi, Kasei, Kogyo, Kabushiki, Kaisha, Osaka: Jap. A. S. 22441 (1961).
10. ASCHNER, G., HÁRSKUTI, L.: Gyapjúipari Szemle V, 54—59 (1962).
11. BABEK, E.: Textil Praxis 16, 444—447 (1961).
12. LÜNENSCHLOSS, J.—KURT, H.: Textil Praxis 16, 875—877 (1961).
13. HORNUNG, J.: Magyar Textiltechnika 18, 253—254 (1966).
14. FARBER, M.: Symposium on Polypropylene Fibers, Southern Research Institute, Birmingham, 110—120 (1964).
15. HALL, A. J.: Textile World 115, 6—80 (1965).
16. DORSET, B. C. M.: Textile Manufacturer 88, 334—338 (1965).
17. Odioi Sjudzi. — Kobajashi Sjudzi: J. Chem. Soc. Japan 68, 1298—1301 (1965).
18. I. C. I.: U. S. P. 3.171.710 (1965).
19. HOARLE, J. W. S.: Textil Manufacturer 87, 439—441 (1961).
20. BOBEK, E.: Textil Praxis 19, 463—468 (1964).
21. Ciba A. G.: Schw. P. 369.740 (1963).
22. Snia Viscosa Soc. Nazionale Industria Applicazioni: Viscosa S. P.: F. P. 1.252.502 (1961).
23. I. C. I.: B. P. 907.765 (1962).
24. Toyo, Soseki, Kabushiki, Kaisha: Jap. A. S. 8832 (1962).
25. KÜSNETZOW, J. E., DEWITAJIWA, R. S.: S. U. P. 143.551 (1960).
26. Solvey Cie.: Aust. P. 221.814 (1962).
27. Farbwerke Hoechst A. G.: B. P. 885.972 (1962).
28. Farbenfabriken Bayer A. G.: B. P. 887.961 (1962).
29. B. I. du Pont de Nemours, Midland: U. S. P. 3.033.845 (1962).
30. Montecatini A. G.: Aust. P. 235.221 (1961).

31. Union Carbide Corp.: Aust. P. 238.009 (1962).
32. Farbwerke Hoechst A. G.: B. P. 857.698 (1961).
33. Dow. Chem. Co. Midland: B. P. 834.905 (1960).
34. Dow. Chem. Co. Midland: B. P. 842.763 (1960).
35. Farbwerke Hoechst A. G.: F. P. 1.239.018 (1960).
36. Farbwerke Hoechst A. G.: F. P. 1.239.941 (1960).
37. Petrochemicals Ltd.: F. P. 1.155.130 (1959).
38. I. C. I.: B. P. 921.063 (1961).
39. Courtaulds Ltd.: Textil Praxis **114**, 1.70 (1964).
40. I. C. I.: U. S. P. 3.171.710 (1965).
41. I. C. I.: B. P. 921.063 (1963).
42. Mitsui Chemical Industry Co. Ltd.: Jap. P. 10714 (1963).
43. I. C. I.: B. P. 953.756 (1959).
44. I. C. I.: B. P. 960.622 (1964).
45. U. S. At. Energy Com. Nesc.: 247.711 (1963).
46. KERN, W., MUNK, R., SABEL, A., SCHMIDT, K.: Makromolekulare Chemie **17**, 201—230 (1956).
47. CONIX, A.: Makromolekulare Chemie **26**, 226—235 (1958).
48. IZMAY, F., CSÉFFALVAY, O.: Hazai gyártmányú PP szál színezése. TKI kiadása (1966—67).
49. ERLICH, V. L.: Symposium on Polypropylene Fibers, Southern Research Institute, Birmingham 22 (1964).

Prof. Dr. István RUSZNÁK }
Dr. Jenő MORGÓS } Budapest XI., Műegyetem rkp. 3. Ungarn