

**Entwicklung von neuen Schlichtemitteln für die Gewebeerstellung
auf Basis von Chitosan unter technologischen und ökologischen
Gesichtspunkten**

Von der Fakultät Maschinenbau
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

**vorgelegt von
Abu Bakr Siddique
aus Joypurhat, Bangladesch**

**Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Planck
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz**

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2006

Institut für Textil- und Verfahrenstechnik
der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf
Wissenschaftliche Institute in Verbindung
mit der Universität Stuttgart

Denkendorf, 2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Textil- und Verfahrenstechnik Denkendorf, die aus Mitteln des Bundesministeriums für die Bildung und Forschung (BMBF) gefördert wurde.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Planck gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die Ermöglichung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz danke ich für die Übernahme des Mitberichtes.

Herrn Dr.-Ing. T. Stegmaier danke ich ganz herzlich für die freundliche Unterstützung als Abteilungsleiter, konstruktive fachliche Anregungen und zahlreiche Diskussionen und Informationen.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dipl.-Ing. W. Wunderlich und Herrn Dipl.-Ing.(FH) Tom Hager sowie den Kollegen in der Forschungsabteilung Garnbeschichtung/Schlichterei des ITV Denkendorf für die vierjährige gute Zusammenarbeit.

Allen weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben, gilt mein besonderer Dank.

Gewidmet meinen lieben Söhnen Arefin und Saleheen Siddique für ihre Geduld und ihr Verständnis für die Abwesenheit der Eltern.

Kurzfassung

In der vorliegende Arbeit wurden erstmals neuartige Schlichtemittel auf Basis von Chitosan entwickelt, deren Eignung zur Gewebeerstellung untersucht und in der Praxis der Textilfertigung erfolgreich erprobt.

Ein optimales chitosanhaltiges Schlichterezept, das eine prozesssichere Verarbeitbarkeit und ein gutes Webverhalten sicherstellt, zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- praxisgerechte Flottenkonzentration, Viskosität, Oberflächenspannung, pH-Wert
- Mischungsverträglichkeit mit konventionellen Schlichtemittel sowie Wachsen
- gute Filmbildungsfähigkeit
- Benetzung, Flottenaufnahme und Adhäsionsvermögen sind angepasst an die eingesetzten Fasern und Garne.

Um derart optimale Schlichtemittel zu erhalten, wurde je nach Anforderung der Garnart

- die Molmasse des Chitosan angepasst,
- eine Mischung mit herkömmlichen Schlichtemitteln (PVA, STR, PAC, PES) hergestellt oder
- ein Co-Polymerisat mit natürlichen und/oder synthetischen Polymeren ausgewählt.

Der konventionelle Verarbeitungsprozess wurde wie folgt an die neuen Rezepturen adaptiert:

- **Schlichtezubereitung:** Lösen des Chitosan mit Wasser im sauren Medium bei definierter Temperatur und Dauer im Kochprozess
- **Beschlichtung:** Festlegung von optimaler/m Beschlichtungstemperatur, Beschlichtungsgrad, Quetschdruck, Produktionsgeschwindigkeit, Trocknungstemperatur
- **Weben:** Standardluftfeuchte beim Weben: 70-75% rLF
- **Entschlichtung:** Möglichkeiten werden aufgezeigt zum biologischen Abbau der Entschlichtungsflotte sowie zur Rückgewinnung von Chitosan durch Fällung/Flockung oder Ultrafiltration.

Zur Überprüfung des Webverhaltens und der Verarbeitungseigenschaften wurden folgende Parameter erhoben:

- **Schlichtefilm:** Wasserlöslichkeit, Filmfestigkeit, Amorph- und Kristallstruktur, Pendelhärte
- **Garn und Faser:** Klammerneigung und Abrieb, Reibkoeffizient, Scheuerbeständigkeit, Garnhaarigkeit, Garnrauhigkeit und faserspezifische Klebkraft.

Zur Beurteilung des Webverhaltens wurden umfangreiche Vergleichsuntersuchungen mit Bw-, PES-, PES/Bw-Spinnfasergarnen und verschiedenen Filamentgarnen am Quick-Size-Tester (QST) vorgenommen, die jeweils die Einzelfadenbeschlichtung und Websimulation umfassten. Der Fadenschluss von mit Chitosan beschichteten Filamentgarnen vor und nach dem Weben wurde an einem Kompressionsmikroskop überprüft.

Die Vorteile der Chitosanbeschlichtung kamen bei Zellulosegarnen am deutlichsten zum Tragen: Hier lag generell ein sehr gutes Adhäsionsvermögen verbunden mit einem hervorragenden Webverhalten vor.

Um den Verarbeitungsprozess an die Erfordernisse und Möglichkeiten der neuen Chitosanschlichtemittel anzupassen, wurden folgende technologische Neuerungen entwickelt, erprobt und in die Praxis eingeführt:

- Der Permanentauftrag von Chitosan führt zu Geweben, die nicht mehr ausgewaschen werden, wobei Chitosan als funktionelle Ausrüstung im Gewebe verbleibt. Hier hat sich die Vorwäsche der Garne zur Entfernung der natürlichen Bestandteile des Baumwoll-Garns (Fett, Pektin usw.) bzw. der auf Filamentgarnen applizierten Avivage als vorteilhaft erwiesen.
- Das Nachschlichten mit Chitosan bzw. mit Wachs (Sekundärschichten im thermischen Gleichgewichtszustand) führt nochmals zur Verbesserung der Laufeigenschaften der Kettgarne auf der Webmaschine.
- Das Vornetzen mit warmem Wasser bzw. mit Zusatz von Chitosan oder Wachs erhöht die Haftung und verbessert damit die Abrasionsbeständigkeit.
- Zur Entwicklung von wasserlöslichem sowie wasserfestem Chitosan und zur Optimierung der Gebrauchseigenschaften wurde Chitosan chemisch und physikalisch modifiziert.
- Der Minimalauftrag der Schlichtemittel, z.B. durch Ausbildung einer ausgeprägten Kern-/Mantel-Struktur, reduziert den Schlichtemittelverbrauch (am Quick-Size-Tester sowie auf der Laborschlichtmaschine durch die Veränderung der Produktionsgeschwindigkeit und der Temperatur erprobt und umgesetzt).
- Neue Entfernungstechniken von Schlichtemittel wurden erprobt, z.B. selektive und damit gezielte Entschlichtung durch Auswaschen von Chitosan mit reinem Wasser sowie Entfernung von Chitosan als auch der konventionellen Schlichtemittel mittels Enzymen. Als Alternative hierzu erfolgte die Fixierung des Chitosan im Gewebe für eine permanente Ausrüstung (Laborversuche).

Zur anwendungstechnologischen Beurteilung des Einsatzes von Schlichtemittel auf der Basis von Chitosan wurden

- die Auswirkungen auf die Bekleidungsphysiologie von Garnen und Geweben und
- die bakteriostatische-/antimikrobielle Wirkung ermittelt.

Die Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen an Schlichteflotten, Schlichtefilmen und an geschlichteten Kettgarnen wurden in Textilbetrieben in Praxisversuchen in der Gewebeherstellung, Entschlichtung und im Recycling überprüft. Die Ergebnisse der Praxisversuche bestätigten die

- ökonomischen Vorteile: Webnutzeffektsteigerung durch Fadenbruchzahlminimierung, Senkung der Prozesskosten und Schlichtemittelkosten im Verhältnis zu den traditionellen Schlichtemitteln sowie
- ökologischen Vorteile: Senkung der Abwasserbelastung, leichte Abwasserreinigung durch biologische Abbauverfahren, Recycling durch Fällung und Ultrafiltration

des Einsatzes von Chitosan im vollen Umfang. Beim Vergleich der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften von mit Chitosan und mit konventionellen Schlichtemitteln beschlichteten Kettgarnen und Geweben zeigen sich erhebliche Anwendungsvorteile für Chitosan insbesondere für zellulose Fasern. Chitosan eignet sich daher für die ökonomisch und ökologische Gewebeherstellung

- als reines Schlichtemittel für extrem niedrige Beschlichtungsgrade,
- als Komponente in Mischschichten für preisgünstige Rezepturen,
- als Ersatz für synthetische Schlichte-Komponenten zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit sowie
- zur Permanentausrüstung der Gewebe mit bakteriostatischer Wirkung und bekleidungsphysiologischen Vorteilen.

Diese Arbeit belegt das insgesamt hohe technologische Potential von Chitosan als Schlichtemittel für eine umweltfreundliche Textilherstellung sowie für innovative Textilprodukte. Es ist zu erwarten, dass die bereits stetig stattfindende Preisreduzierung für Chitosan - durch die weltweite Ausweitung der Produktion aus dem in großer Menge zur Verfügung stehenden Naturrohstoff Chitin - sich weiter fortsetzt. Damit wird die Verwendung als Schlichtenmittel neben den technologischen Vorteilen auch ökonomisch attraktiv.

Summary

In presented doctoral work new sizing materials on basis of Chitosan have been developed for the first time, examined on their suitability for fabric production and successfully tested in practical application of textile manufacturing.

An optimal chitosan containing size recipe, which guarantees a process-safe workability and a good weaving behavior, is characterized by the following characteristics:

- Practice oriented liquor concentration, viscosity, surface tension, pH value
- Mixture compatibility with conventional sizing as well as waxes
- Good film formation ability
- Wetting ability, pick-up and adhesive ability adapted to the processed fibers and yarns.

In order to receive such optimal sizing agent, depending upon requirement of the kind of yarn

- the molecular weight of the Chitosan was adapted,
- a mixture with conventional sizes (PVA, STR, PAC, PES) was prepared or
- a copolymer with natural and/or synthetic polymers was selected.

The conventional sizing process was adapted to the new recipes as follows:

- **Size preparation:** Chitosan dissolves with water in acid medium at defined temperature and duration in the boiling process
- **Sizing:** Predetermination of optimal sizing temperature, degree of sizing, squeezing pressure, production speed, drying temperature
- **Weaving:** Humidity during weaving: 70-75% R.H.
- **Desizing:** Enzymes were developed as well as water soluble derivatives
- **Wastewater treatment:** Possibilities are shown for the biological degradation wastewater from de-sizing as well as for the recycling of chitosan either by precipitation/flocculation or by ultra-filtration.

For the examination of the weaving behavior the following parameters were determined:

- **Size film:** Water solubility, strength, amorphous and crystal structure, pendulum hardness
- **Yarn and fiber:** Clinging and abrasion, coefficient of friction, resistance to rubbing, yarn hairiness and roughness and fiber-specific adhesive force.

For the evaluation of the weaving efficiency extensive comparative investigations were done with cotton -, polyester -, polyester/cotton blended staple fiber yarns and different filament yarns at the Quick Size tester (QST), comprising in each case of a single yarn sizing and a weaving simulation. The impairment of filament yarns coated with Chitosan was examined at a compression microscope before and after weaving. The advantages of sizing with chitosan were most evident with cellulose yarns: These showed very good adhesion properties associated with an outstanding weaving behavior.

In order to adapt the working process according to the requirements and possibilities of the new sizing material, the following technological innovations were developed, tested and introduced:

- The permanent application of Chitosan leads to fabrics, which are not washed afterwards and where the Chitosan remains in the fabric as functional finishing. The pre-washing of the yarns was successful tested to remove either natural components of cotton yarn (fat, pectin etc.) or finishing agents of filament yarn, which are used during the yarn preparation.
- After-sizing (secondary sizing in thermal equilibrium condition) with Chitosan or with wax leads to a further improvement of the processing properties of warp yarns.
- The pre-washing in warm water or with addition of Chitosan or wax increases the adhesion and improves thereby the abrasion resistance.
- By introducing minimum application of size, such as the construction of a “core and sleeve” structure of a protective boundary layer on the warp yarn, size consumption is reduced (proved and implemented at the Quick Size tester as well as at the laboratory-sizing machine by variation of production speed and temperature).
- New removal techniques of the sizing agent were tested, e.g. selective de-sizing by washing out Chitosan with pure water and removal of Chitosan and as well as conventional sizing agent using enzymes. As an alternative the fixation of Chitosan on the fabric as a permanent setting was accomplished in laboratory trials.

For the development of water-soluble as well as water resistant Chitosan and for the optimization of it's useful properties Chitosan was chemically and physically modified.

For the evaluation of application techniques of sizing material on the basis of Chitosan

- the effects on the clothing physiology of yarns and fabrics and
- bacteriostatic adhesion/antimicrobial effect were determined.

The conclusions from the laboratory tests of sizing solutions, size films and coated warp yarns were verified in textile industry by practical experiments in the fabric manufacturing, de-sizing and recycling of sizing agents.

The results of the practice attempts fully confirmed

- the economic advantages (weaving efficiency increases by thread breakage minimization, lowering of the process costs and sizing material costs compared to the traditional sizing materials) as well as
- ecological advantages (lowering of the waste water load, easy waste water purification by biological degradation procedures, recycling by precipitation and ultra-filtration

of the use of Chitosan. The comparison of the processing and useful characteristics of warp yarn and fabrics coated with Chitosan and with conventional sizing materials have shown considerable advantages for Chitosan in particular for cellulose fibers. Therefore, Chitosan is suitable for the economical and ecological fabric production

- as a pure sizing agent for extremely small amount of coating,
- as component in mix-size-compositions for low-priced recipes,
- as a replacement for synthetic sizing components for the improvement of the biological degradability as well as
- for the permanent binding of chitosan with the fabrics to achieve bacteriostatic effect and clothing-physiological advantages.

Consequently this work points out the high technological potential of Chitosan as sizing material for an environmental friendly textile production and also for innovative textile products. It is to be expected that the already constantly upcoming price reduction for Chitosan by the world-wide expansion of production from in large quantity available natural raw material chitin further continues. So the use as sizing material will beside the technological advantages also lead to an economically very attractive application.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung	Dimension
a	Haarigkeitsabstand vom Garnkörper	[mm]
A	Querschnittsfläche	[mm ²]
AG	Abrieb	[%]
b	Kettbreite	[cm]
B	Beschlichtungsgrad	[%]
BE	Beschlichtungseinheit	
Bw	Baumwolle	
BWM	Bandwebmaschine	
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf	[mg/l O ₂]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l O ₂]
CMC	Carboxymethylzellulose	
CMS	carboxymethylierte Stärke	
CMCTS	Carboxymethylchitosan	
CTS	Chitosan	
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.	
DSC	Differential Scanning Calorimeter	
d _f	Filmdurchmesser	[μm]
DA	Acetylierungsgrad	[%]
DD	Deacetylierungsgrad	[%]
ΔR	Aufrauung	[Pa/30cm]
D	Geschwindigkeitsgefälle	[1/s]
ε _d	Dynamische Dehnung	[%]
E	Auslenkung des mittleren Scheuerstifts des Scheuergerätes	
EN	Europäische Norm	
FA	Flottenaufnahme	[%]
Fa. A	Firma Lauffenmühle GmbH	
Fa. B	Firma Gebr. Elmer & Zweifel GmbH & Co.	
FMF _H	Filmhöchstzugkraft	[cN]
FMR _H	Höchstzugfestigkeit des Filmes	[N/mm ²]
FMε _H	Höchstzugkraftdehnung des Filmes	[%]
FMF _B	Bruchkraft des Filmes	[N]
FMR _B	Bruchfestigkeit des Filmes	[N/mm ²]
FMε _B	Bruchkraftdehnung des Filmes	[%]
FMM	Mittlerer Modul des Filmes	[N/mm ²]
FSD	Faser-/Schlichte-Dehnung	[Fd/cm]
FSA	Faser-/Schlichte-Arbeit	[%]

Abkürzung	Bezeichnung	Dimension
Fg	Fadenzugkraft	[cN]
FK	Faserspezifische Klebkraft	[cN]
GB	Garnbelegung im Webblatt	[%]
f	Scheuerfrequenz	[1/min]
F _b	Farbstoffe	
G _t	Trockenmasse des unbeschichteten Rohgarns	[g]
GF _H	Höchstzugkraft des Garnes	[N]
GR _H	Garnfestigkeit	[N/mm ²]
G _z	zyklische Kraft des Garnes	[N]
GPC	Gelpermeationschromatographie	
HR	Haarigkeit	
ISO	International Standard Organisation	
ITV	Institut für Textil- und Verfahrenstechnik	
ITCF	Institut für Textilchemie und Chemiefasern	
K	Flottenkonzentration	[%]
K-D	Kraft-Dehnungsverlauf	
K _R	Flottenkonzentration, gemessen mit dem Refraktometer	[%]
K _f	Produktspezifischer Korrekturfaktor	[%]
KM	Kompressionsmikroskop	
l _b	Benetzungslänge	[mm]
MTT	3-(4,5-dimethylthiazole-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide	[%]
MMV	Molmassenverteilung	
M _w	Molmasse	[Da / kDa]
M _{cts}	Molmasse von Chitosan	[Da / kDa]
M _{ctn}	Molmasse von Chitin	[Da / kDa]
Nm	Garnfeinheit (Nummer metrisch)	[km/g]
PAC	Polyacrylat	
PES	Polyester (Polyethylenterephthalat)	
PAM	Mischung von Polyvinylalkohol und Acrylat	
PP	Polypropylen	
PEG	Polyethylenglykol	
PVA	Polyvinylalkohol	
Q	Fördermenge der Schlichteflotte	[ml/min]
QST	Quick Size Tester	
rLF	relative Luftfeuchte	[%]
R.H.	Relative Humidity	[%]
R	Garnrauhigkeit	[Pa/30cm]
ΔR	Aufrauhung	[Pa/30cm]
SME	Websimulationseinheit	
ST1(A/E)	Anzahl der Scheuerzyklen bis zur Bildung einer Aufschiebung oder Ermüdung am ersten Faden; A-Aufschiebung, E-Ermüdung	
ST6(A/E)	Anzahl der Scheuerzyklen bis zur Bildung einer Aufschiebung oder Ermüdung am sechsten Faden; A-Aufschiebung, E-Ermüdung	

Abkürzung	Bezeichnung	Dimension
SEC	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)	
SFD	Schussfadendichte	[Fd/cm]
STR	Stärke-Schlichte	
S _F	Masse der Schlichteflotte	[%]
S _T	Trockenmasse der Schlichte	[%]
SICAM	SIZE CONTROL AND MONITORING SYSTEM	
TOC	Gesamte organische Kohlenstoffe	[mg/l]
TS	Trockensubstanz	[%]
T	Flottentemperatur/Beschlichtungstemperatur	[°C]
TELECOLL	Produktname von Sucker-Müller-Hacoba, D-Mönchengladbach, Deutschland	
tex	Garnfeinheit	[g/km]
T _g	Glasübergangstemperatur des Polymers	[°C]
TK	Trennkraft beim Weben (Klammerneigung)	[cN/Fd]
T _m	Schmelzumwandlungstemperatur (Schmelzpunkt) des Polymers	[°C]
T _z	Zersetzungstemperatur des Polymers	[°C]
v	Garngeschwindigkeit	[m/min]
VE	Vornetzeinheit	
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser	
WL-CTS	wasserlösliches Chitosan	
XRD	X-Ray Diffraction	
Symbole	Bezeichnung	Dimension
α	Reibungswinkel (Umschlingungswinkel im Bogenmaß)	[°]
θ	Kontaktwinkel	[°]
γ_E	Oberflächenenergie	[mN/m]
σ_L	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten	[mN/m]
σ_{sl}	Grenzflächenspannung	[mN/m]
σ_S	Oberflächenspannung von Festkörper	[mN/m]
η	Dynamische Flottenviskosität	[mPa.s]
ρ_s	Dichte der Schlichteflotte	[g/cm ³]
λ	Wellenlänge des Röntgenstrahls	Å
I	Intensität	(Counts/S)
ϵ_z	Zyklische Dehnung	[%]
φ	Verlustwinkel zwischen zyklischen Kraft und Dehnung	[radian]
ω	Kreisfrequenz	[1/min]
α	Reibungskoeffizient	

Inhaltverzeichnis

Vorwort	II
Kurzfassung	VII
Summary	X
Abkürzungen und Formelverzeichnis	XIII
1 Einleitung, Problemstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Problemstellung	1
2 Stand der Technik	8
3 Ziele und Aufgabenstellungen	9
4 Chitosan und seine Derivate	12
4.1 Physikalische, chemische und ökologische Eigenschaften	13
4.1.1 Deacetylierungsgrad / Acetylierungsgrad	14
4.1.2 Durchschnittspolymerisationsgrad, Viskosität, Molmasse und Molmassenverteilung	14
4.1.3 Löslichkeit, Lösungsaktivität und Wasserlöslichkeit	15
4.1.4 Nachweis von Chitosan	16
4.2 Textile Anwendungsmöglichkeiten für Chitosan	16
4.3 Chitosan als Schlichtemittel	17
5 Wichtige Kennwerte und Messmethoden	19
5.1 Kennwerte an Schlichteflotten	19
5.1.1 Flottenkonzentration	19
5.1.2 Oberflächenspannung	19
5.1.3 Rheologie	20
5.1.4 Benetzung der Faser	20
5.2 Kennwerte von Schlichtefilmen	20
5.2.1 Filmbildung	20
5.2.2 Filmfestigkeit und Filmdehnung	21
5.2.3 Filmlöslichkeit	22
5.2.4 Filmhärte	23
5.2.5 Amorphe und kristalline Struktur des Films	23
5.3 Kennwerte an beschlichteten Fasern	24
5.3.1 Faserspezifische Klebkraft, Dehnung und Arbeitsvermögen	24
5.4 Kennwerte an beschlichteten Garnen	25
5.4.1 Beschlichtungsgrad und Flottenaufnahme	25
5.4.2 Kern- und Mantelstruktur des Kettgarns	26
5.4.2 Höchstzugfestigkeit und -dehnung (statisch und dynamisch)	26

5.5	Kennwerte zur Beurteilung des Webverhaltens der Kettgarne	28
5.5.1	Klammerneigung und Abrieb	28
5.5.2	Reibkoeffizient	28
5.5.3	Abrieb	29
5.5.4	Scheuerbeständigkeit	30
5.5.5	Garnhaarigkeit	31
5.5.6	Garnrauhigkeit	31
6	Versuchsanlagen zum Schlichten	32
6.1	Konventionelle Schlichtanlage	32
6.2	Vornetzen und Zusatzbeschlichtung	32
6.3	Einzelfadenbeschlichtung am Quick-Size-Tester	32
7	Versuchsprogramm	35
7.1	Eingesetzte Fasern	35
7.2	Eingesetzte Garne	35
7.3	Eingesetzte Schlichtemittel	36
7.4	Standardisierte Schlichtbedingungen	37
8	Grundlagenuntersuchungen	38
8.1	Analysen zum Kochprozess von Chitosan	38
8.1.1	Anlösung von Chitosan mit verschiedenen Säuren	38
8.1.2	Einfluss von Temperatur und Kochzeit	40
8.1.3	Zusammenfassende Diskussion	40
8.2	Einfluss von Molmasse und Molmassenverteilung	41
8.2.1	Oberflächenspannung	41
8.2.2	Viskositäts-Konzentrations-Kennlinien	41
8.2.3	Faserspezifische Klebkraft	42
8.2.4	Webverhalten	42
8.2.5	Wasserlöslichkeit	45
8.2.6	Zusammenfassende Diskussion	47
8.3	Filmfestigkeit und Filmdehnung	48
8.4	Mischbarkeit von Chitosan mit konventionellen Schlichtemitteln	50
8.4.1	Verträglichkeitstests	50
8.4.2	Optimale Mischungen mit natürlichen und synthetischen Schlichtemittel	51
8.4.3	Einfluss der Wachszugabe zu Chitosan- und Mischschlichteflotten	52
8.4.4	Rheologie von Stärke-Chitosan-Wachsmischungen	54
8.4.5	Zusammenfassende Diskussion	54
8.5	Entwicklung von wasserlöslichem Chitosan	56
8.5.1	Chemische bzw. physikalische Modifizierung	56
8.5.2	Webverhalten mit wasserlöslichen CTS-Schlichtemittel	58
8.5.3	Molekularabbau	60
8.5.4	Zusammenfassende Diskussion	60
8.6	Thermischer Abbau von Chitosan	61

8.7	Entwicklung von optimierten Schlichteparametern für den Chitosaneinsatz	65
8.7.1	Beschlichtungstemperatur	65
8.7.2	Konzentration und Beschlichtungsgrad	65
8.7.3	Einfluss des pH-Wertes auf Viskosität und Oberflächenspannung der Schlichteflotte	66
8.7.4	Einfluss des pH-Wertes der Schlichteflotte auf das Webverhalten	67
8.7.5	Einfluss der Schlichtgeschwindigkeit auf das Webverhalten	67
8.7.6	Einfluss des Vornetzens auf das Webverhalten	69
8.7.7	Einfluss des Chitosananteils im Schlichterezept	71
8.7.8	Einfluss des Nachschlichtens mit einer Chitosan-Wachs-Mischung auf das Webverhalten	72
8.7.9	Vergleich von Chitosan und konventionellen Schlichtemitteln	74
8.7.10	Einfluss der Luftfeuchte beim Weben	76
8.7.11	Dauerhaftigkeit des Klebeverhaltens von Chitosan	76
8.7.12	Mikroskopische Beurteilung der Schlichteverteilung auf dem Garn	77
8.7.13	Benetzungsverhalten von Chitosan	78
8.7.14	Beschlichtung von Filamentgarnen mit Chitosan	78
8.7.15	Zusammenfassende Diskussion	81
8.8	Entschlichtung und Permanentauftrag von Chitosan	82
8.8.1	Auswaschbarkeit mit reinem Wasser	82
8.8.2	Enzymatische Entschlichtung	82
8.8.3	Selektives Auswaschen und permanente Fixierung des Chitosan	83
8.8.4	Zusammenfassende Diskussion	85
8.9	Abwasseranalysen und Recycling	87
8.9.1	Abwasserbelastung und Abwasserreinigung	87
8.9.1.1	Abwasserreinigung durch biologische Abbauprozesse	88
8.9.1.2	Abwasserreinigung und Recycling durch Fällung	90
8.9.1.3	Recycling durch Ultrafiltration	92
8.9.2	Zusammenfassende Diskussion	94
9	Umsetzung der Erkenntnisse in die Praxis	95
9.1	Schlicht- und Webversuche in Industriebetrieben	95
9.1.1	Rezeptearbeitung mit Chitosan	95
9.1.2	Vorversuche mit chitosanhaltigen Schlichterezepten	96
9.1.3	Zusammenfassende Diskussion	98
9.2	Analyse der chitosanhaltigen Gewebe	99
9.2.1	Zugfestigkeit	99
9.2.2	Hydrophilie und Hydrophobie	99
9.2.3	Anfärbbarkeit mit verschiedenen Farbstoffen	100
9.2.4	Pillingverhalten	100
9.2.5	Zusammenfassende Diskussion	101

9.3	Bekleidungsphysiologische Eigenschaften von Geweben bei Einsatz von Chitosan	102
9.3.1	Feuchteaufnahme von CTS-Pulver/Granulat und Filmen	102
9.3.2	Luftdurchlässigkeit und Wärmeleitfähigkeit	104
9.3.3	Elektrischer Durchgangswiderstand und Oberflächenwiderstand	104
9.3.4	Elektrostatisches Verhalten	105
9.3.5	Reibungskoeffizient Garn/Metall	106
9.3.6	Auswirkungen auf die Bekleidungsphysiologie	107
9.3.7	Hautverträglichkeitsprüfung	109
9.3.8	Bakteriostatische/antimikrobielle Wirkung	110
9.3.8	Zusammenfassende Diskussion	112
9.4	Ökonomische und ökologische Bilanz bei Einsatz von Chitosan	113
9.4.1	Ökonomische Bilanzen	113
9.4.1.1	Ökonomische Vorteile beim Einsatz von Chitosan als Mischschlichteanteil mit Stärke	113
9.4.1.2	Vorteile bei der Anwendung von reiner Chitosanlösung mit Bw-Garnen	114
9.4.2	Ökologische Bilanzierung	116
9.4.3	Zusammenfassende Diskussion	116
10	Zusammenfassung	117
11	Literaturverzeichnis	124
12	Anhangsverzeichnis	129
	Anhang 1: Beschreibung des Quick-Size-Testers	129
	Anhang 2: Benetzungsverhalten von Garnen mit Chitosan- und Vergleichsschlichterezepturen	131
	Anhang 3: Ermittlung des Fadenschlusses von Filamentgarnen durch mechanische und optische Analyse mittels Kompressionsmikroskopie	139
	Anhang 4: BSB-Bestimmung im Sapromat	143
	Anhang 5: Bestimmung des CSB	145
	Anhang 6: Bestimmung des TOC	146
	Anhang 7: Aufbau und Prinzip der UF-Anlage	148
	Anhang 8: Bestimmung der bekleidungsphysiologischen Eigenschaften von Gewebe bei Einsatz von Chitosan	150
	Anhang 9: Modifikation von Chitosan zur Wasserlöslichkeit	154
13	Lebenslauf	155

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Das Webereivorwerk – als Garnvorbereitung ein grundlegender Prozess bei der Gewebeherstellung – bestimmt in hohem Maße die Qualität, die Verarbeitungs- sowie Gebrauchseigenschaften der Fertigware. Dem Schlichten der Kettgarne kommt hier eine große Bedeutung zu. Die Qualität des beschlichteten Kettgarns bestimmt in hohem Maße die Wirtschaftlichkeit der Webmaschine. Die Entwicklung neuer Technologien in der Weberei mit dem Ziel der Erhöhung der Produktivität und der Qualitätsverbesserung erfordert daher auch neuartige bzw. optimierte Vorwerkstechniken. So werden für Hochleistungswebmaschinen hocheffiziente synthetische Schlichtemittel benötigt, wie z.B. PVA und Acrylate, die allerdings eine Umweltbelastung in der Abwasseraufbereitung nach sich ziehen können. Die Entwicklung von Hochleistungs-Schlichtemittel auf Basis natürlicher Rohstoffe kann hier Abhilfe schaffen. Die Substitution der synthetischen Polymere durch natürliche Polymere mit vergleichbarer Leistungsfähigkeit würde zahlreiche Folgeprobleme, vor allem im Hinblick auf die Umweltbelastung, von vornherein ausschließen.

Chitosan ist ein solcher natürlicher Rohstoff. Wegen seinen interessanten Eigenschaften und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten wird Chitosan derzeit weltweit viel Aufmerksamkeit geschenkt. Nach Anwendungen im Ernährungs-, Medizin- und Kosmetikbereich ist der Einsatz von Chitosan als Schlichtemittel neu. Die Fähigkeit, Filme auf natürlichen und synthetischen Fasern zu bilden, die hohe Kohäsion bei guter Adhäsion, die leichte biologische Abbaubarkeit und Umweltfreundlichkeit lassen Chitosan zur Schlichtemittelherstellung besonders geeignet erscheinen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit ist deshalb zu klären, ob Chitosan auch den hohen Anforderungen gerecht wird, die für das Weben mit Hochleistungsgarnen auf Hochleistungswebmaschinen gestellt werden. Aus der Entschlichtungsflotte könnte Chitosan durch Ultrafiltration oder Fällung zurückgewonnen werden. Denkbar ist aber auch eine Funktionalisierung der Textiloberflächen mittels Chitosan, d.h. der bewusste Verzicht auf die Entschlichtung für eine dauerhafte Beschichtung der Garne.

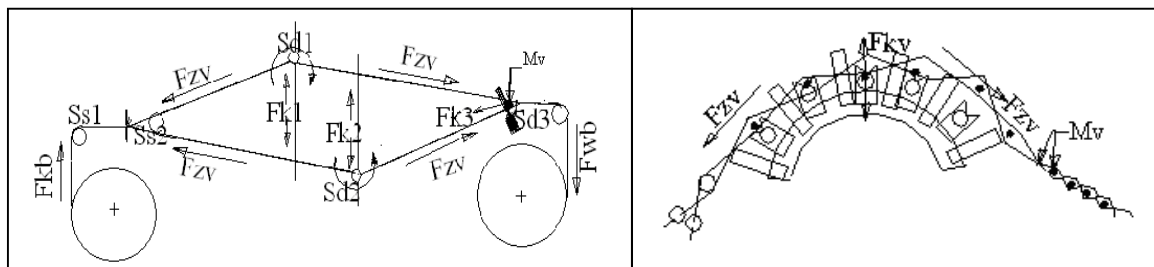
1.2 Problemstellung

Im Prozessverlauf, von der Faser bis zur Fertigware, wird das Garn vielfältig belastet, so dass irreversible Schädigungen drohen. Die konkreten Belastungen in der Produktionskette hängen in erster Linie von der Zahl und Art der Verarbeitungsvorgänge ab. Das Weben zählt dabei zu

den besonders kritischen Prozessen. Die Kettgarne können ohne den Schutz des Schlichtemittels den Belastungen beim Weben nicht stand halten. Die Hauptbelastungen des Garns beim Weben (Abb. 1.1) entstehen durch mechanische Beanspruchung des Kettgarns in Abhängigkeit der Webtechnik aufgrund von

- Reibung zwischen benachbarten Kettfäden sowie zwischen Kettfäden und Reibkörpern der Maschinenbauteile
- statischer und dynamischer Belastung infolge der Dehnung der Kettfäden
- Biegung und Schlagbelastung der Kettfäden beim Fachwechsel.

Durch geringe „Kettfestigkeit“ entsteht Abrieb von Schlichtemittel und Fasern, der zu weiteren Fadenbrüchen führen kann.



a) Einphasenwebmaschine

b) Reihenfachwebmaschine

Mv : Unterschiedliche Biegung der Kettgarne
 Fkb : Konstante Zugkraft des Kettbaums
 Fwb : Konstante Zugkraft des Warenbaums
 Ss : Statische Schlingenzugkraft (Ss_1/Ss_2)
 Fk : Periodische Schlagkraft ($Fk_1/Fk_2/Fk_3$)
 Sd : Dynamische Schlingenzugkraft ($Sd_1/Sd_2/Sd_3$)
 Fkv : Variable Schlagkraft
 Fzv : Variable Zugkraft beim Fachwechsel

**Abb. 1.1: Mechanische Belastung der Kett- und Schussfäden beim Weben:
 Gegenüberstellung von konventioneller Webmaschine
 (Einphasenwebmaschine) (a) Reihenfachwebmaschine (b)**

Dabei bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen Webtechniken: Für Greifer-, Projektil-, Luftdüsen-, Wasserstrahl- oder Reihenfachwebmaschinen werden aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Belastungen jeweils unterschiedliche Kettgarnpräparationen verlangt. Ein neuartiges Schlichtemittel, das den genannten Belastungen optimal standhält, kann sowohl ökonomische als auch ökologische Verbesserungen in der Kettgarnvorbereitung mit sich bringen.

Ein praktikables Schlichtemittel muss prinzipiell folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe Verfügbarkeit für eine reproduzierbare Produktionsqualität
- einfache Handhabung in der Logistik und Aufbereitung
- niedrige Materialkosten
- hohe Flexibilität und Mischbarkeit mit anderen Schlichte- sowie Hilfsmitteln
- homogene Mischung von Schlichtemittel und Lösung
- angepasste Molmasse, Molmassenverteilung, Viskosität und Oberflächenspannung der Schlichteflotte
- gute Affinität der Schlichtelösung zur Faser
- gleichmäßige Filmbildung
- gute Wasserlöslichkeit/Auswaschbarkeit, Abbaubarkeit des Schlichtemittels und Recyclbarkeit
- verbesserte Festigkeit bzw. Oberflächenverfestigung des geschlichteten Garnes
- gute Gleiteigenschaften bzw. geringer Reibwiderstand zu Metall.

Die in der Schlichterei eingesetzten Rohgarne sind über folgende wesentlichen Garnparameter charakterisiert:

- Fasermaterial
- Garnart bzw. Spinnverfahren
- Feinheit
- Drehungsbeiwert (α metrisch)
- Höchstzugkraft und -dehnung sowie die relevanten Schwachstellen,
- Gleichmäßigkeit
- Haarigkeit
- Reibwerte.

Ein im Hinblick auf ein gutes Weben angepasstes Schlichteverfahren zeichnet sich aus durch:

- optimierte Fadenbelegung mit gleichmäßiger Fadenspannung
- schädigungsfreie Fadenführung während des Schlichtvorgangs
- an das Garn bzw. das Webverfahren angepasste Schlichtemittelrezeptur und Auftragsverfahren
- angepasste Koch- und Dosieranlage

- optimierte Schlichteflotte im Hinblick auf Flottenkonzentration, pH-Wert, Flottentemperatur, Viskosität, Oberflächenspannung
- optimierte und konstante Flottenaufnahme durch Regelung wichtiger Prozessgrößen wie Quetschdruck, Fadengeschwindigkeit sowie der Schlichteflotteigenschaften in der Kombination von Vornetzrog (Vorwaschen, Benetzung, Vorschlichten) und Schlichtetrog (Beschlichtung) und optimierte Anzahl der Trogwalzen [5-6]
- gleichmäßige Schlichteverteilung auf dem Garn mit definiertem konstantem Beschlichtungsgrad über die gesamte Partielänge als auch Kettbreite
- ggf. Nachwachsbehandlung mit geeignetem Nachwachsmaterial und angepasster Applikationstechnik
- optimierte Trocknung durch Kombination von Zylinder- und Lufttrocknung für eine gleichmäßige Trocknung und ein homogenes Strukturverhalten des Schlichtemittels; dies erfolgt in der Regel unterschiedlich für Stapel- und für Filamentgarne.

Außerdem ist die Kinetik der Schlichteaufnahme der Garne zu berücksichtigen. Diese wird von folgenden Parametern beeinflusst:

- Auspressen von Luft im Garnkörper
- Hydrodynamik der Schlichtelösung im Kontakt mit dem Faden im Schlichtetrog und im Quetschspalt
- Anhaften der Schlichteflotte an der Garnoberfläche
- Migrationseffekte während der Trocknung
- Grenzflächenspannung des Fadenmaterials.

Der Kreislauf des Schlichtemittels ist in Abb. 1.2 verdeutlicht:

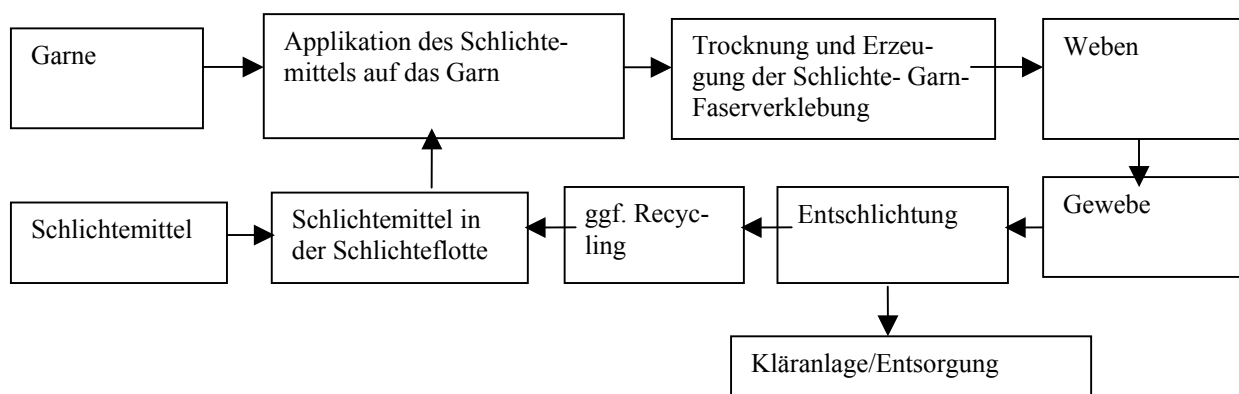


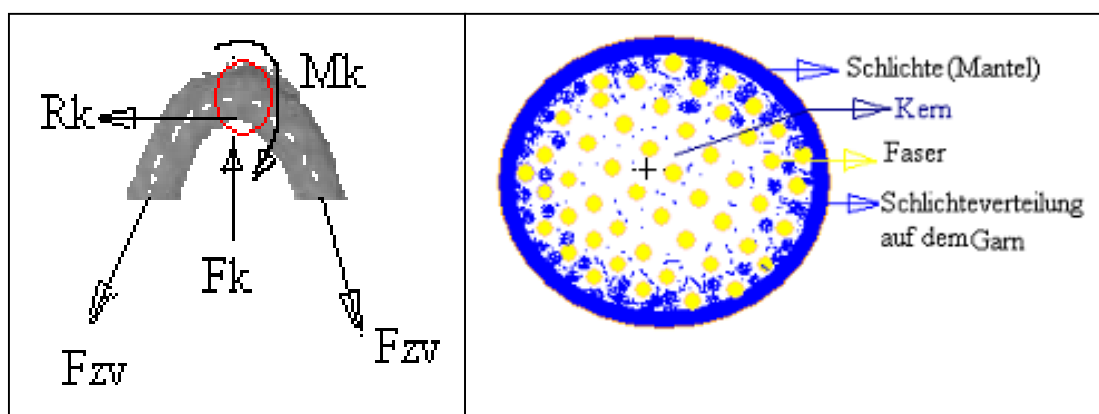
Abb. 1.2: Kreislauf beim konventionellen Schlichten mit der Option des Recycling

Die Unebenheiten an der Garnoberfläche kommen u.a. in der Garnreibung zum Ausdruck, die von Haarigkeit, Drehungsbeiwert, Faserorientierung, Kompaktheit und Struktur des Rohgarnes sowie von der Gleichmäßigkeit der Beschichtung sowie den Gleiteigenschaften des Schlichtefilms beeinflusst wird.

Die Einflüsse der Kontaktflächen bzw. der Grenzflächen der Fasern bei Garn/Garn-Reibung sind sehr komplex, da das Fasermaterial, das Spinnverfahren und die Fadengeometrie sich dabei wechselseitig stark beeinflussen. Zur Verwirklichung einer optimierten Garn-Schlichte-Struktur mit einem neuen Schlichtemittel ist daher eine umfassende Analyse des „Multikomponentensystems“ während des Beschichtungsvorgangs erforderlich. Dazu sind u.a. folgende Fragen zu klären:

- Wie sind die Komponenten einer Schlichtanlage optimal anzuordnen?
- Wie ist die optimale Schlichteverteilung in und auf dem Garn?
- Welche Belastungen wirken auf die Garne beim Schlichten und wie kann man diese evtl. verringern?
- Wie ist das Entschichtungs- und Recyclingverhalten des Schlichtemittels?

Auf der Basis der Antworten auf diese Fragen ist das Beschichtungsverfahren auszuwählen und zu konfigurieren.



a)

b)

Abb. 1.3: a) Maximale mechanische Garnbelastung (R_k =Resultat der Zug-/Schlagkraft, Biegung und Reibung) und b) deren Entlastung durch eine Mantel-Beschichtung

Abb. 1.3a stellt den Volllastpunkt (rot markiert) im Kettfaden während des Fachwechsels durch Biegung mit überlagerter Reibung dar. Zur Entlastung bedarf das Garn in der Neutral-

achse (Kern) einer minimalen und an der Oberfläche (Mantel) einer maximalen Verstärkung, was durch eine optimierte Mantelbeschichtung (Abb. 1.3b) erreicht werden kann. Aus der Topographie, der Geometrie sowie der Verformbarkeit der beschichteten Garne kann eine optimierte Mantelbeschichtung abgeleitet werden; dazu sind folgende Parameter zu ermitteln:

- Rauigkeit der Oberfläche, Garnquerschnitt (optisch)
- Verformbarkeit, z. B. mit Hilfe des Kompressionsmikroskops (optisch und mechanisch)
- Dehnfähigkeit des Schlichtefilms aufgrund der Amorph- und Kristallstruktur des Schlichtefilms (nach X-Ray Diffraction).

Beim beschichteten Garn sind folgende Eigenschaften anzustreben:

- Minimale Rauigkeit und Haarigkeit des beschichteten Garnes durch gleichmäßige Schlichteverteilung: Der Schlichtefilm „glättet“ haarige Garne und gleicht geringe Rauigkeitsunebenheiten aus. Hierdurch wird die Faden-Faden- und Faden-Metall-Reibung reduziert.
- Gleichmäßige Schichtbildung auf der Garnoberfläche: Dies garantiert eine ganzflächige Schutzfunktion.
- Hohe Adhäsion (Klebkraft) zwischen Schlichtefilm und Faser für eine hohe Haftung des Schlichtefilms auf dem Kettgarn.
- Gute Gleiteigenschaften zwischen Garnoberfläche und garnführenden Maschinenteilen: Dies minimiert die Reibkoeffizienten und verbessert die Verarbeitbarkeit und das Webverhalten des Kettgarns.
- Hohe Scheuerbeständigkeit: Dies erhöht die Widerstandsfähigkeit des Kettfadens gegen Abrieb bzw. verringert den Verschleiß.
- Geringe Biegesteifigkeit für ein verbessertes Verarbeitungsverhalten des Garns an den Umlenkstellen.
- Widerstandsfähigkeit gegen zyklische Spannung, Dehnung, Knicken: Dies erhöht die Beständigkeit gegenüber den zyklischen Belastungen beim Weben.
- Minimaler Abrieb, Trennkraft und Staubentwicklung, um ablagerungsbedingte Fadenbrüche beim Weben zu vermeiden.
- Keine chemische Einwirkung auf das Garn, die die Qualität der Fertigware beeinträchtigen könnte: Dies vermeidet Probleme z.B. hinsichtlich der Toxizität der Fertigware und der Abwasserentsorgung.

Darüber hinaus sind folgenden Aspekte der Wirtschaftlichkeit und der Ökologie zu beachten:

- niedriger Grundpreis der Schlichterezeptur
- minimale Umweltbelastung, z.B. im Abwasser bzw. bei der Deponierung oder thermischen Entsorgung des anfallenden Schlammes
- gute Recyclingfähigkeit des Schlichtemittels und des gereinigten Wassers zur Verbesserung der ökonomischen und ökologischen Bilanzen
- keine Toxizität.

Die komplexen Beziehungen zwischen Schlichtemittel, Kettgarn und Schlichtprozess führen oft zwangsläufig zu Problemen bei der Kettgarnvorbereitung im Webereivorwerk. Bei der Anwendung von Chitosan als Schlichtemittel sind darüber hinaus folgende spezifische Kriterien zu beachten:

- Die Flottenaufnahme (FA) von Garnen hängt von den rheologischen Eigenschaften der Schlichteflotte sowie von Quetschdruck und Kettgeschwindigkeit ab. Zu dynamischen rheologischen Kennwerten von Chitosanrezepturen liegen noch keine verlässlichen Daten vor.
- Die FA ist abhängig von Garnstruktur und Fasermaterial und beträgt z.B. bei Bw-Garnen ca. 120%, bei PES-Stapelfasergarnen ca. 100% und bei Filamentgarnen 30 bis 60% [5].
- Durch die unmittelbar aufeinander folgende Kombination von Vornetzrog (Vorwäsche) und Schlichtetrog (Beschlichtung) ist die Flottenaufnahme von Vornetzflotte bzw. Schlichteflotte nur mit großem Aufwand zu ermitteln.
- In der Textilindustrie ist es schwierig, mit abgesenktem pH-Wert zu arbeiten, da dies eine Korrosion der Bauteile sowie Schädigung der Fasermaterialien nach sich ziehen kann; andererseits muss Chitosan auf Grund der Löslichkeit bei abgesenktem pH-Wert verarbeitet werden, d.h. die Beschlichtung mit Chitosan erfolgt vorzugsweise im saurem Medium, auf das einige Fasern empfindlich reagieren.
- Der bislang noch hohe Preis für Chitosan kann die Kosten des Webereivorwerks erhöhen.

2 Stand der Technik

Im Jahr 1811 beschreibt Henri Braconnot zum ersten Mal die chemische Struktur des Chitin und 1859 diskutiert Prof. C. Rouget dessen Deacetylierung [7]. In Japan erfolgt eine industrielle Verwertung erstmals im Jahre 1970 [7]. Inzwischen sind mehr als 10.000 Patente zu Chitosan angemeldet worden [7]. Die Anwendungsmöglichkeiten von Chitosan liegen bisher vornehmlich in den Bereichen Ernährung, Medizin und Kosmetik.

In der Textilindustrie werden bislang nur ca. 3 % der Chitosan-Weltproduktion eingesetzt. Der Einsatz von Chitosan für verschiedene textile Zwecke ist jedoch bereits in größerem Umfang untersucht [53 - 55]. Noch neu und bisher weltweit unbekannt ist die Anwendung von Chitosan als Schlichtemittel im Webereivorwerk. Herkömmliche Schlichtemittel basieren auf Stärke, CMS, CMC, PVA, PES und Acrylaten. Für diese Schlichten bestehen zum Teil auch Recyclingverfahren zur Rückgewinnung der Schlichte sowie des Prozesswassers aus der Entschlichtungsflotte [8 - 11].

Neben den konventionellen Beschlichtungsverfahren, über die zahlreiche Patente vorliegen, wurden in der nahen Vergangenheit folgende neue Beschlichtungstechniken entwickelt:

- Optimierung des Webverhaltens durch Sicherstellung eines konstanten Beschlichtungsgrades (FA) auf der Schlichtmaschine durch Regelung unter Berücksichtigung der Parameter Quetschdruck, Prozessgeschwindigkeit und Schlichteflotteneigenschaften, z.B. mittels des Telecoll-SICAM-Systems der Fa. Sucker, das am ITV Denkendorf entwickelt wurde [12].
- Ermittlung der Wasseraufnahme durch Erfassung der Mikrowellen-Absorption (Fa. Pleva GmbH) [13].
- Intensivierung des Schlichteauftrags durch Besprühen von Kettgarnen unter Einsatz elektrostatischer Aufladung [14].
- Einzelfadenbeschlichtung mittels Kanalverfahren im Labormaßstab (Quick-Size-Tester) [15].
- Das sog. Chimgel-Sizing [16] und andere neue Tangentialauftragssysteme [17] werden in aktuellen Forschungsprojekten des ITV Denkendorf entwickelt und optimiert.

3 Ziele und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll die Entwicklung und Anwendung von Schlichtemitteln auf der Basis von Chitosan vorantreiben. Dazu sollen Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung der Schlichtemittel sowie die Umsetzung im Rahmen von Praxisanwendungen in Textilbetrieben durchgeführt werden. Außerdem werden das Recycling des ausgewaschenen Schlichtemittels und des Abwassers geprüft und Ökobilanzen erstellt.

Darüber hinaus werden folgende Anwendungsmöglichkeiten für Chitosan diskutiert:

- Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten im Textilbereich unter dem Aspekt der Funktionalisierung
- Entwicklung neuer wasserlöslicher Produkte auf Basis von Chitosan
- Steigerung der Produktivität durch Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit
- Erhöhung des Nutzeffekts von Weberei und Färberei
- Reduktion von Schlichtemittelverbrauch und Abwasserbelastung
- Verbesserung der Qualität der Fertigware.

Inbesondere werden auch Möglichkeiten zur Verbesserung der Kettgarnqualität durch eine neuartige Chitosan-Mantelbeschichtung erprobt.

Ziele und Aufgabenstellung der Arbeit sind im folgenden Schema dargestellt:

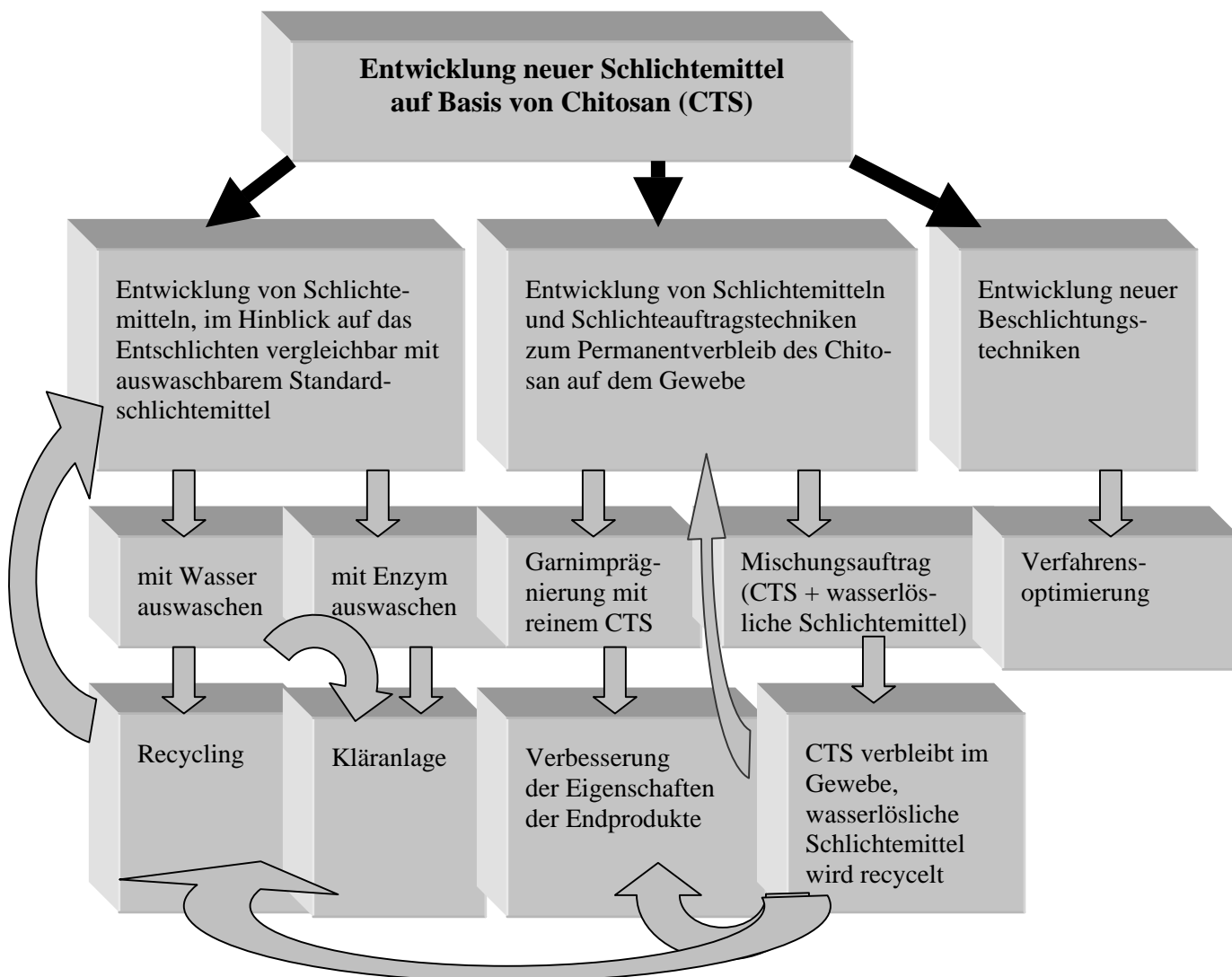


Abb. 3.1: Ziele und Arbeitsschritte: Entwicklung neuer Schlichtemittel auf Basis von Chitosan und Anwendungsversuche unter technologischen und ökologischen Gesichtspunkten

Die Ziele der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Einsatz von Schlichtemitteln auf der Basis von Chitosan zur Anwendung im Webereivorkwerk für Garne aus natürlichen und synthetischen Fasern
- Erprobung temporärer sowie permanenter Beschichtung, (d.h. das Chitosan verbleibt im Gewebe)
- Einsatz einer neuen Schlichtetechnologie unter ökonomischen sowie ökologischen Zielsetzungen unter Ausnutzung der hohen Klebkraft von Chitosan

- Optimierung der Schlichtverfahren und Schlichteparameter für vielseitige Einsatzmöglichkeiten von Chitosan
- Reduzierung der Abwasserbelastung durch biologischen Abbau oder Recycling durch Ultrafiltration oder Fällung
- Erstellung von Ökobilanzen.
- Entwicklung von textilen Produkten, bei denen das Chitosan-Schlichtemittel permanent auf dem Gewebe verbleiben kann: Ausnutzung des chitosantypischen Wirkungsspektrums (bakteriostatisch/antibakteriell, fungizid, wundheilend, dosierte Wirkstoffabgabe, Feuchtigkeit bindend usw.) [1 - 4].

Dazu wird folgender Lösungsweg eingeschlagen:

- Entwicklung und Erprobung neuer Schlichtemittel auf Basis von Chitosan
- Entwicklung neuer Beschlichtungstechniken bzw. Verbesserung der existierenden Prozesse
- Entwicklung und Erprobung von Recyclingtechniken
- Labor- und Praxisversuche.

Im Einzelnen sind folgende Aufgabenstellungen zu bearbeiten:

- Festlegung von Kennwerten und deren Messmethoden in der Schlichterei
- Charakterisierung der Eigenschaften des Chitosan, seiner Derivate und der wasserlöslichen Chitosan-Derivatisierung
- Charakterisierung von Prozessen und deren Parametern
- Modifizierung von Chitosan
- Rezeptentwicklung (reines oder modifiziertes CTS, Mischung mit konventionellen Schlichtemitteln, unterschiedlichen Chitosancompounds oder Extrusionsprodukten)
- Vorwaschversuche zur Verbesserung der Benetzung sowie der Schlichtemittelfixierung auf dem Garn
- Entwicklung von Enzymen für den Auswaschprozess
- Überprüfung der neu entwickelten Produkte in Praxisversuchen
- Erstellung von Ökobilanzen.

4 Chitosan und seine Derivate

Zellulose, Chitin und Chitosan sind einander ähnliche lineare, hochmolekulare, natürliche Polymere. Chitin findet sich in Organismen, z.B. Krustentieren und Insekten sowie in Zellmembranen von Pilzen und Algen. Chitosan ist die N-deacetylierte Ableitung des Chitins, wobei diese N-Deacetylierung nie komplett ist (Deacetylierungsgrad $DD < 100\%$). Hauptsächlich wird Chitosan entsprechend dem Schema Abb. 4.1 aus den Schalen von Krebsen und Krabben gewonnen.

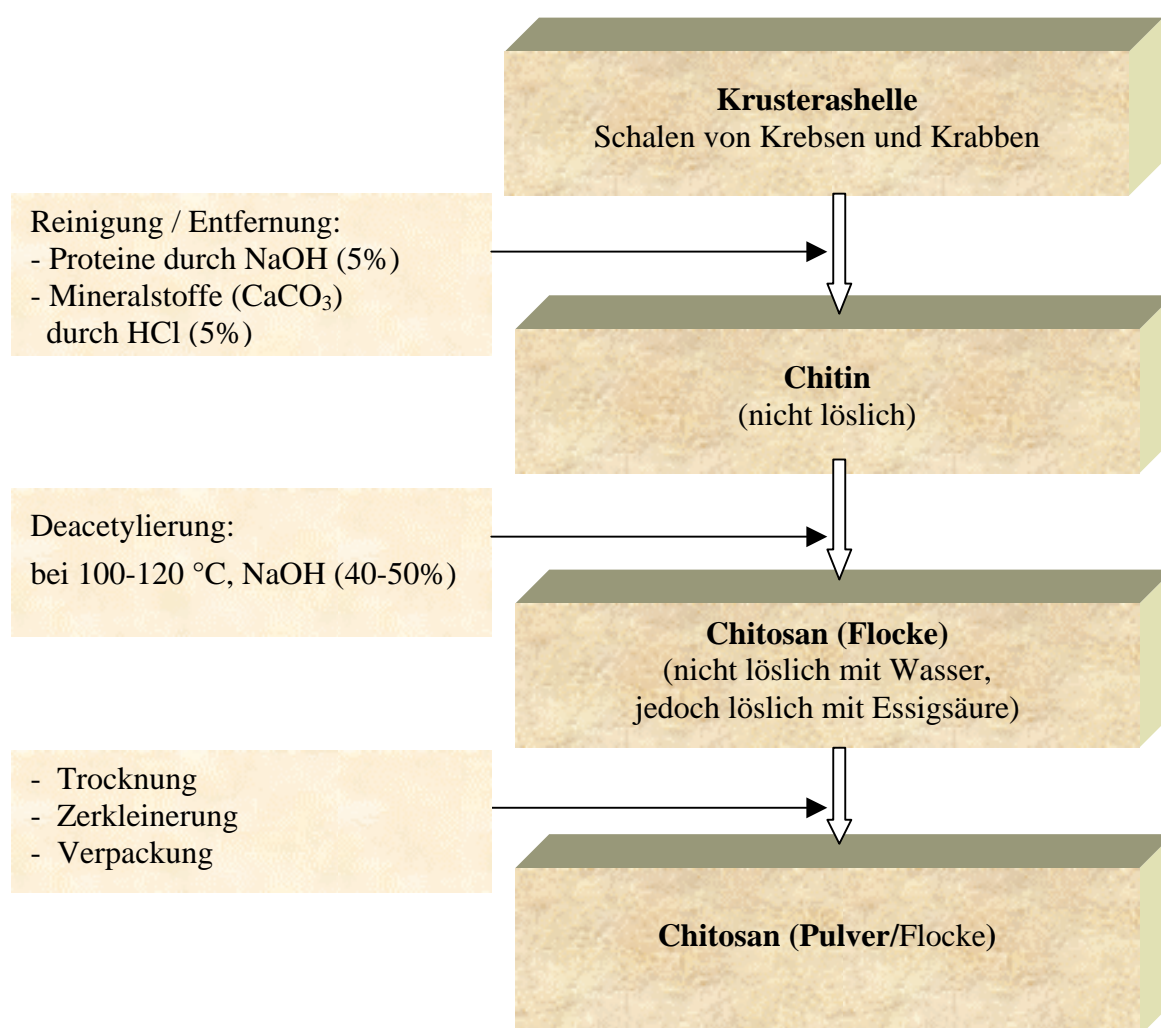


Abb. 4.1: Schematischer Ablauf der Chitosanherstellung

Als Nebenprodukt der Fischereiindustrie (Reste von Schalentieren) gilt Chitosan als nachwachsender Rohstoff. Es ist das zweithäufigste natürliche Polymer nach der Zellulose. Das natürliche Vorkommen beträgt mehr als 1000 t pro Jahr, davon entfal-

len ca. 70 % auf die Schalen von Meerestieren [1]. Wegen der Modifikationsmöglichkeit der $-OH$ und $-NH_2$ -Gruppen [19] ist Chitosan vielfältig verwendbar. Aufgrund der umweltfreundlichen Acetylgruppe des 6,89%-igen N_2 -Gehaltes ist der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) beim Abbau von Chitin/Chitosan geringer als bei anderen Polysacchariden.

4.1 Physikalische, chemische und ökologische Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften: Chitosan ist ein weißes bzw. hellrotes festes Pulver/Granulat, nicht löslich in Wasser, jedoch löslich in saurem Medium. Es besteht aus alkalihaltigen Polysacchariden mit niedriger bis hoher Viskosität in wässriger Flotte, die einen klaren Film bilden.

Chemische Eigenschaften: Im Gegensatz zu Zellulose, das ein Homopolymer darstellt, handelt es sich bei Chitosan um eine Heteropolymere-Verbindung, die in hohem Grad kristalline, lange, flexible Ketten bildet. In niedrigen pH-Lösungen ergibt sich eine positive Aufladung. Die OH - und NH_2 -Reaktivgruppen sind verantwortlich für die Eigenschaftsänderungen in verschiedenen Reaktionen.

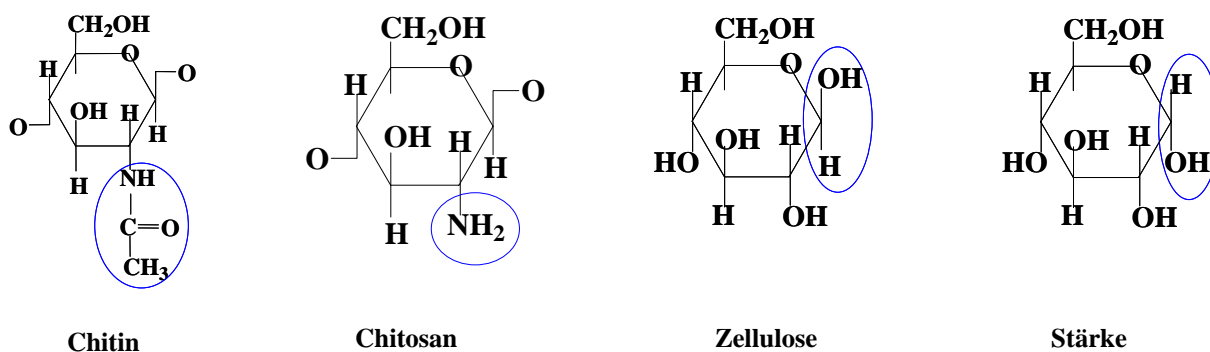


Abb. 4.2: Chemische Struktur von Chitin, Chitosan, Zellulose und Stärke

Chemisch gesehen unterscheiden sich die in Abb. 4.2 verglichenen Polymere durch die funktionellen Gruppen am C-2 Atom. Während die Glucose-Monomere der Cellulose (□lineare Kette) und Stärke (□verzweigte Kette) dort nur eine Hydroxy-Gruppe besitzen, enthält das Chitin eine Acetamino-Gruppe. Chitosan unterscheidet sich vom Chitin durch das Vorhandensein freier Aminogruppen. Liegt überwiegend N-Acetyl-D-Glucosamin vor, spricht man von Chitin im engeren Sinne, bei Überwiegen der deacetylierten Form (D-Glucosamin) von Chitosan. Die Eigenschaften des Chitosan hängen somit vom natürlichen Ursprung des Chitinmaterials, dem Grad der N-

Deacetylierung (DD) und der N-Acetylierung (DA), der Molmasse und dem Lösungsmittel ab.

Die Amino- oder N-Acetylamino-Gruppe ist partiell geladen, was dem Gesamtmolekül Eigenschaften eines schwachen Ionenaustauschers verleiht. Somit ist Chitosan ein stark positiv geladenes Polykation bzw. als schwach basisches Polymer einzustufen.

Chitosan besitzt eine Affinität zu anionischen Farbstoffen (F_b): $CTS^{(+)} F_b^{-}$, jedoch nicht zu basischen Farbstoffen. Chitosan bildet eine Matrix mit negativ geladenen Polymeren [18].

Ökologische Eigenschaften: Chitosan weist keine Toxizität auf und es ist vollständig biologisch abbaubar.

4.1.1 Deacetylierungsgrad / Acetylierungsgrad

Der **Deacetylierungsgrad** (DD) ist der prozentuale Grad der Umwandlung des Chitosan aus Chitin, der von der NaOH-Konzentration sowie der Reaktionstemperatur und -zeit der Deacetylation abhängig ist [19]. Der **Acetylierungsgrad** (DA) ist der Kehrwert des Deacetylierungsgrads (DD). Die N-Acylation mit essigsäuren Anhydriden lagert Amidogruppen am Chitosan an. Essigsäures Anhydrid lässt vollständig acetylierte Chitine entstehen. Der Acetylierungsgrad beschreibt das Verhältnis der $-NHCOCH_3$ Gruppe in ganzzahligen Einheiten.

Die Beziehung zwischen Chitin und Chitosan basiert auf dem definierten Umwandlungsgrad der N-Deacetylation. Chitosan ist charakterisiert durch den N-Acetylationsgrad oder N-Deacetylationsgrad ($DD=100-DA$). N-Acetylation (DA) beeinflusst die physikalischen Eigenschaften, z.B. Molmasse, Viskosität, Löslichkeit usw. Der N-Deacetylationsgrad lässt sich durch IR Spektroskopie bestimmen.

4.1.2 Durchschnittspolymerisationsgrad, Viskosität, Molmasse und Molmassenverteilung

Die Molmasse von Chitosan hängt vom Herstellungsprozess und vom Ursprung des Chitins ab. Natürliches Chitin hat eine mittlere Molmasse von $1-2 \times 10^6$ Dalton und damit einen Polymerisationsgrad (Kettenlänge) von 6.000 – 12.000 Monosaccharid-

Einheiten. Bei der Umwandlung (Deacetylierung) erfolgt teilweise eine Spaltung der Ketten [20], aber auch eine Verminderung der Molmasse (M_w) für die Heteroeinheiten (Chitin und Chitosan).

Wenn die Anzahl der Monomere Chitosan = x und Chitin = y und die Molmasse von Chitosan M_{cts} und Molmasse von Chitin M_{ctn} sind, so gilt

$$DP = x + y, \quad M_n = \frac{x \cdot M_{cts} + y \cdot M_{ctn}}{x + y}, \quad M_w = \frac{w_{cts} \cdot M_{cts} + w_{ctn} \cdot M_{ctn}}{w_{cts} + w_{ctn}}$$

mit

DP = Durchschnittspolymerisationsgrad

w_{cts} und w_{ctn} = Massenanteile in Polymeren

M_n = Mittelwertzahl mit Osmetric.

Das Molekulargewicht M_w von Chitin und Chitosan wird durch Lichtstreuung (SEC; Direktmethode) und die Molmassenverteilung von Chitosan mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bzw. Gelfiltrations-Chromatographie (GFC) festgestellt.

Die Viskosimetrie ist eine einfache und schnelle Methode zur Ermittlung des mittleren Molekulargewichtes. Die Ermittlung des Molekulargewichts ist mit der Markierung-Houwink Gleichung möglich. Die Grenzviskosität η wird wie folgt ausgedrückt:

$$[\eta] = kM_v^a$$

mit

k : empirisch ermittelte Materialkonstante

M_v : viskositätsbezogene mittlere Molmasse

wobei a eine Konstante darstellt (hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Makromolekül), die von der Deacetylierung (DD), der Acetylierung (DA), dem pH-Wert und der ionischen Kraft abhängt.

Mit der Methode der Viskositätsmessung lässt sich die Molmasse annähernd bestimmen.

Chitosan wird in der Literatur und im Handel in eine niedrige (<100 mPa·s), mittlere (>100-500 mPa·s) und hohe Viskosität (>500 mPa·s) eingruppiert.

4.1.3 Löslichkeit, Lösungsaktivität und Wasserlöslichkeit

CTS ist nicht ohne Zusätze in Wasser löslich. Wegen der Protonierung der freien Aminogruppe von Chitosan ist eine saure Kultur [20] erforderlich. Daher ist Chitosan löslich in organischer - z.B. Essig-, Ameisen-, Lactat-, Zitronensäure usw. - und anorganischer Säure - z.B. HCl, HBr, HI, HNO₃ und HClO₄. Nicht löslich ist CTS mit Schwefel- und Phosphorsäure. Die Lösungsstabilität ist niedrig: Wenn der pH-Wert mehr als 7 beträgt, dann fällt Chitosan aus.

Die Eigenschaften von Chitosanlösungen werden von der Konzentration, dem pH-Wert, der Ladungsdichte der Lösung, der verwendeten Säure sowie Temperatureffekten beeinflusst.

Fast alle Eigenschaften sind pH-Wert abhängig. CTS hat kationischen Charakter. In Lösung mit organischer Säure bilden sich -NH₃⁺-Polykationen, die mit dem Säurerest ein lösliches Addukt bilden. Zur besseren Wasserlöslichkeit muss Chitosan weiter modifiziert werden, z.B. durch Veresterung.

4.1.4 Nachweis von Chitosan

Die -NH₂ Gruppe im CTS-Molekül dient als Basis für den Nachweis von Chitosan. Es gibt verschiedene Methoden zur Ermittlung des Anwesenheitsgrades der -NH₂ Gruppe im Chitosan, z.B. FTIR-Spektroskopie, UV-Spektralphotometrie, Titration oder der Nachweis mit Ninhydrin als Farbstoffreaktion [21].

Der Farbnachweis ist ein in der Textilbranche häufig eingesetztes Verfahren. Für Chitosan ist der Nachweis auf Textilflächen möglich durch

1. Ninhydrin-Test: Ninhydrin reagiert mit der freien Aminogruppe von CTS und entwickelt eine violette Farbe; mit steigender Anzahl der -NH₂ Gruppen im Chitosan intensiviert sich der violette Farbton [22].
2. anionische Farbstoffe (F_b): CTS⁽⁺⁾ (-)F_b bildet eine kovalente Bindung zwischen anionischem Farbstoff, Chitosan und Zellulose und zeigt eine gute Farbtiefe auf dem Gewebe [18].

4.2 Textile Anwendungsmöglichkeiten für Chitosan

Neben dem Einsatz als Schlichtemittel werden für Chitosan (CTS) im Textilbereich folgende Anwendungsmöglichkeiten gesehen:

- Herstellung von CTS-Fasern, Misch-Fasern mit Chitosan sowie Mischgarnen durch Mischung von Chitosanfasern mit Fasern aus natürlichen und/oder synthetischen Polymeren zur Nutzung der Biofunktionen [23-25].
- Behandlung mit Chitosan zur Verbesserung der Anfärbbarkeit natürlicher Garne (Bw, Wo, SE, Flachs, Viskose, modifizierte Zellulosegarne) oder Gewebe mit Direkt-, Reaktiv-, Sauer-, Schwefel- und Naphtholfarbstoff [26-27].
- Nutzung der extrem hohen Affinität zu vielen anionischen Biomaterialien und der bakterio-statischen bzw. antibakteriellen sowie fungistatischen Wirkung des Chitosan: medizinische Anwendung als Wundheilmittel, z.B. für Bandagen, medizinische Membranen, künstliche Haut [28].
- Einsatz von Chitosan zur Ausfällung (Sedimentbildung) von Farbrückständen und Schwer-metallverbindungen in Abwässern [29].

Beim Einsatz von Chitosan in der Textilindustrie sind vielfältige Nutzeffekte denkbar, die im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden:

- Die Modifikationsmöglichkeiten von Chitosan ermöglichen Modifizierungen vom textilen Rohstoff bis zum Endprodukt, wie z.B. die N-Modifikation von Garnen oder Geweben mit CTS [30].
- Ersatz synthetischer Schlichtemittel durch Chitosan.
- Verbleibt CTS auf dem Gewebe, können dem Endprodukt neue funktionelle Eigenschaften verliehen werden (z.B. antibakteriell, fungizid, wundheilend, feuchtigkeitsbindend, dosierte Wirkstoffabgabe) [1].
- Wenn CTS aus funktionellen Gründen permanent auf dem Gewebe verbleibt, kann die Entschlichtung entfallen; daraus ergeben sich große ökonomische und ökologische Vorteile.

4.3 Chitosan als Schlichtemittel

Um als Schlichtemittel eingesetzt zu werden, müssen Chitosan und seine Derivate folgende Anforderung erfüllen:

- Gute Mischbarkeit mit konventionellen, preiswerten Schlichtemitteln und Hilfsmitteln aus ökonomischen Gründen.
- Verarbeitbare Viskosität der Schlichteflotte im Foulardverfahren bis max. 200 mPa·s, um Fadenbrüche bei der Beschlichtung zu vermeiden.

- Homogene Lösung bzw. definierte Molmassenverteilung zur gleichmäßigen Schlichteverteilung und um Agglomerate zu vermeiden.
- Wegen der Verbesserung der Löslichkeit, Viskosität, Filmbildung und des Reinheitsgrades von Chitosan sollte der Deacetylierungsgrad (DD) höher als 80 % sein
- Gute Benetzungsfähigkeit der Garne durch optimale Oberflächenspannung zur Verbesserung der Adhäsionsfestigkeit für ein gutes Webverhalten.
- Gute Filmbildungsfähigkeit auf der Garnoberfläche durch die Adhäsions- sowie Kohäsionskraft für höheren Scheuerwiderstand.
- Mittlere bis hohe Dehnfähigkeit des Schlichtefilms > 5% (garntypabhängig), um die dynamischen Zug- und Biegewechselbeanspruchungen im Webfach ohne Bruch zu überstehen.
- Hohe Festigkeit und Dehnfähigkeit der beschlichteten Garne zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und des Webverhaltens.
- Hohe faserspezifische Klebkraft zwischen Garn und Schlichtemittel durch hohe Adhäsions- sowie Kohäsionskräfte.
- Aschegehalt (d.h. Rückstand nach der Verbrennung: Reststoffe plus Mineralstoffe) sollte < 2 % sein, um durch die hohe Reinheit zur Verbesserung der Klebkraft zur Faser sowie zur gleichmäßigen Schlichtemittelverteilung beizutragen.
- Gute Entschlichtbarkeit (durch Auswaschen mit Wasser oder enzymatisch) für einfache Prozesse der Entschlichtung mit hoher ökologischer, ökonomischer sowie qualitativer Effizienz.
- Recyclingfähigkeit in Verbindung mit einer guten biologischen Abbaubarkeit.
- Keine Toxizität, um Probleme im Abwasser zu vermeiden.

Soll Chitosan zur Permanentausrüstung von Garnen und Geweben eingesetzt werden, sind biophysiological Kennwerte wie

- bakteriostatische/antibakterielle und fungistatische Wirkung,
- Hautverträglichkeit,
- Feuchteaufnahme und
- elektrostatisches Verhalten

der permanentausgerüsteten Gewebe zu überprüfen.

5 Wichtige Kennwerte und Messmethoden

5.1 Kennwerte von Schlichteflotten

5.1.1 Flottenkonzentration

Der Beschlichtungsgrad B (%) lässt sich als Produkt aus Flottenkonzentration K (%) und Flottenaufnahme FA (%) beschreiben:

$$B = \frac{FA \cdot K}{100}$$

Die Flottenkonzentration K (%) wurde in dieser Arbeit über die Trockensubstanz ermittelt. Definitionsgemäß kann die Flottenkonzentration aus dem Verhältnis der Trockenmasse S_T der Schlichte und der Masse S_F der Schlichteflotte bestimmt werden:

$$K = \frac{S_T}{S_F} \cdot 100$$

mit

S_T = Trockenmasse der Schlichte

S_F = Masse der Schlichteflotte.

5.1.2 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Schlichteflotte ist ein Maß für die Benetzungsfreudigkeit des Kettgarns und wird bestimmt aus der Messung des Kräftegleichgewichts der Wechselwirkungen zwischen den drei Phasen fester Substanz (S), Flüssigkeit (L) und gasförmiger Phase (V) (Abb. 5.1a und 5.1b).

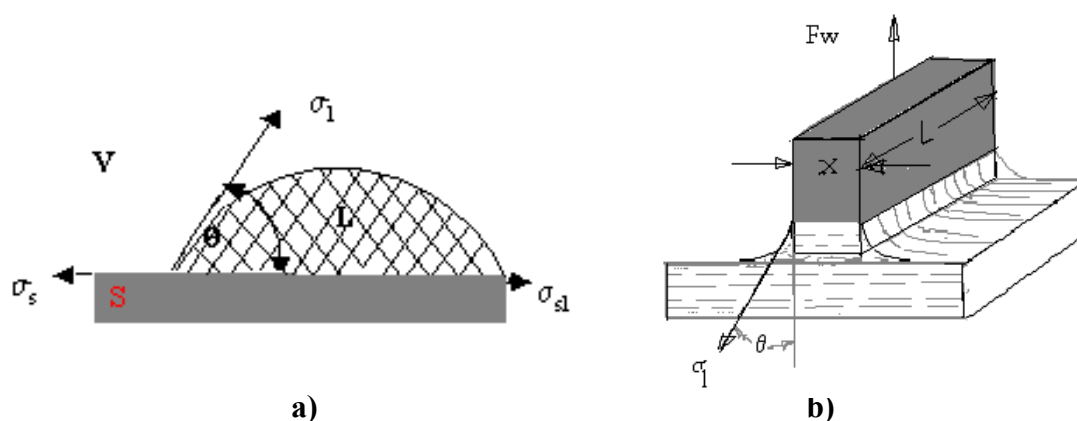


Abb. 5.1. Zusammenhang zwischen Benetzung (θ), Oberflächenspannung der Flüssigkeit (σ_1), Festkörperoberflächenspannung (σ_s) und Grenzflächenspannung (σ_{sl})

Abb. 5.1a: Sessile-Drop-Methode mit Hilfe der Young'schen-Gleichung [31]

Abb. 5.1b: Wilhelmy-Plattenmethode mit Hilfe der Wilhelmy-Gleichung [32]

Am ITV Denkendorf wird die Prüfung am Krüss Potential Tensiometer K14 nach der Plattenmethode durchgeführt (vgl. Anhang 2).

5.1.3 Rheologie

Die rheologische Eigenschaften von Schlichteflotten, die für die Flottenaufnahme maßgebend sind, werden durch Viskositäts/Konzentrations-Kennlinien charakterisiert, die die Abhängigkeit der Viskosität von der Flottenkonzentration beschreiben. Die Viskosität η [mPa·s] errechnet sich wie folgt:

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

mit

τ = Schubspannung

D = Geschwindigkeitsgefälle [1/s].

Die Viskositätswerte wurden in einem Rotationsviskosimeter mit coaxialen Zylindern (Typ: Rotovisko RV20, Firma Haake) bei Anwendungstemperaturen von jeweils 20° C und 85° C gemessen. Am ITV Denkendorf wird die Viskositätsmessung standardmäßig bei einem Schergefälle von D = 500 1/s durchgeführt.

5.1.4 Benetzung der Faser

Die Schlichteflotte muss eine gute Affinität haben, damit die Schlichteflotte in das Garn eindringen kann. Der Zusammenhang zwischen dem Benetzungsvermögen der Faser bzw. des Garnes (i.a. wird das Garn geprüft) und der Oberflächenspannung der Schlichteflotte ergibt die Affinität zur Faser. Daraus kann geschlossen werden, wie rasch bzw. wie intensiv ein Garn das Schlichtemittel aufnimmt. Die Untersuchungen wurden mittels Tensiometer K14 (Fa. Krüss) durchgeführt (vgl. Anhang 2). Dabei wird das Eintauchen eines Fadens in die Schlichteflotte und das Ausziehen mittels einer hochsensiblen Kraftmessdose wegabhängig erfasst.

5.2 Kennwerte von Schlichtefilmen

5.2.1 Filmbildung

Die Herstellung von Schlichtefilmen erfolgte in Aluminium-Bechern sowie auf teflonbeschichteten Glasplatten in folgenden Schritten:

- (1) Anlösen (von reinem CTS) bzw. Kochen der Schlichte
- (2) Trockensubstanzbestimmung
- (3) Ausgießen der Flotte in die Formen
- (4) Trocknen im definierten Klima.

Im Einzelnen wurden folgende Schritte durchgeführt:

1a) Anlösen von reinem Chitosan: Chitosan wurde in 1%iger Essigsäure unter ständigem Rühren über 2 - 3 Stunden bei Raumtemperatur gelöst und der Trockensubstanzgehalt ermittelt.

1b) Kochvorgang im Schlichtekochstand: Der Kochvorgang erfolgte in der Kochapparatur unter Rühren ca. 10 min bei Raumtemperatur; danach wurde die Lösung mit Dampf auf 90 °C bei 1,3 bar erhitzt und 20 min unter Rühren gekocht.

(2) Die Konzentration der Schlichteflotte wurde nach dem Ablassen mittels Refraktometer sowie mittels Trockensubstanzbestimmung erfasst.

(3) Das für die gewünschte Filmdicke erforderliche Flottenvolumen wurde auf Basis der Trockensubstanz berechnet und in die Formen eingegossen.

(4) Trocknen im definierten Klima

Die anschließende Klimatisierung/Trocknung der Filme erfolgte im Klimaschrank/Trockenschrank:

- 48 Stunden trocknen bei $T = 22 \text{ °C} / 65 \text{ \% rLF}$ im Klimaschrank
- 24 Stunden trocknen bei $T = 24 \text{ °C} / 45 \text{ \% rLF}$ im Klimaschrank
- 1 Stunde trocknen bei $T = 90 \text{ °C}$
- anschließend wurden alle Proben 24 Stunden im Normklima klimatisiert.

5.2.2 Filmfestigkeit und Filmdehnung

Die Filmfestigkeit und Filmdehnung werden mit einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick, Typ 1455, geprüft. Die Mittelwerte der Filmhöchstzugkraft FMF_H [cN] und der Höchstzugkraftdehnung (Filmdehnung) $FM\epsilon_H$ [%] wurden ermittelt.

Aus diesen Basisgrößen sind weitere mechanische Kenngrößen abzuleiten, aus denen Aussagen zur Wechselwirkung mit den Kettgarnen beim Weben getroffen werden können [5]:

- Filmfestigkeit FMR_H [N/mm²] als Verhältnis von Höchstzugkraft FMF_H [N] und Querschnittsfläche A [mm²]:

$$FMR_H = \frac{FMF_H}{A}$$

- Mittlerer Modul FMM (N/mm²) des Schlichtefilms als Verhältnis der Filmfestigkeit FMR_H [N/mm²] zur Höchstzugkraftdehnung $FM\varepsilon_H$ [%]:

$$FMM = 100 \cdot \frac{FMR_H}{FM\varepsilon_H}$$

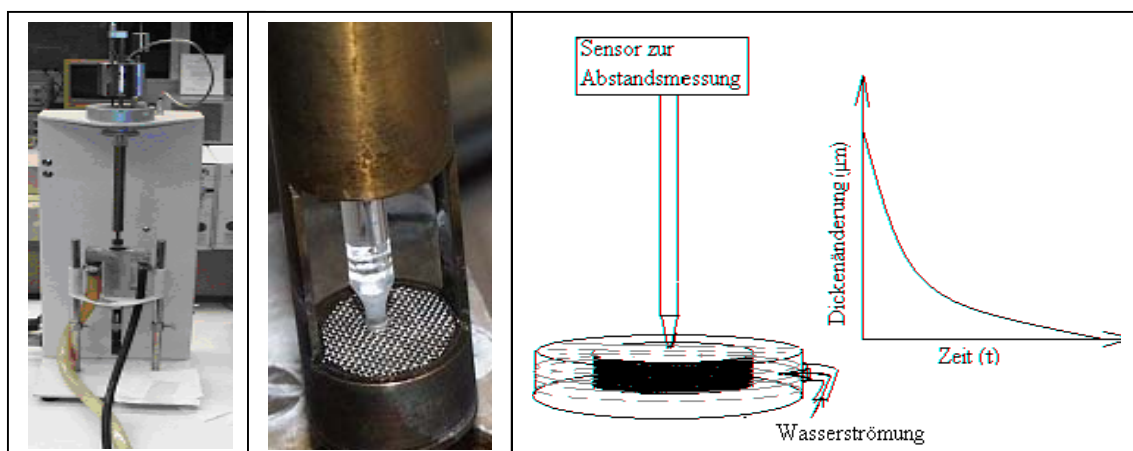
- Filmbruchfestigkeit FMR_B [N/mm²] als Verhältnis von Höchstbruchkraft FMF_B [N] und Querschnittsfläche A [mm²]:

$$FMR_B = \frac{FMF_B}{A}$$

5.2.3 Filmlöslichkeit

Wie schnell sich ein Schlichtefilm in VE-Wasser oder 1%iger Essigsäure löst, zeigt die Prüfung der Filmlöslichkeit, die am ITV mit Hilfe eines Dilatometers (Abb. 5.2.2) ermittelt wurde. Dazu wird ein Schlichtefilm eingelegt und mit dem Lösemittel umspült. Mittels eines hochsensiblen Wegsensors an einem Quarzglasstab wird die Abnahme des Schlichtefilmes über die Zeit aufgezeichnet und in einem Diagramm ausgegeben.

Die Quellung und Auflösung des Schlichtefilms wird ermittelt durch dessen Dickenänderung unter einem definierten Druck des Stempels unter definierten Strömungsbedingungen und Temperaturen. Als Ergebnis wird die Dickenänderung als Funktion der Zeit ausgewertet.



a) Prototyp

b) Messprinzip

Abb. 5.2: Prüfgerät zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit (ITV-Dilatometer)

5.2.4 Filmhärte

Die Prüfung der Filmhärte erfolgte mit dem Erichsen-Pendel-Härteprüfer nach DIN 53157.

Kenngröße ist die Anzahl Schwingungen, die ein auf dem Schlichtefilm (Dicke: 200-220 μm) aufgesetztes Pendel innerhalb einer vorgegebenen Amplitudendifferenz ausführt.

Prüfungsbedingungen waren:

- Raumtemperatur 22 – 25 °C
- r LF 65 % (standardmäßig).

Je höher die Anzahl der Pendelschwingungen ist, desto härter ist der Schlichtefilm.

5.2.5 Amorphe und kristalline Struktur des Films

Die physikalischen Eigenschaften des Schlichtefilms, die die Festigkeit, die Löslichkeit und die später untersuchte Fällung-Flockung beeinflussen, beruhen oft auf dem Kristallinitätsgrad bzw. dem Verhältnis von kristallinen zu amorphen Strukturen. Diese wurden mit Hilfe der XRD-Messung (X-Ray-Defraction) bereits mehrfach untersucht [33]. Das Messprinzip ist in Abb. 5.3 wiedergegeben:

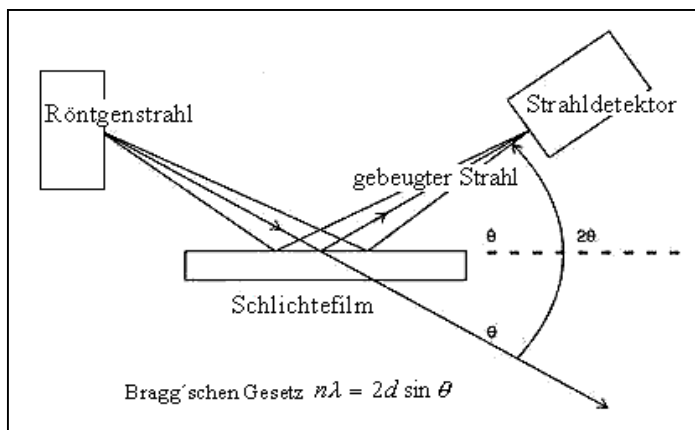


Abb.5.3: Messprinzip der XRD

Bei dieser Analyse wird die Beugung von Röntgenstrahlen ausgenutzt, die auf amorphen und kristallinen Strukturen unterschiedlich ist. Bei kristallinen Materialien weisen die Atome in der Messprobe eine regelmäßige periodische Anordnung auf. Tritt ein kohärenter Röntgenstrahl in das Kristallgitter, so kann er an den Atomen reflektiert werden. Bei regelmäßiger Anordnung kommt es zu Beugungserscheinungen, wenn die Wegdifferenz der unterschiedlich reflektierten Strahlung ein Vielfaches der Wellenlänge (n) beträgt. Das Verhältnis zwischen der Wellenlänge (λ) und dem Atomabstand zwischen Ebene (d) und Winkel (θ) wurde mit dem Bragg'schen Gesetz $n\lambda = 2d \sin \theta$ dargestellt (Abb. 5.3).

Die XRD-Untersuchung wurde am ITCF Denkendorf auf einem PW1830 (Fa. Philips) mittels Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Wellenlänge 1,5105 Å) durchgeführt. Der gemessene Beugungswinkelbereich 2θ betrug zwischen 5 ° und 40 °. Aus der Wellenlänge (λ) und dem Beugungswinkel θ lässt sich ein Abstand (d) berechnen, der ein Maß für den Abstand der Beugungsebenen ist.

Nach [33] ergibt sich folgende Auswertung:

$$\text{Maximale Intensität } CrI_{\text{peak}} = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{amp}}}{I_{\text{max}}} \quad (1)$$

$I = (\text{Counts/S})$, wenn $I_{\text{amp}} = \text{Amorphdifferaktion}$; je größer die Intensität (CrI_{peak}) ist, desto höher ist der Kristallanteil im Polymer.

Das Messsystem zeichnet als Messergebnis die Intensität der Beugung beim Abscannen des Beugungswinkelbereichs zwischen 5° und 40° auf. Je höher die Intensität, desto mehr kristalline Anteile liegen vor.

Wegen der ungleichmäßigen Verteilung von amorphen und kristallinen Bereichen im Schlichtefilm erscheinen ungleichförmige Kristall-Peaks. Deshalb wurde für die Auswertung eine Durchschnittskurve aus mehreren Messungen gebildet.

5.3 Kennwerte an beschichteten Fasern

5.3.1 Faserspezifische Klebkraft, Dehnung und Arbeitsvermögen

Die nach der ITV-Methode ermittelten Klebkraftwerte des Faser-Schlichte-Verbunds umfassen

- die faserspezifische Klebkraft (FK), die Aufschluss gibt über die Zusammenhänge zwischen Faser- und Schlichtemittleigenschaften, welche die Grenzflächenwechselwirkung zwischen Faser und Schlichtemittel definieren,
- die Faser/Schlichte-Dehnung (FSD) als Korrelation der Filmdehnung mit der Faserdehnung nach der Verklebung des Faserverbunds mit dem Schlichtemittel und
- die Faser/Schlichte-Arbeit (FSA), die das Arbeitsvermögen aus der faserspezifischen Klebkraft (FK) und deren Dehnung (FSD) beschreibt.

Die Prüfung erfolgt im Rotorgerät an einem Faserband [34]. Die Vorbereitung und Durchführung der Prüfung umfasst folgende Arbeitsgänge:

- Masseermittlung der Fasern
- Thermisches Aufbereiten der Schlichteflotte
- Einstellung der Lösungen auf vier Konzentrationswerte, die jeweils durch Konditionierung exakt zu bestimmen sind
- Beschlichten der Fasern durch Einspritzen der Flotte in das Rotorringgerät
- Trocknen und Klimatisieren der Faserbänder
- Reißprüfung der getrockneten Faserbänder.

5.4 Kennwerte an beschlichteten Garnen

5.4.1 Beschlichtungsgrad und Flottenaufnahme

Die Menge der Schlichtesubstanz, die beim Beschlichten aufgenommen wird, wird durch den Beschlichtungsgrad B (%) beschrieben. Der Beschlichtungsgrad ist wie folgt definiert:

$$B(\%) = \frac{S}{G_t} \cdot 100$$

mit

S = Trockenmasse der Schlichte auf dem geschlichteten Kettgarn

G_t = Trockengewicht des unbeschlichteten Rohgarns

Diese Definition weicht von der DIN-Norm 54285 aus folgenden Gründen ab:

- In DIN 54 285 wird die Trockensubstanz der Schlichte auf das Gewicht des beschlichteten Garns bezogen. Dieses Bezugsgewicht ist eine veränderliche Größe und steigt mit dem Beschlichtungsgrad an.
- Die am ITV Denkendorf erarbeitete Definition bezieht die Trockensubstanz der Schlichte auf das Gewicht des unbeschlichteten Rohgarns. Damit ist sichergestellt, dass das Bezugsmaß unabhängig vom Beschlichtungsgrad konstant bleibt.

5.4.2 Kern- und Mantelstruktur des Kettgarns

Beim Schlichtvorgang wird eine möglichst hohe Mantelbeschichtung angestrebt (Abb. 1.2), die jedoch garnfeinheitsabhängig einzustellen ist. Ausschlaggebend sind dafür zum Einen die Kern- und Mantelstruktur des Kettgarns, aber auch die Parameter der Schlichteflotte und des Auftragsprozesses. Bestimmend sind dabei vor allem

1. die Flottenviskosität: Je höher die Flottenviskosität ist, desto weniger Schlichteflotte kann in das Innere des Garnes dringen, so dass sich die Schlichteflotte auf der Garnoberfläche ansammelt.
2. die Produktionsgeschwindigkeit: Je höher die Kettgeschwindigkeit ist, desto kürzer ist die Verweildauer des Kettgarns in der Schlichteflotte; infolge dessen verbleibt ein größerer Anteil der Schlichteflotte auf der Garnoberfläche.
3. das Vorwaschen der Kettgarne: Durch Vornetzen der Kettgarne in einem Vorwaschtrog erhöht sich der Sättigungswert, d.h. die Aufnahmefähigkeit des Garns für die Schlichteflotte im Schlichtetrog nimmt ab und die Schlichte lagert sich bevorzugt auf der Oberfläche des Garnes an.

Diese drei Prozessgrößen werden in der Produktion eingesetzt, um das Schlichtemittel auf der Garnoberfläche anzulagern, auch unter dem Aspekt der damit einhergehenden reduzierten Auftragsmenge.

5.4.3 Höchstzugfestigkeit und -dehnung (statisch und dynamisch)

Die Garnfestigkeit GR_H [N/mm²] ergibt sich aus dem Verhältnis von Höchstzugkraft GF_H [N] und Querschnittsfläche A [mm²]:

$$GR_H = \frac{GF_H}{A}$$

Die volumenbezogene Höchstzugkraftarbeit (Garnarbeitsvermögen) G_A [N/mm²] ist die Fläche unter der Garnfestigkeits-Dehnungs-Kennlinie der Zugprüfung. Durch den quasi linearen Zusammenhang zwischen Kraft und Verformungsweg ergibt sich näherungsweise ein Dreieck:

$$G_A = \frac{0,5}{100} \cdot GR_H \cdot G\varepsilon_H$$

Bei der Beanspruchung der Kettgarne beim Weben sind verschiedene Belastungsformen zu unterscheiden:

- Zyklische Dehnung: Bei der dynamischen Zug-/Dehnungsbeanspruchung während der Fachbildung handelt es sich bei der Leinwandbindung um periodisch wechselnde Kraft-einwirkungen mit sinusförmigem Kraft-Dehnungs-Zeitverlauf (Abb. 5.4)

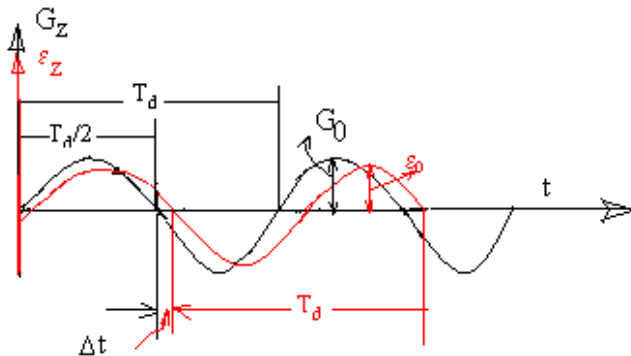


Abb. 5.4: Zyklischer Kraft-Dehnungs-Zeitverlauf der Kettgarnbelastung bei der Fachbildung

$$G_z = G_0 \cdot \sin \omega t \text{ und}$$

$$\varepsilon_z = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi)$$

wobei

G_z = zyklische Kraft (schwarze Kurve)

ε_z = zyklische Dehnung (rote Kurve)

$$\Delta t = \frac{\varphi}{\omega} = \frac{\varphi}{2\pi} T_d$$

φ = Verlustwinkel zwischen G und ε (Phasenverschiebung)

$$\omega = \frac{2\pi}{T_d} \text{ Kreisfrequenz}$$

- Axiale Scheuerung: durch Reibung der Garne an Kettwächterlamellen, Litzen und Webblatt
- Knickung der Garne: in den Litzenaugen der Schäfte.

5.5 Kennwerte zur Beurteilung des Webverhaltens der Kettgarne

5.5.1 Klammerneigung und Abrieb

Für das Verarbeitungsverhalten der Kettgarne auf der Webmaschine ist die **Klammerneigung** des Kettgarns ein wichtiges Kriterium: Wenn sich zwei oder mehr Kettfäden durch Verknotung abstehender Fasern mit benachbarten Kettfäden verbinden, so spricht man von Verklammerung. Zwischen den Kettfäden bilden sich dabei Brücken, die den Webablauf hinsichtlich Fachwechseln und Schussfadeneintrag empfindlich stören.

Die Beurteilung der Klammerneigung wird auf einer modifizierten Bandwebmaschine (Firma Jakob Müller AG, Frick, CH) in Webversuchen bzw. in Websimulationen ohne Schusseintrag ermittelt. Dabei wird nach einer festgelegten Anzahl von Fachwechseln ein Trennstift durch das Hinterfach geführt. Gemessen wird die „Trennkraft TK“ die erforderlich ist, um die Verklammerungen zwischen den Fäden des Ober- und Unterfachs zu lösen. Die mittlere Trennkraft TK ist die für die Gesamtfadenzahl aufgebrauchte Kraft; sie wird auf den Einzelfaden bezogen in „cN/Fd“ angegeben. Je kleiner TK, bezogen auf den Einzelfaden, desto besser ist das Webverhalten des Garns.

Beim Webvorgang werden sowohl Fasern als auch Schlichtemittel vom Garn abgerieben, vor allem durch die Scheuerung zwischen den Kettgarnen im Hinterfach. Bei der o. a. Websimulation wird dieser **Abrieb** im Hinterfach abgesaugt und in einem Filter gesammelt. Die Abriebmenge wird nach einer festgelegten Fachwechselzahl gravimetrisch bestimmt. Die Abriebmenge ist eine Kenngröße für die Scheuerfestigkeit des geschlichteten Kettgarns beim Webvorgang; je geringer die Abriebmenge ist, desto höher ist die Scheuerbeständigkeit des Schlichtemittel.

5.5.2 Reibkoeffizient

Die Messung des Reibkoeffizienten der Garne erfolgt auf dem Prüfgerät „F-Meter“: Bei einer konstanten Vorspannung (F_1) erfolgt der Vergleich der Fadenspannung vor und nach einem Reibelement. Der Faden wird in einem definierten Umschlingungswinkel über einen Reibkörper geführt. Die Erhöhung der Fadenspannung (F_2) durch den Reibkörper ist ein Maß für den Reibungskoeffizienten (μ_f). Der Reibungskoeffizient (μ_f) ergibt sich aus der Eithelweinschen Formel:

$$F_2 = F_1 \cdot e^{\mu_f \alpha}$$

mit

μ = Reibungskoeffizient

α = Umschlingungswinkel im Bogenmaß

F_1 = Fadenspannung vor dem Reibkörper

F_2 = Fadenspannung nach dem Reibkörper.

5.5.3 Abrieb

Zur Prüfung des **Abriebs** beim Weben wurde die bereits bei der Klammerneigung aufgeführte modifizierte Bandwebmaschine verwendet (Abb. 5.5).

Die Prüfungen erfolgten bei standardisierten Versuchsbedingungen:

- Klima im Websaal 68±2 % rLF, 21 ± 2 °C
- Anzahl der eingezogenen Kettfäden 144
- Anzahl der Schäfte 4
- Garnbelegung im Webblatt (GB) 50 %
- Schussfadendichte (SFD) 40,5 Fd/cm
- Webmaschinendrehzahl (n) 665 U/min
- Bindung Leinwand L 1/1
- Mittlere Kettzugkraft (MKZ) 25 – 30 cN/Fd
- Hinterfachlänge bis zum 4. Schaft (l_H) 570 mm
- Abstand Kreuzstab – Trennstift (l_K) 128 mm
- Abstand Trennstift – 4. Schaft 442 mm
- Vorderfachlänge bis zum 1. Schaft (l_V) 79 mm
- Abstand Warenrand – Optik (l_Z) 31 mm
- Gesamte Fachlänge (l_F) 673 mm
- Weglänge des Trennstifts (l_T) 394 mm
- Vorschub des Trennstifts 0,591 m/min
- Anzahl Fachwechsel pro Messung 2000
- Anzahl Trennkraft-Messungen pro Kette 8

Bestimmung des Garnabriebs:

Die Menge des Garnabriebs eines Webdurchgangs wird gravimetrisch bestimmt, die Trockenmasse des Abriebs auf die Kettmasse des Webdurchgangs bezogen.

5.5.4 Scheuerbeständigkeit

Die Prüfung der Scheuerbeständigkeit der Kettgarne erfolgte auf dem Reutlinger Webtester [35]. Die dabei erhobenen Kennwerte auf der Basis der gemessenen Scheuertouren (ST) sind wie folgt definiert:

- Der Widerstand gegen Faseraufschiebung ST(A) wird auf Basis der Anzahl der Scheuerzyklen bis zur Ausbildung von Faseraufschiebern ermittelt. Je höher die Anzahl der Scheuerzyklen sind, desto größer ist die Scheuerbeständigkeit des Kettgarns.
- Der Widerstand gegen Ermüdung ST(E) ergibt sich aus der Anzahl der Scheuerzyklen, die zur Garnermüdung führen. Diese ist daran erkennbar, dass das unter Vorspannung stehende Garn erschlafft und „durchhängt“. Dies ist ein sicheres Zeichen dafür, dass das Schlichtemittel nicht mehr an den Fasern haftet und der Faserverbund weitgehend zerstört ist.

Bei der Ermittlung der o. a. Kenngrößen wird jeweils das erste und sechste Garn zur Beurteilung herangezogen, da die Einzelwerte der Weibull-Verteilung unterliegen. Die Lebensdauerkurve wird durch die Werte ST1(A) und ST6(A) beschrieben.

Zur Beurteilung der Verwebarkeit bzw. der Qualität der Beschlichtung des geschichteten Kettgarns wurden die Kennwerte ST(A) und ST(E) erhoben. Die Prüfung auf dem Reutlinger Webtester erfolgt bei standardisierten Einstellungen:

- Vorspannkraft F_V 0,5 cN/tex
- Eingriff E des mittleren Scheuerstifts 3 mm
- Dynamische Dehnung ε_d 0,5 %
- Prüfdrehzahl n 250 U/min
- Anzahl der Messzyklen 4 pro Versuchsvariante

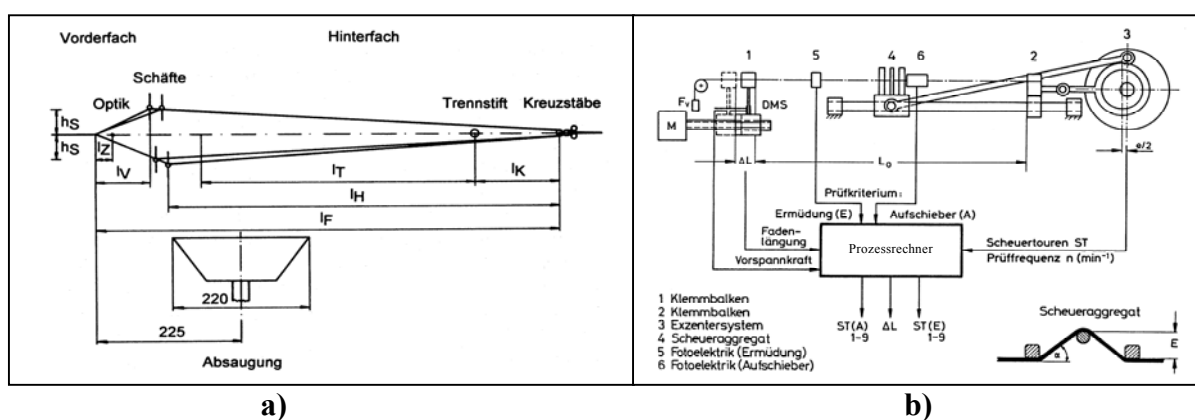


Abb. 5.5: a) Fachgeometrie der Bandwebmaschine
b) Schematische Darstellung des „Reutlinger Webtesters“

Die Garnproben werden mit einer definierten Vorspannkraft F_V zwischen zwei Klemmbalken eingespannt. Einer der Klemmbalken (2) ist beweglich gelagert und wird über einen Exzenter (3) oszillierend hin und her bewegt. Dadurch werden die Garnproben zyklisch gedehnt. Der zweite Klemmbalken (1) ist mit Kraftmesselementen (DMS) ausgestattet und wird in seiner Position kontinuierlich so verändert, dass die Vorspannkraft F_V trotz der auftretenden plastischen Garndehnung konstant bleibt. Das Scheueraggregat (4), das die Reibbeanspruchung simuliert, besteht aus drei Scheuerstiften pro Garn. An diesen Scheuerstiften werden die Garne gleichzeitig gescheuert und geknickt. Die Umlenkung am mittleren Stift bestimmt die Intensität von Scheuerung und Knickung. Auf dem Gerät können bis zu 15 Garnproben gleichzeitig getestet werden.

5.5.5 Garnhaarigkeit

Die Garnhaarigkeit ist eine der Eigenschaften, die für das Laufverhalten von Stapelfasergarnen maßgebend sind. Gemessen wird die Garnhaarigkeit mit dem Haarigkeitsmessgerät G 565 der Firma Zweigle: Diese bestimmt die Haarigkeit (HR) als die Anzahl der abstehenden Faserenden einer definierten Länge pro Meter Garn. So gibt der Messwert HR (1-2 mm)/m die Anzahl der 1 bis 2 mm langen, abstehenden Faserenden pro Meter Garn wieder. Bei der Messung werden i. A. zwei Abstandsklassen ($a = 1-2$ mm und $a = 2-4$ mm) erfasst.

5.5.6 Garnrauhigkeit

Die Rauigkeit beschreibt den Grad der Unebenheit einer Oberfläche. Die Rauigkeit des Garns ist eine Funktion von Haarigkeit, Ungleichmäßigkeit, Dünn-, Dickstellen und Nissen. Die Garnrauhigkeit wird am USTER-Tester oder am Quick-Size Tester (QST) gemessen [15].

6 Versuchsanlagen zum Schlichten

6.1 Konventionelle Schlichtanlage

Die Beschlichtung von Stapelfasergarnen wurde an der Stapelfaserschlichtanlage im Technikum des ITV Denkendorf vorgenommen. Diese Anlage entspricht einer konventionellen Schlichtanlage in der Praxis, jedoch mit einer reduzierten Kettbreite.

Technische Kenndaten:

- Kettbaumbreite: 14 cm
- Anzahl der Tröge: max. 2
- Auftragsverfahren: Tauchbadschlichten ohne und mit Vornetzen
- Trocknung: dampfbeheizte Trockenzylinder.

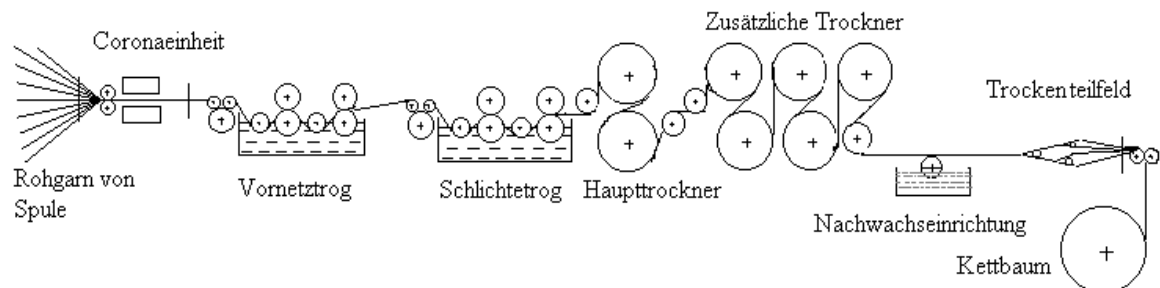


Abb. 6.1: Schemaskizze der ITV-Schlichtanlage

6.2 Vornetzen und Zusatzbeschlichtung

Das Vornetzen mit heißem Wasser wurde beim Schlichtprozess im Vornetztrug (Abb. 6.1) vorgenommen. Am Quick-Size-Tester (QST) [15] erfolgte das Vornetzen analog in einer Vornetzeinheit (Abb. 6.2), bei einem Teil der Versuche eine zusätzliche Beschlichtung mittels eines Einzelfaden-Foulards (V-Walze mit Schlichtedosierung) bzw. in einem zusätzlichen Schlichttrug. Ziel der Zusatzbeschlichtungen war eine besonders dünne Schichtbildung auf der Garnoberfläche (siehe 5.4.2). Am QST wurde über eine Dosierpumpe beschlichtet, an der ITV-Schlichtanlage wurde die Zusatzbeschlichtung in der Nachwachseinrichtung appliziert.

6.3 Einzelfadenbeschlichtung im Quick-Size-Tester

Der Quick-Size-Tester (QST) erlaubt Beschlichtungsversuche am Einzelfaden mit unmittelbarer Prüfung des Schlichteffekts im Rahmen einer Websimulation [15].

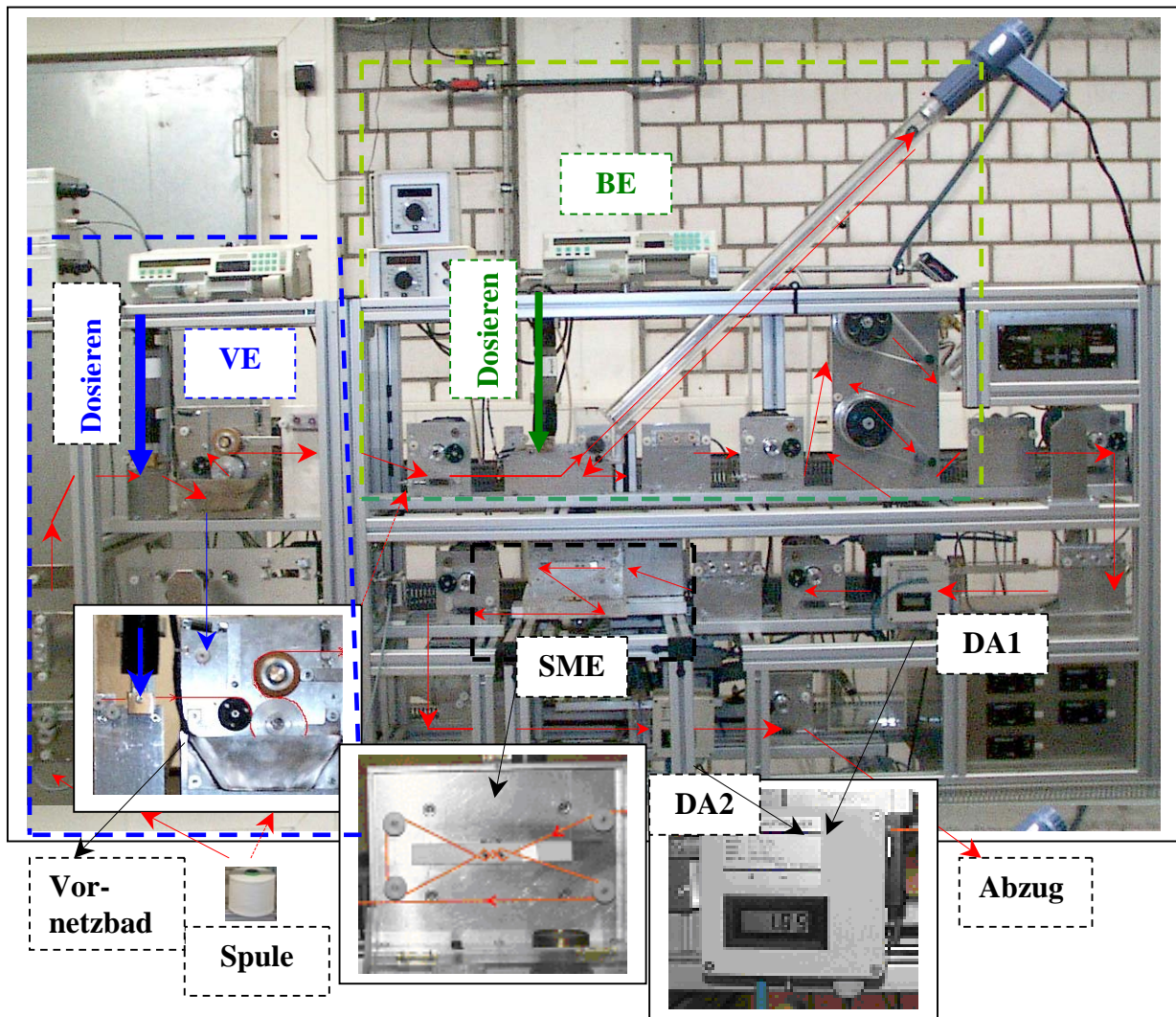


Abb. 6.2: Quick-Size-Tester mit Vornetzeinheit (VE) (Bezeichnung S. Abb. 6.3)

Im Einzelnen sind folgende Versuchsabläufe möglich (Abb. 6.3):

- Einzelfadenbeschichtung (mit und ohne Vornetzung) von Faser- sowie Filamentgarnen mit der anschließenden Online-Ermittlung von Rauigkeit, Haarigkeit und Packungsdichte vor und nach der Websimulation
- Ermittlung der Aufrauung vor und nach der Websimulation anhand des Druckwiderstandes des Kettgarns in einem dünnen, langen Rohr gegen eine definierte Luftströmung
- Websimulation mit Rohgarn sowie beschichtetem Garn.

Mit dem QST können Vergleichsprüfungen, z.B. von neu entwickelten Versuchsschlichtemitteln mit Standardschlichtemittel, auch mit unterschiedlichen Garnen rasch durchgeführt werden. Die gemessene Aufrauung als Maß für das Webverhalten des beschichteten Garns kann mit dem realen Webverhalten beschlichteter Garne verglichen werden. So sind auch ohne auf-

aufwendige Praxisversuche an Webketten Aussagen darüber möglich, wie sich ein neues Schlichterezept auf das Webverhalten auswirkt. Aus den Testergebnissen können z.B. folgende Schlüsse gezogen werden:

- Vergleichende Beurteilung von Schlichtemitteln bzw. Schlichterezepturen
- Entwicklung von aussagekräftigen Schlichteparametern im Hinblick auf das Webverhalten
- Beurteilung von Strukturänderungen hinsichtlich Oberfläche und innerer Struktur von geschlichteten bzw. gescheuerten Garnen
- Prüfungen mit vordefinierten Bedingungen, wie z.B. Flottenaufnahme, Beschlichtungsgrad, Beschlichtungs- und Trocknungstemperatur, Art und Intensität der Garnbelastung.

Auf Grundlage der QST-Ergebnisse sind rasche Entscheidungen über weitere Versuchsanordnungen sowie Rezeptvorschläge für Labor- und Praxisprüfungen möglich.

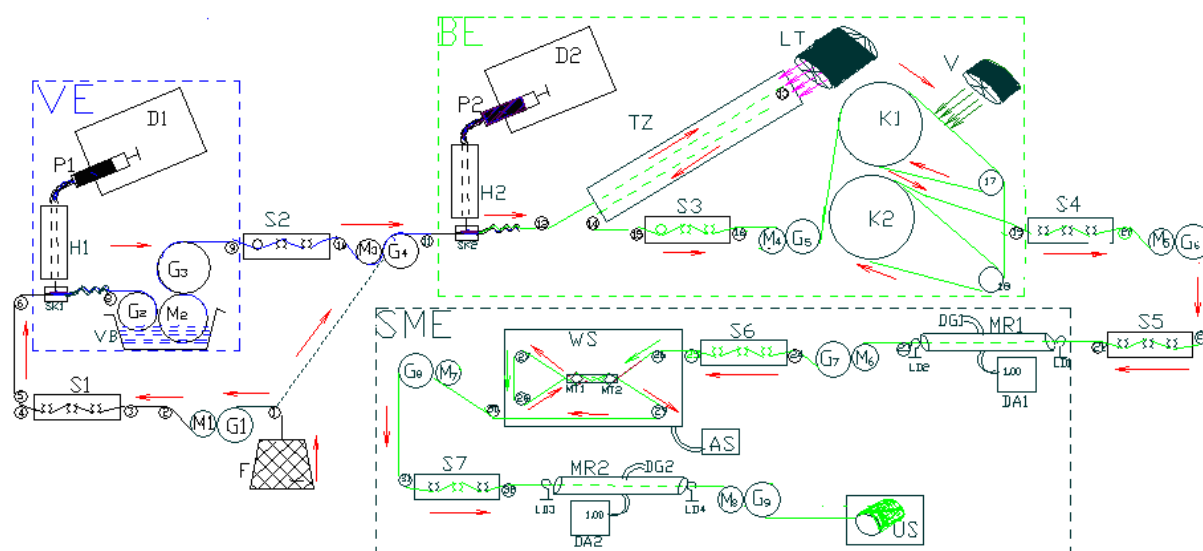


Abb. 6.3: Fadenablaufskizze und Messprinzip des Quick-Size-Testers (QST), bestehend aus Vornetzeinheit (VE), Beschlichtungseinheit (BE), Websimulationseinheit (SME), Druckaufnehmer vor der Websimulation (DA1), Druckaufnehmer nach der Websimulation (DA2), (detaillierte Gerätebeschreibung s. Anhang 1)

7 Versuchsprogramm

7.1 Eingesetzte Fasern

Für die Ermittlung der faserspezifischen Klebkraftwerte wurden die am ITV standardisiert eingesetzten Fasertypen verwendet.

Baumwolle: Bw Type 7 (Giza Qualität)

Polyester: PES Type 2 (Stapellänge 38 mm)

Da nur dieser beiden Typen zur Einsatz kamen, werden diese im Folgenden nur kurz mit Bw oder PES bezeichnet.

7.2 Eingesetzte Garne

In den Versuchen wurden folgende Garne eingesetzt:

Tabelle 7.1: Eingesetzte Versuchsgarne

Garnart	Feinheit	Lieferant/Garnhersteller
Stapelfasergarne		
Bw-Ringgarn	20 tex (Nm 50)	Lauffenmühle
PES-OE-Garn	29,4 tex (Nm 34)	Lauffenmühle
Bw-Rotorgarn	20 tex (Nm 50)	Elmer & Zweifel
Bw-Ringgarn	20 tex (Nm 50)	Elmer & Zweifel
Bw-Ringgarn	14,7 tex (Nm 68)	Lauffenmühle
PES/Bw (67/33)	14,3 tex (Nm 70)	Lauffenmühle
PES/Bw (67/33)	35,7 tex (Nm 28)	Lauffenmühle
PES/Bw (67/33)	20 tex (Nm 50)	Lauffenmühle
Vortex-PES/Bw (67/33)	29,4 tex (Nm 34)	Lauffenmühle
Filamentgarne		
Polyester (glatt)	155 dtex (f200)	Milliken
Polyester (texturiert)	76 dtex (f24)	Tenzler
Polyamid (PA6.6; glatt)	78 dtex (f34)	Milliken
Viskose (glatt)	110 dtex (f40)	Colsman
Triacetat (glatt)	89 dtex (f27)	Colsman
Glas (glatt)	68 tex (f750)	Interglas

Auswahlkriterien der Garne:

- Unterschiedliche Garnstrukturen (Ringgarn, OE-Garn, Filamentgarn, texturiertes Garn)
- Unterschiedliche Materialien (Naturfasern: Baumwolle, Viskose; Chemiefasern: PES, PA, Triacetat, Glas.)
- Garne der Verbundpartner.

7.3 Eingesetzte Schlichtemittel

In die Untersuchungen wurden folgende Schlichtemittel einbezogen:

Tabelle 7.2: Eingesetzte Schlichtemittel und Additive

ITV-Codierung	Charakterisierung der Schlichtemittel und Additive	
CTS E.0-1	Niedermolekular (85/A1)*	Viskosität bis 100 ansteigend
CTS E.0-3	Niedermolekular (85/A1)	
CTS E.1	Niedermolekular (85/A1)	
CTS E.1-2	Niedermolekular (85/A3)	
CTS E.2	Mittlere Molmasse (85/A1)	Viskosität bis 500 ansteigend
CTS E.2-2	Mittlere Molmasse (85/A1)	
CTS E.3	Mittlere Molmasse (85/A1)	
CTS E.4	Mittlere Molmasse (85/A1)	
CTS E.5-1	Hohe Molmasse (85/A1)	Viskosität bis 4000 ansteigend
CTS E.6	Hohe Molmasse (85/A1)	
CTS E.7	Hohe Molmasse (85/A1)	
CTS E.8	Wasserlösliches reines Chitosan (Flocke; extrudiert)	
CTS E.9	Wasserlösliches reines Chitosan (Chinesisches Pulver)	
CTS E.10	Hydroxypropylderivat von CTS	
CTS E.11	Kationsan; Carboxybutyliertes CTS	
CMCTS	Carboxymethyl Chitosan	
EP 1	STR A.25 + CTS E.1; (Pulver, extrudiert)	
EP 2	STR A.25 + CTS E.4; (Pulver, extrudiert)	
PVA 28-99	Hohe Viskosität, vollverseift	
PVA 10-98	Niedere Viskosität, vollverseift	
PVA 30-92	Hohe Viskosität, teilverseift	
PVA-T	Vinylalkohol-Terpolymerisat	
PVA C.28	PVA+Acrylat (Mischung)	
PAC D.1	Acrylat, niedrige Viskosität	
PAC D.3	Acrylat, sehr niedrige Viskosität	
STR A.10	wasserlösliche carboxymethylierte Stärke	
STR A.25	modifizierte Kartoffelstärke (Kartoffelstärke-Hydroxypropyläther), extrudiert	

* 85 = Deacetylierungsgrad, A1 = 1% Aschegehalt, Viskosität (mPa.s) bei T=20°C und K=1%

ITV-Codierung	Charakterisierung der Schlichtemittel und Additive
STR A.26	modifizierte Kartoffelstärke (Kartoffelstärke-Hydroxypropyläther), extrudiertes Schlichtemittel
STR A.27	modifizierte Kartoffelstärke (Kartoffelstärke - Acetylesther)
STR A.28	Kartoffelstärkeether
STR A.29	modifizierte Stärke und Zelluloseether
CMC B.15	Niederviskose carboxymethylierte Zellulose
CMC B.16	Mittlerviskoses wasserlösliches Zelluloseether
CMC B.17	Hochviskoses wasserlösliches Zelluloseether
CMC B.18	Zelluloseether
CMC B.19	Zelluloseether
Gal 1	Galaktomannan: Pflanzlicher Klebstoff
Wachs 1	Emulsion von Paraffinen und Polyethylen, flüssig.
Wachs 2	weiße Emulsion, flüssig
Wachs 3	gelblich, weißes Granulat
Wachs 4	Schlichtefett aus Fettsäureglycerid und Fettkalkoholethoxylat
Wachs 5	Flüssiges Nachwachsprodukt mit Antistatikum aus Polyglykolether und Alkyletherphosphat
Wachs 6	Teilhydriertes natürliches Wachs
Wachs 7	Wachs aus natürlichen Fetten und Emulgatoren

Auswahlkriterien der Schlichtemittel:

- Unterschiedliche Schlichtemittel und Hilfsmittel (natürliche, synthetische) zum Vergleich des Webverhaltens und der Verträglichkeit unterschiedlicher Schlichtemittel mit Chitosan
- Standardschlichtemittel der Verbundpartner.

7.4 Standardisierte Schlicht- und Prüfbedingungen

Die Schlichtbedingungen im Technikum waren mit der Praxis vergleichbar, die Prüfungen wurden nach ISO oder DIN durchgeführt.

8 Grundlagenuntersuchungen

8.1 Analysen zum Kochprozess von Chitosan

8.1.1 Anlösung von Chitosan mit verschiedenen Säuren

Zur Anlösung von Chitosan lässt sich prinzipiell im technischen Maßstab entweder Essigsäure (CH_3COOH) oder Salzsäure (HCl) verwenden. Unbekannt war bis dahin, ob es Unterschiede in den Eigenschaften und im Webverhalten durch die beiden Säuren gibt. Deshalb wurden Chitosa- ne unterschiedlicher Molmasse mit Salzsäure und Essigsäure angelöst und am Quick-Size-Tester untersucht. Die Analysenergebnisse der Chitosanlösungen mit 1%iger Säure sind in Tab. 8.1 festgehalten und die detaillierten Webergebnisse in der Abb. 8.1 dargestellt.

Tabelle 8.1: Eigenschaften von Chitosan mit unterschiedlichen Säuren

Säure	CH_3COOH	HCl
pH-Wert bei 1%iger Säure	3,9	0,8
Grenzkonzentration	CTS E.3 bis zu K = 4 % einsetzbar; pH-Wert = 4,6	CTS E.3 bis zu K = 6 % einsetzbar; pH-Wert = 2
Homogenität der Lösung	homogen (auch inhomogen bei höherem pH-Wert)	homogen
Gesundheitsrisiko	Keine Risiken zu erwarten	Gefahr (starke Säure!)
Neutralisierung	nicht erforderlich	notwendig und zeitaufwendig
Webverhalten am QST	bei allen CTS-Arten ein besseres Webverhalten	bei allen CTS-Arten ein schlechteres Webverhalten

Chitosan löst sich in Salzsäure rascher als in Essigsäure. Allerdings hat die Salzsäurelösung einen sehr niedrigen pH-Wert, was bei der Verarbeitung zu Problemen (Korrosion der Anlage, Gesundheitsschäden) führen kann.

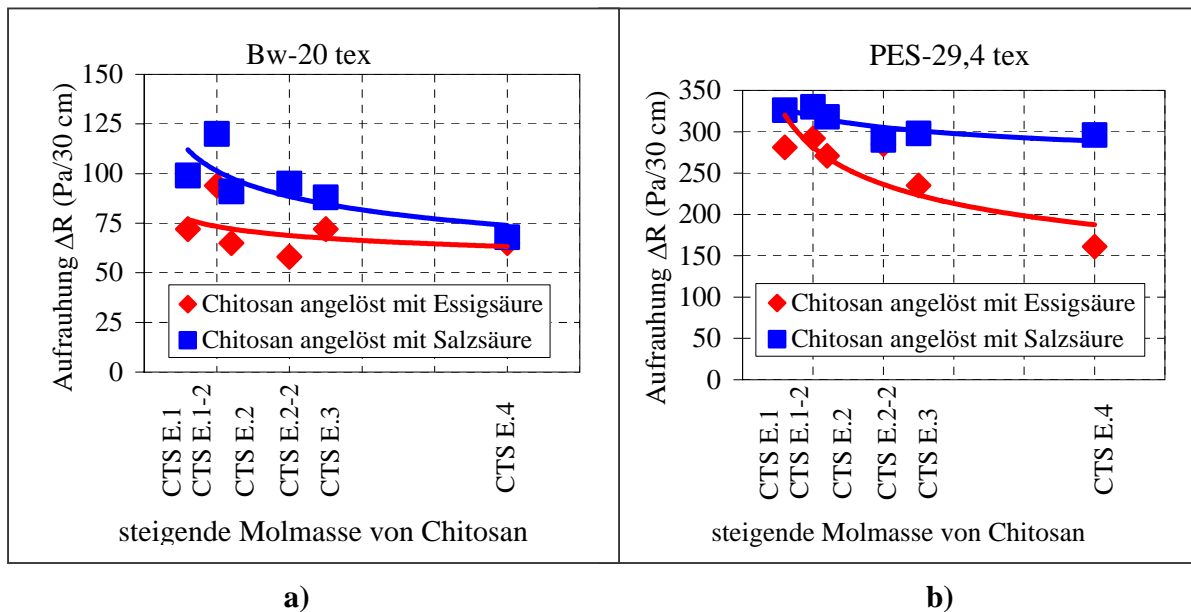


Abb. 8.1: Einfluss unterschiedlicher Säure auf das Webverhalten
 (Websimulation am QST bei 85 °C, $f = 300(1/\text{min})$; $B = 2 \%$, $FA = 100 \%$
 und $\text{pH} = 4,6$) mit
 a) Bw-Garn
 b) PES-Garn

Die Webergebnisse in Abb. 8.1a-b belegen deutliche Verschlechterungen bei der Lösung in Salzsäure im Vergleich zu Essigsäure. Die Ursache könnte eine Mikroausflockung durch die Natronlauge sein, die für die Erhöhung des pH-Wertes benötigt wurde. Wegen des höheren Mineralstoffanteils (Aschegehalts 3 %) zeigt CTS E.2 ein etwas schlechteres Webverhalten als das Chitosan mit nur 1 % Aschegehalt, das offenbar weniger Begleitstoffe (Schalenreste, Verschmutzung etc.) aufweist. Auf den Einfluss der Molmasse wird im folgenden Kapitel eingegangen. Aufgrund der besseren Webergebnisse und des geringen Gefährdungspotentials wurde bei allen weiteren Versuchen nur noch Essigsäure als Lösemittel eingesetzt.

8.1.2 Einfluss von Erhitzen und Temperatur

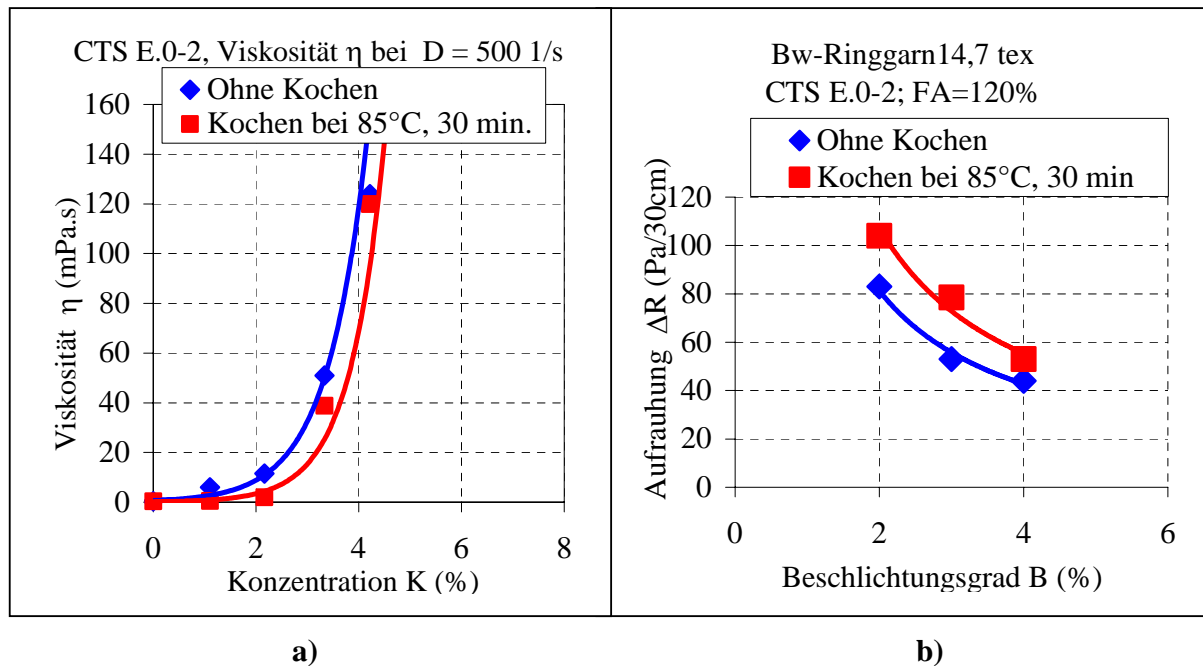


Abb. 8.2: a) Viskositätskennlinien
 b) Vergleich des Webverhaltens am QST bei 85°C, $f=300(1/\text{min})$ mit und ohne Kochen von Chitosan

Üblicherweise werden Schlichtemittel für Stapelfasergarne bei Versuchen im Labormaßstab im Becherglas erhitzt und durch Rühren homogenisiert. Das Kochen von CTS führt zu einer geringeren Webeffizienz als kalt angelöstes CTS – beides unter Verwendung von Essigsäure. Als Ursache ist der thermische Molekularabbau des CTS beim Kochen gegenüber dem kalt gelösten und nicht gekochten CTS anzusehen [2].

8.1.3 Zusammenfassende Diskussion

Zur Vorbereitung herkömmlicher Schlichtelösungen genügt normalerweise Wasser bei 90°C als Lösungsmittel. Reines Chitosan muss dagegen zusätzlich mit verdünnter organischer Säure angesetzt werden. Deshalb zeigt es einen ungewollten thermischen Abbau durch die hohen Temperaturen, der in der Säurekultur durch Hydrolyse beschleunigt wird. Die Anwendung von Salzsäure bei gleichzeitiger hoher Temperatur ist zur CTS-Anlösung und zum Kochen nicht geeignet, denn die Aufrauhung der Garne ist ungleich höher als bei kaltem Anlösen des CTS.

8.2 Einfluss von Molmasse und Molmassenverteilung

Mit steigender Molmasse erhöhten sich bei Polymeren in der Regel die Viskosität und die Oberflächenspannung. Dadurch verschlechtert sich das Benetzungsverhalten; die Festigkeitseigenschaften des Films bzw. der behandelten Textilien verbessern sich jedoch.

8.2.1 Oberflächenspannung

Auch bei den CTS-Schlichteflotten steigt bei gleichbleibender Konzentration (Abb.8.3a) die Oberflächenspannung mit zunehmender Molmasse an. Grund ist die erhöhte Kohäsionskraft zwischen den Molekülen. Chitosan zeigt im Vergleich mit allen anderen konventionellen Schlichtemitteln die höchste Oberflächenspannung (Abb. 8.3b). Wie bei anderen Schlichteflotten bereits bekannt, sinkt auch bei CTS die Oberflächenspannung mit höherer Temperatur ab (Abb. 8.3.b).

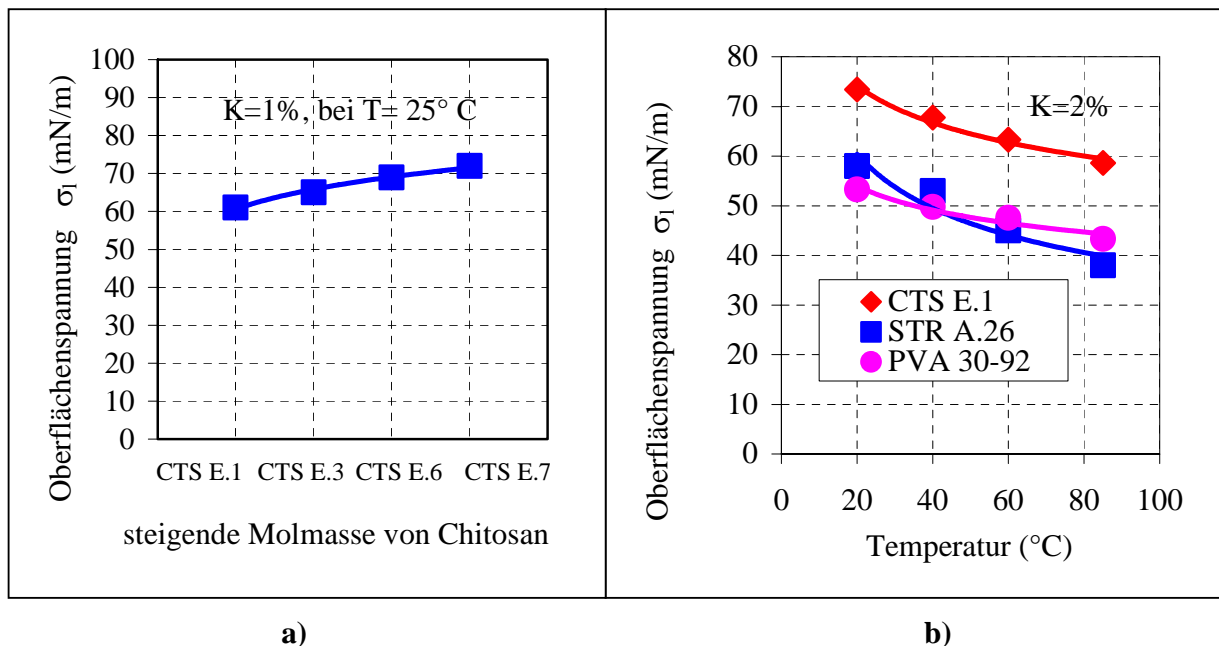


Abb. 8.3: a) Einfluss der Molmasse und
b) Einfluss der Temperatur
auf die Oberflächenspannung der Chitosanlösung

8.2.2 Viskositäts-Konzentrations-Kennlinien

Wie zu erwarten, steigen die Viskositätswerte infolge der Flottenkonzentration als auch höherer Molmassen stark an. Dieser Effekt ist temperaturabhängig (Abb. 8.4a).

8.2.3 Faserspezifische Klebkraft

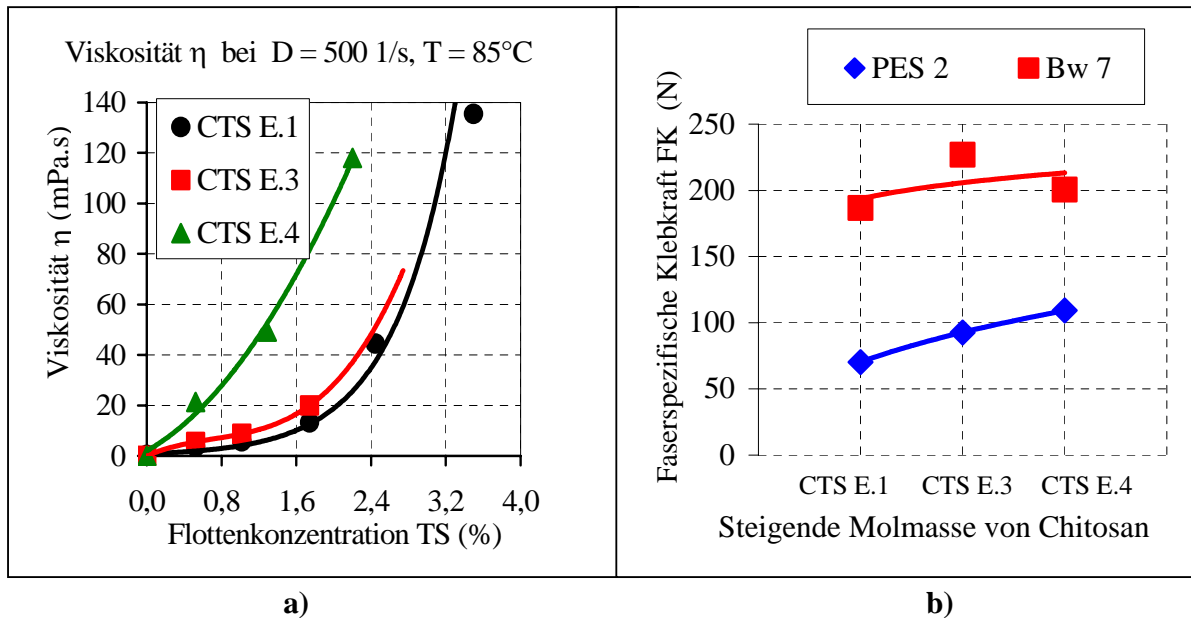


Abb. 8.4: a) Viskositätskennlinien bei unterschiedlicher Molmasse
b) Einfluss der Molmasse auf die Klebkraft

Auch die faserspezifische Klebkraft zu Bw- und PES-Fasern erhöht sich bei steigender Molmasse durch die erhöhte Kohäsion der CTS-Moleküle (Abb. 8.4b). Der kationische Charakter der CTS-Moleküle verbessert außerdem die Adhäsion gegenüber der tendenziell anionischen Oberfläche der Baumwollfaser.

8.2.4 Webverhalten

Je geringer die Molmasse des Chitosan, desto einfacher ist – aufgrund der geringeren Viskosität – die Verarbeitung während der Beschlichtung. Jedoch werden die Webergebnisse mit höherer Molmasse prinzipiell besser (Abb. 8.5). Dies ist jedoch garnspezifisch:

- Beim Bw-Garn hat die Viskosität geringeren Einfluss. Somit sind für Bw-Garne CTS mit einer mittleren oder niedrigeren Molmasse günstiger.
- Für PES-Garne ist CTS mit einer höheren Molmasse zu bevorzugen.

Tabelle 8.2: Einfluss der Molmasse von Chitosan auf die Verarbeitungs- und Funktionseigenschaften

Molmasse (damit zusammenhängende Viskosität) T=20°C, K=1%)	Niedrig (Viskosität $\eta < 100$ mPa's)	Mittel (Viskosität $\eta < 500$ mPa's)	Hoch (Viskosität η ab 500 mPa's)
Farbe einer 1%igen Lösung	gelblich	gelblich	weißlich
Lösung	homogen	homogen	homogen (mit Einschränkungen)
Verarbeitung	gut und einfach	gut	schwierige Handhabung durch schlechtes Fließverhalten
Feuchteaufnahme des beschichteten Garns	hoch	höher	am Höchsten
Quellbarkeit in Wasser	schnell	schnell	langsam
Webverhalten von Baumwollgarnen	gut	besser	am Besten
Webverhalten von PES-Garnen	schlecht	besser	gut

Während der Untersuchungen zeigte reines CTS (E.4-E.7) als auch in Mischung mit Stärke sehr inhomogene Lösungen. In einigen Fällen war eine Verarbeitbarkeit nicht gegeben, d.h. die höhere Molmasse verschlechtert das Verarbeitungsverhalten von Chitosan vor allem auf Grund ungleichmäßiger Molmassenverteilung in der Schlichteflotte.

Bei steigender Molmasse erhöht sich die Adhäsionsfestigkeit zwischen Garn und Schlichtemittel: Dies verringert die Garnaufrauung (Abb. 8.1a, b und 8.5a, b), wie auch am QST nachweisbar. Eine höhere Molmasse von Chitosan führt zu einer steiferen Kette. Wenn die Molmassenverteilung in der Schlichtelösung gleichmäßig ist, ergibt sich eine höhere Festigkeit des beschichteten Garnes sowie des Schlichtefilms, d.h. eine homogene größere Molmasse von Chitosan führt gegenüber einer kleineren Molmasse zu einer höheren Festigkeit (auch mit Wachszugabe: Abb. 8.5b).

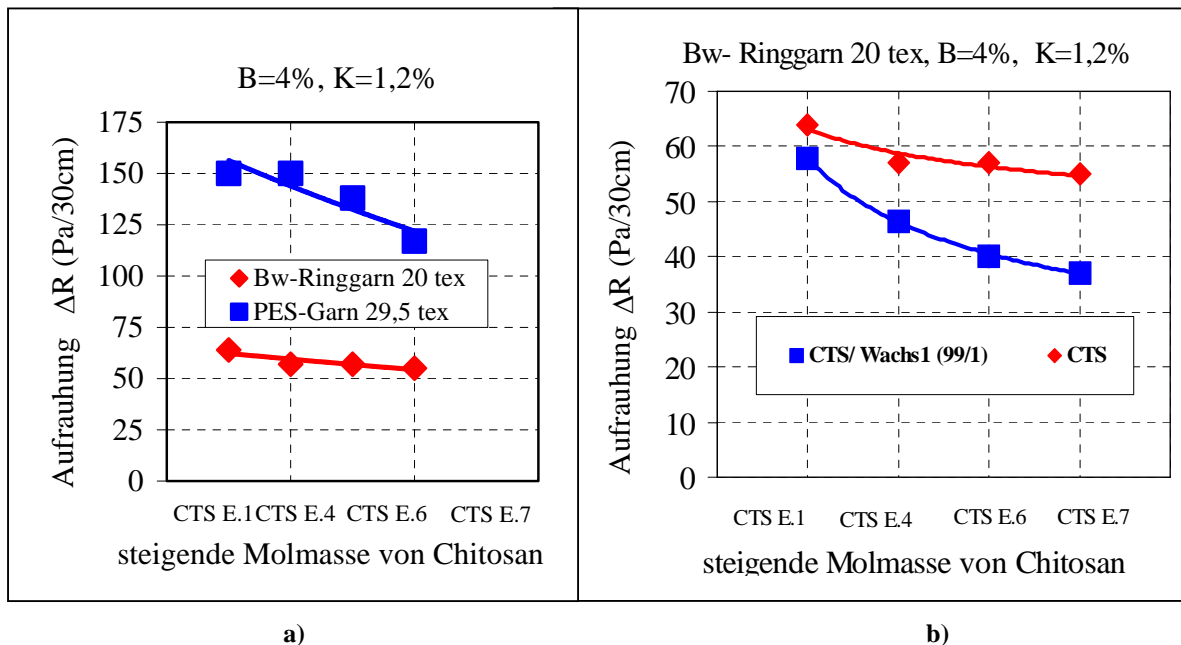


Abb. 8.5: Einfluss der Molmasse der CTS-Schichteflotte auf die Aufrauhung am QST bei $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300(1/\text{min})$ von
 a) PES-Garn, Bw-Garn und bei
 b) Wachszugabe;

Bei der Anwendung technischer Garne stellen sich besondere Probleme hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit in Bezug auf die Gewebeherstellung. Um den Einfluss der Chitosan-Schlichtemittel auch auf technische Garne zu untersuchen, wurden Untersuchungen an einem Glasgarn (E-Glas 68 tex) durchgeführt. Die Ergebnisse beweisen, dass auch bei chitosanbeschichtetem Glasgarn ($B = 4 \%$) die Zugfestigkeit und Dehnung höher ist als bei unbeschichtetem Glasgarn.

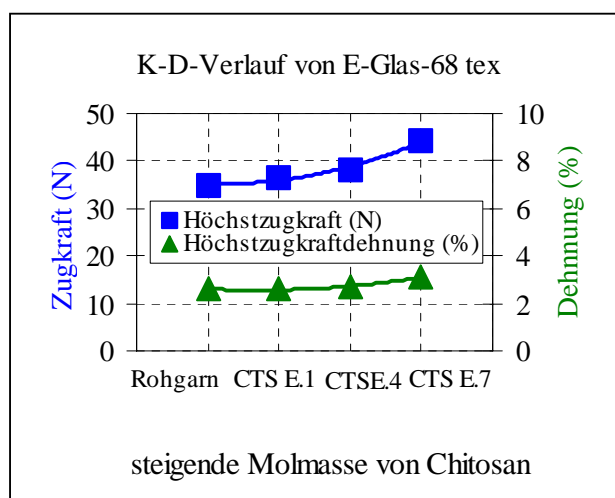


Abb. 8.6: Einfluss der Molmasse der CTS-Schichteflotte auf Glasgarn (K-D-Verhältnis)

Abb.8.6 belegt eine zunehmende Festigkeit sowie Dehnung von Glasgarn bei zunehmender Molmasse des Chitosan. Bedingt durch die Chitosanzugabe kann bei steigender Molmasse bei bestimmten Garnen (Glas, Zellulose, Polyester) auch eine höhere Festigkeit erzielt werden (Tab. 8.2). Dies ist ein Hinweis, dass durch die Chitosanbeschichtung die Verarbeitbarkeit von Glasgarn verbessert werden kann und damit die Gewebeherstellung möglich wäre.

Chitosan zeigt hier eine gute Grenzflächenwechselwirkung mit Glasgarn. Daraus ergeben sich weitere Einsatzmöglichkeiten im Verbundwerkstoff.

8.2.5 Wasserlöslichkeit

Mit höherer Molmasse nehmen das Volumen der Quellung und auch die Zeit bis zur maximalen Quellung der CTS-Filme beim Kontakt mit Wasser zu. Damit erhöht sich prinzipiell auch die für die Lösungsvorgänge erforderliche Zeit.

Je kleiner die Molmasse von Chitosan ist, desto schneller ist die Quellung in VE-Wasser (Abb. 8.7a). Zugleich zeigt sich eine Tendenz zur Wasserlöslichkeit. In 1%iger Essigsäure quillt CTS sehr stark (bis zu 750 %) und geht nach einiger Zeit in Lösung (Abb. 8.7b, CTS E.4 = blaue Kurve). Je höher die Molmasse von Chitosan ist, desto stärker ist die Quellung von Chitosan im sauren Medium. CTS E.4 enthält aufgrund der höheren Molmasse mehr $-NH_2$ -Gruppen als z.B. CTS E.0-1 mit kleinerer Molmasse. Dies begünstigt die Protonisierung bzw. führt zu einer hohen Ladungsdichte und damit zu einer starken Quellung.

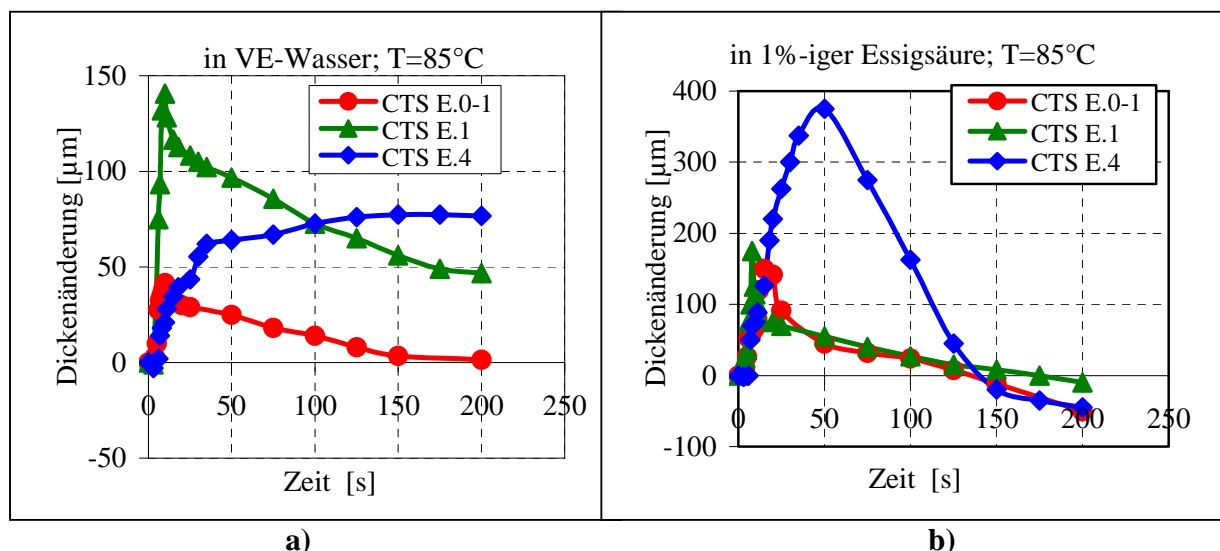


Abb. 8.7: Einfluss der Molmasse auf Löslichkeit, Quellung und Lösegeschwindigkeit von Schichtfilmen; Filmdicke 50 - 57 μm

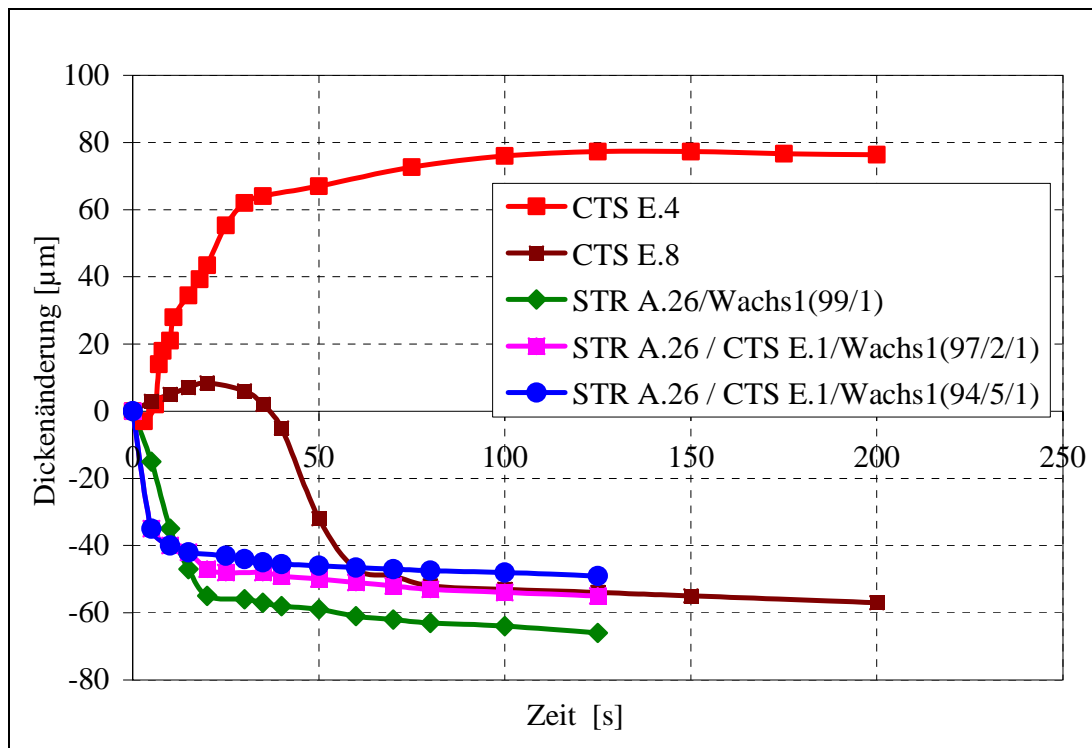


Abb. 8.8: Verhältnis von Wasserlöslichkeit, Quellung und Lösegeschwindigkeit unterschiedlicher Schichtefilme in VE-Wasser; Filmdicke 55 - 70 µm

Bei konstanten Umgebungsbedingungen (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels) ist die Löslichkeit von CTS und seiner Derivate insbesondere von der Art des Lösungsmittels abhängig (Abb. 8.8):

- CTS (rote Kurve) quillt bis zu 150 % in VE-Wasser, löst sich jedoch nicht.
- modifiziertes Chitosan (CTS E.8, braune Kurve) quillt in VE-Wasser zunächst nur geringfügig, löst sich dann aber rasch.
- wasserlösliche Schlichte mit CTS-Zusatz von 2 - 5 % ist leicht löslich, d.h. die Mischung verhält sich ähnlich wie das reine wasserlösliche Schlichtemittel.

Ein konventionelles Schlichtemittel auf Basis wasserlöslicher Stärke löst sich i.a. rasch und ohne Quellung auf. CTS zeigt dagegen zunächst ein Quellverhalten. Ob es in Lösung geht, hängt von der Art der Lösungsmittels, der Molmasse und der Modifikation des CTS ab.

Die Quellung ist ein initialer Vorgang zur Lösung des Chitosan, welche die Bewegung der Polymerkette und die Wasserdurchlässigkeit verbessert und dadurch die Wasserlöslichkeit erhöht.

Zur Wasserlöslichkeit wurden neben der CTS-Modifizierung auch das Lösemittel und der zeitliche Verlauf des Lösungsvorgangs analysiert (Abb. 8.7a und b):

- CTS Filme quellen in reinem Wasser an, lösen sich aber nicht vollständig auf.
- Je höher die Molmasse, desto geringer ist der Anteil der gelösten Substanz.
- Durch Zugabe von Essigsäure wird die Quellung verstärkt und beschleunigt, so dass der Film anschließend in Lösung geht. Je niedriger der pH-Wert ist, desto größer ist die Protonisierungsgeschwindigkeit durch die größere Zahl der positiven Ionen, so dass der Quellungseffekt größer wird (Abb. 8.7a im Vergleich zu b).

8.2.6 Zusammenfassende Diskussion

Die Zunahme des Molekulargewichts von Chitosan, d.h. längerer Polymerketten, erhöht die Festigkeit und Dehnung, Klebkraft bzw. Adhäsionskraft mit der Faser sowie die Feuchtigkeitsabsorption aufgrund der höheren Anzahl von -NH_2 -Gruppen. Eine größere Molmasse bzw. hohe Viskosität von Chitosan bedeutet auch eine hohe Kohäsionskraft (Oberflächenspannung) zwischen den Molekülen. Die höhere Oberflächenspannung der Schlichteflotte bedeutet jedoch auch ein Verarbeitungsproblem durch das schlechtere Benetzungsverhalten.

Es gibt folgende Möglichkeiten zur Verminderung der Oberflächenspannung:

- Erhöhung der inneren Energie der Schlichteflotte mittels thermischer Energie, damit die Mobilität, Penetration und die Benetzungsfähigkeit verbessert werden.
- Veränderung der Oberflächenspannung durch Zugabe von Wachs oder Zugabe von anderen oberflächenaktiven Substanzen. Diese Additive vermindern die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Schlichteflotte und führen zur Abnahme der freien Energie.

In experimentellen Anwendungen hat sich gezeigt, dass die Oberflächenspannung nicht abhängig ist von der Flottenkonzentration. Die Wasserlöslichkeit und Quellbarkeit von reinem Chitosan sind dagegen stark von der Molmasse abhängig: je größer die Molmasse ist, desto schwerer ist Chitosan zu lösen und zu quellen. Wachszugaben führen durch die geringere Oberflächenspannung zu einer besseren Benetzung des Kettgarns und leichterem Penetration und reduzieren gleichzeitig den Reibkoeffizienten. Daraus resultiert beim Schlichtprozess eine Verringerung der Teilkraft verklebter Kettgarne im Teilfeld mit der Folge der Verbesserung der Gleiteigenschaften und der Verringerung von Fadenbrüchen beim Webprozess.

8.3 Filmfestigkeit und Filmdehnung

An Schlichtefilmen wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

- Festigkeits-/Dehnungsverlauf zur Ermittlung der Reißarbeit von Filmen
- Ermittlung der Höchstzug- und Bruchzugkraft und der entsprechenden Dehnungen.

Die Filmreißversuche geben im Hinblick auf die Scheuerbeständigkeit und das Webverhalten wichtige Basisinformationen (Abb. 8.9).

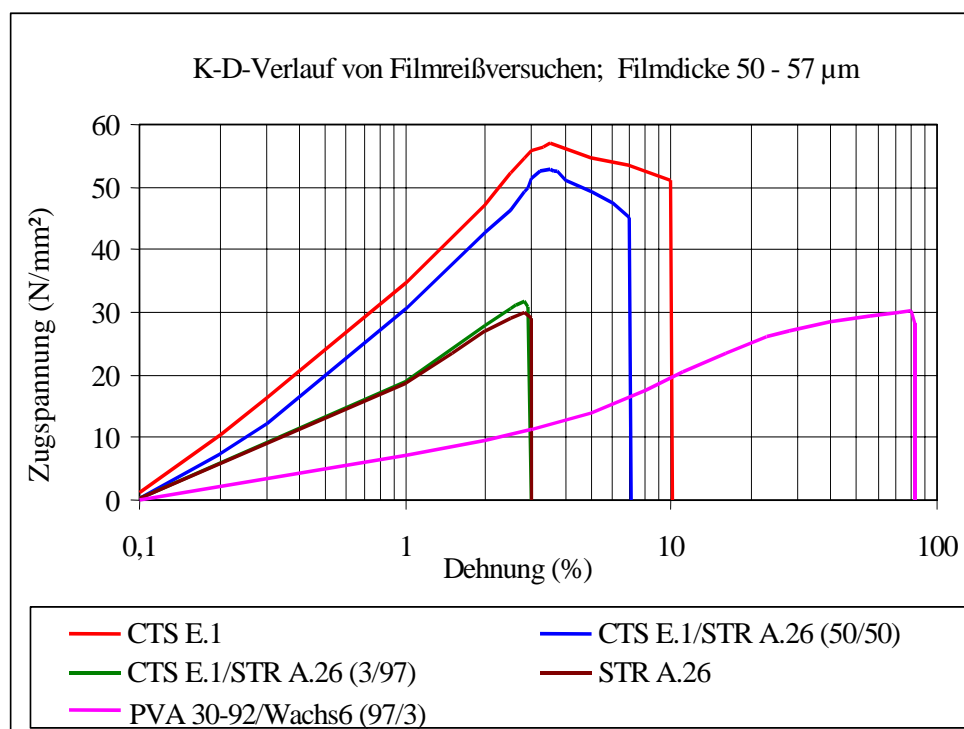


Abb. 8.9: Filmreißfestigkeit und -dehnung

Der Chitosanfilm zeigt im Vergleich mit anderen Schlichtemittelfilmen (Abb. 8.9 und 8.10) den höchsten Modul, d.h. die höchste Festigkeit bei einer definierten Dehnung sowie eine höhere Dehnung bis zum Bruch als sonstige naturbasierte Schlichtemittel (z.B. Stärke, CMS, CMC). Die hohe Dehnfähigkeit des Schlichtefilms ist bei hochbeanspruchten Ketten im Webprozess eine wichtige Voraussetzung für eine dauerhaft wirksame Schutzfunktion und damit für die Abrasionsbeständigkeit des Garns. Hervorzuheben ist auch das verzögerte Versagensverhalten: Der CTS Film verliert ab 3 % Dehnung allmählich an Festigkeit, bevor er endgültig reißt. Nur PVA 30-92 als synthetische Schlichte zeigt mit 82 % eine höhere Dehnung und

somit auch eine große Reißarbeit. Anhand der Filmfestigkeit wird deutlich, dass die Kohäsion von Chitosan wesentlich höher ist als bei anderen praxisrelevanten Schlichtemitteln.

Da Chitosan bislang ein vergleichsweise hochpreisiger Rohstoff ist, wurden in dieser Arbeit kostengünstige Mischungen aus CTS und stärkebasierten Schlichtemitteln analysiert.

Abb. 8.10 stellt typische Diagramme der Festigkeit und Dehnung bei Variation des Anteils von CTS in der Mischung dar: Mit höherem CTS-Anteil nehmen Festigkeit und Dehnung des Filmes zu.

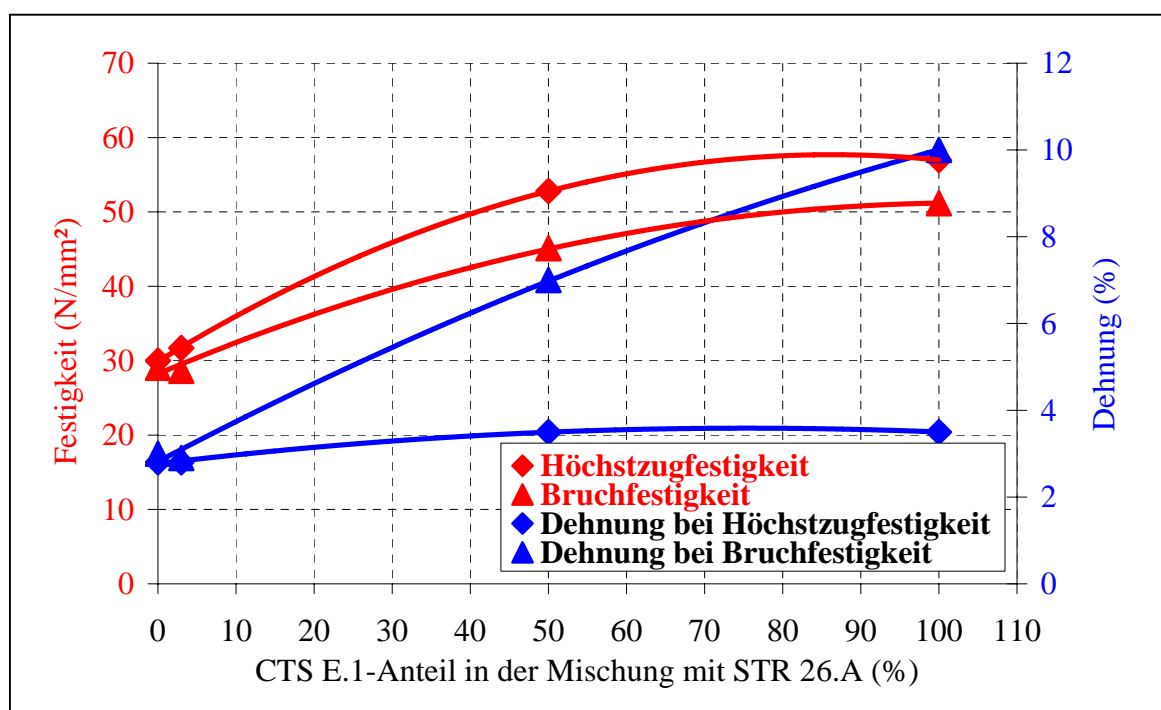


Abb. 8.10: Höchstzugfestigkeit/-dehnung und Bruchzugfestigkeit/-dehnung von Schlichtefilmen mit unterschiedlichem CTS-Anteil

8.4 Mischbarkeit von Chitosan mit konventionellen Schlichtemitteln

Die Mischung von CTS mit konventionellen Schlichtemitteln ist aus ökonomischen Gründen sinnvoll. Folgende detaillierten Untersuchungen wurden hierzu vorgenommen:

- Prüfung der Verträglichkeit von Chitosan mit unterschiedlichen Schlichtemitteltypen
- Anwendung von CTS in Mischung mit preiswerteren Schlichtemitteln
- Optimierung von Mischungen.

8.4.1 Verträglichkeitstests

Bei den Analysen wurde Chitosan in 1%iger Essigsäure angelöst und ein pH-Wert zwischen 4,5 bis 5,5 angestrebt. Die Verträglichkeitsprüfungen erfolgten mit CTS E.1 und konventionellen Schlichtemitteln aus verschiedenen Rohstoffklassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Verträglichkeit konventioneller Schlichtemittel mit Chitosan

Schlichtemittelarten	Ladung	Mischbarkeit mit Chitosanlösung
STR A.26	kationisch	ja, homogene Lösung
STR A.27	kationisch	ja, homogene Lösung
STR A.25	kationisch	ja, homogene Lösung
PAM1	kationisch	ja, homogene Lösung, jedoch Blasenbildung
PVA 30-92	kationisch	ja, homogene Lösung
Wachs1	nichtionogen	ja, homogene Lösung
Wachs2	nichtionogen	ja, homogene Lösung
Wachs3	anionisch	ja, homogene Lösung bei einer Temperatur über 65°C
SCM1	nichtionogen	nein, Ausflockung
CMC1	anionisch	nein, Ausflockung
CMC2	anionisch	nein, Ausflockung
Wachs5	anionisch	nein, Ausflockung

Die Mischbarkeit lässt sich auf einfache Prinzipien zurückführen:

- Wird das kationische CTS mit anionischen Schlichtemitteln gemischt, erfolgt eine starke Anziehung der Moleküle, daraus eine Agglomeration und als Folge eine Ausflockung.
- Verträglich sind Mischungen mit kationischen Schlichtemitteln bzw. nichtionogenen Substanzen.
- Anionische Wachse lassen sich bei höherer Temperatur ebenfalls homogenisieren. Die höhere Temperatur ist für das untersuchte Schmelzwachs zwingend erforderlich, um über

die Schmelztemperatur zu kommen. Bei diesen höheren Temperaturen sind anionische Wechselwirkungen nur in geringem Maße festzustellen.

8.4.2 Optimale Mischungen mit natürlichen und synthetischen Schlichtemitteln

Chitosan als zelluloseverwandtes Derivat haftet auf Bw-Garnen besser als auf Polyester (Abb. 8.11). Daher sind Mischungen aus CTS und Stärke für Zellulosegarne bestens geeignet.

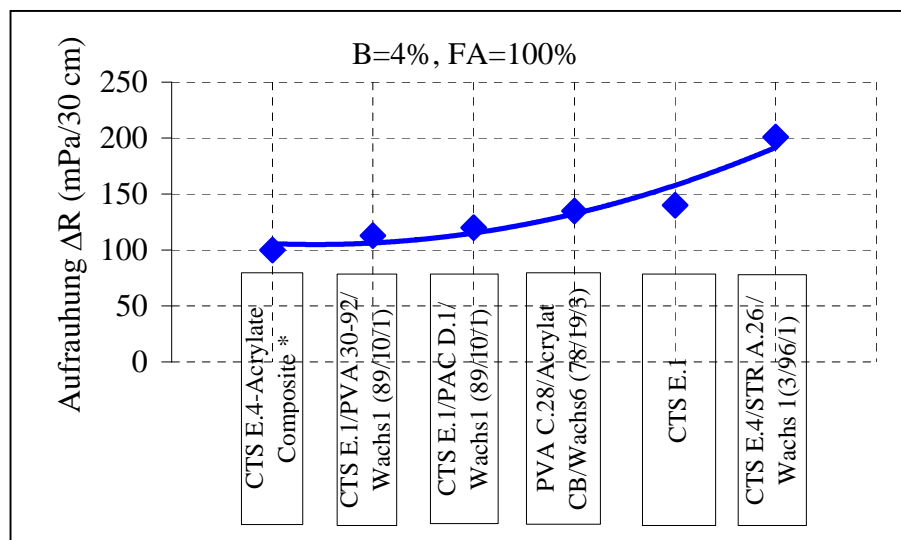


Abb. 8.11: Garnaufrauhung im Quick-Size-Tester: PVA- und Acrylat-Mischung mit CTS im Vergleich zu Standardrezepten

Nach den vorliegenden Analysen erfordern synthetische Garne zur Verbesserung der Haftung und damit des Webverhaltens (Kriterium Aufrauhung) zumindest einen hohen Anteil an synthetischem Schlichtemittel:

- Chitosan in Mischung mit synthetischen Schlichtemitteln (Abb. 8.11) ist hier deutlich besser geeignet als reines CTS bzw. CTS-STR-Mischungen.
- Ein in einem orientierenden Grundlagenversuch durch Pfropfpolymerisation erzeugtes Produkt mit CTS und synthetischen Polymeren auf der Basis von Acrylaten zeigte ein hervorragendes Webverhalten. Daraus ergibt sich zusätzliches Entwicklungspotential.

* FA=20% bei K=19,3%

8.4.3 Einfluss der Wachzugabe zu Chitosan- und Mischschlichteflotten

Wachzugaben in der Schlichteflotte verbessern in der Regel die Benetzung und damit die Haftung des Schlichtefilms am Garn und reduzieren den Reibungswert gegenüber Metallelementen, was zu einem besseren Webverhalten führt.

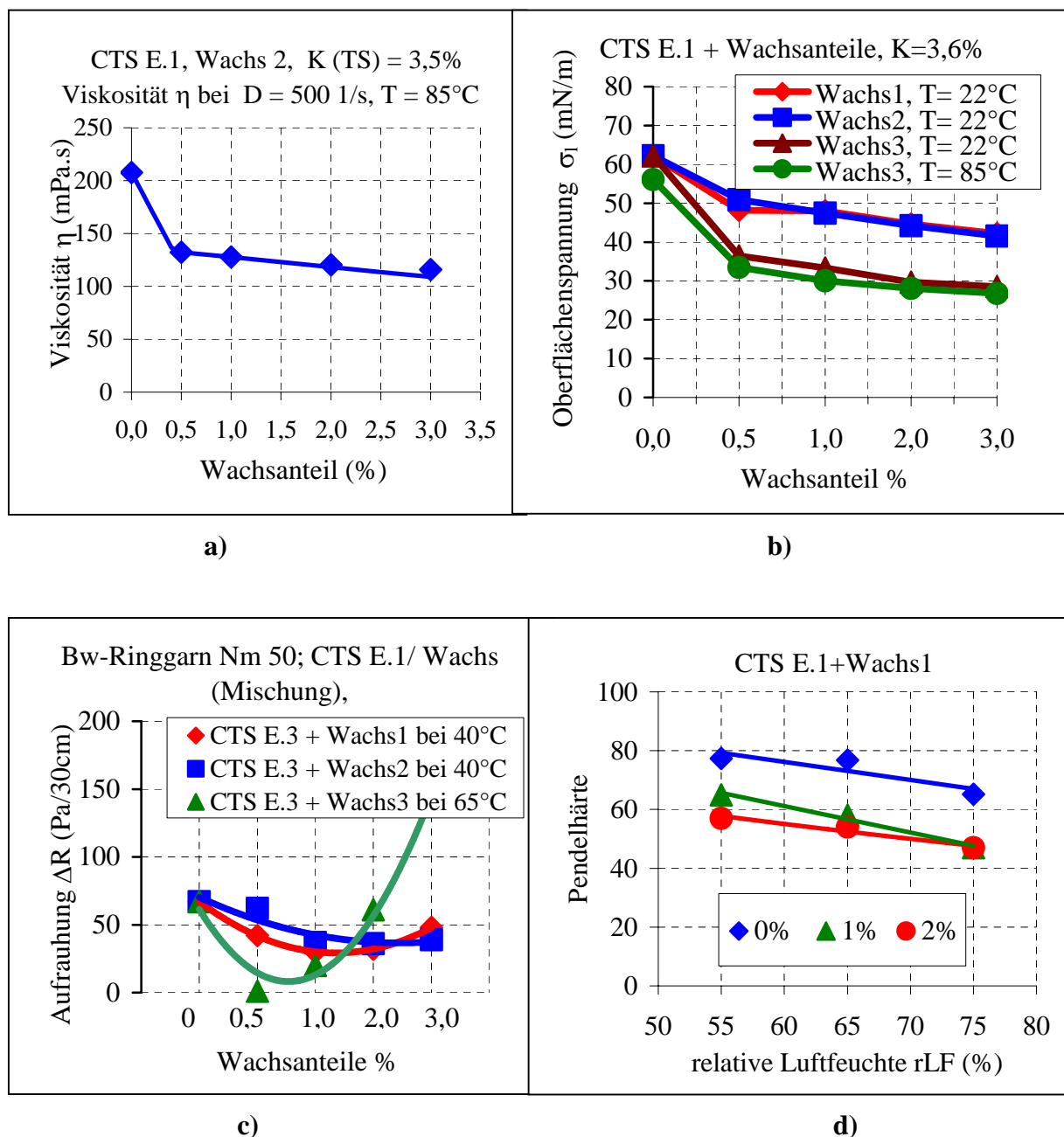


Abb. 8.12: Veränderung
 a) der Viskosität,
 b) der Oberflächenspannung,
 c) des Webverhaltens und
 d) der Pendelhärte
 durch unterschiedliche Wachzugaben

Bei den Untersuchungen zum Einfluss von Wachszugaben auf die Viskosität und Oberflächenspannung der Schlichteflotte wurden die Chitosananteile in der Mischung, die Temperaturen der Schlichteflotte, das Garnmaterial, die Flottenkonzentration sowie die Wachstypen variiert.

In Abb. 8.12 a-b sind die Veränderungen der Viskosität und der Oberflächenspannung bei Wachszugabe in die Chitosanlösung dargestellt:

- Die Viskosität sinkt bei geringen Wachsannteilen (bis 0,5 %) erstaunlicherweise stark ab. Höhere Zugaben (> 0,5 %) bewirken praktisch keine Veränderungen mehr.
- Zwei Wachstypen (Wachs1 und Wachs2) führen in etwa zur gleichen Reduzierung der Oberflächenspannung.
- Die Wachstypen 3 ist ein Schmelzwachs, das zunächst erwärmt und dann mit Chitosan gemischt wurde. Hier zeigt sich die niedrigste Oberflächenspannung bei den beiden untersuchten Temperaturen von 22 °C und 85 °C.
- Bei 85 °C liegt die Oberflächenspannung generell unterhalb des für die Schlichterei erforderlichen Wertes.

Die Vorteile der Wachszugabe liegen in einer merklichen Reduzierung der Viskosität sowie einer besseren Benetzung durch die Reduzierung der Oberflächenspannung. Die Folgen sind eine Reduzierung der Filmhärte (Abb. 8.12d) und die Verbesserung des Webverhaltens.

8.4.4 Rheologie von Stärke-Chitosan-Wachsmischungen

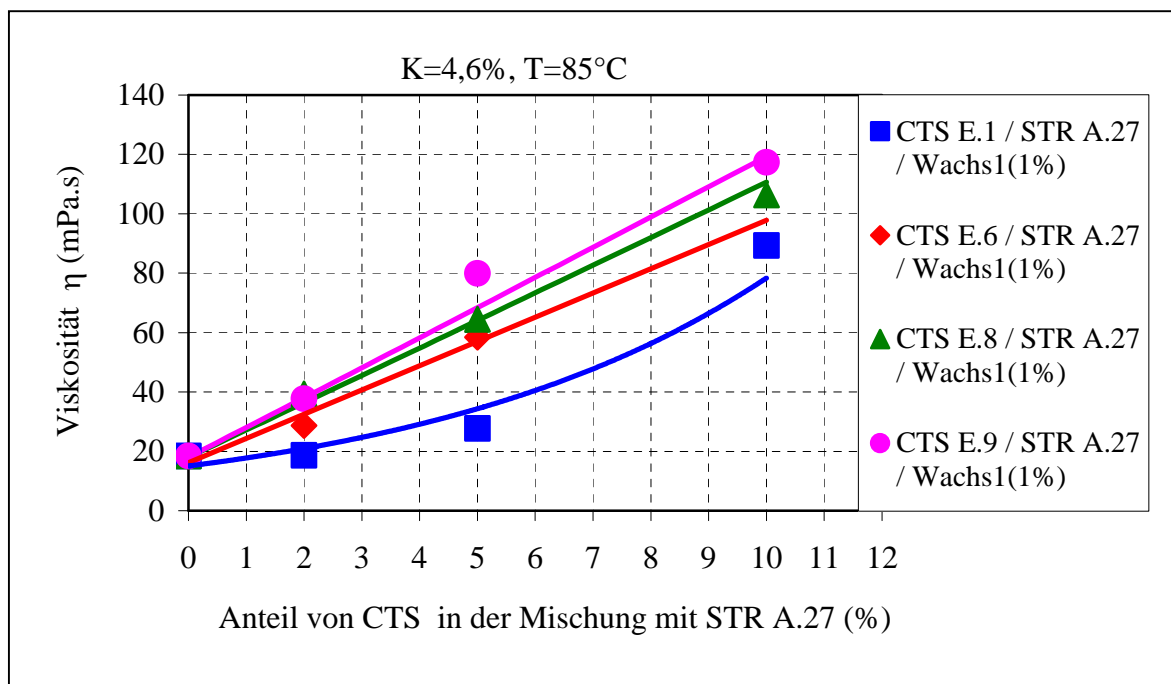


Abb. 8.13: Rheologie der Stärke-Chitosanmischung

In Abb. 8.13 ist die prinzipielle Abhängigkeit der Viskosität von der Zumischung von Chitosan in eine Stärkelösung dargestellt. Die Viskosität steigt erwartungsgemäß mit höherer Molmasse des CTS an.

Die 4,6 %ige Chitosanlösung (CTS E.1) hat eine Viskosität von 80 mPa's, die ebenfalls 4,6 %ige Stärkelösung eine Viskosität von 20 mPa's. Die Viskosität der Mischung von 4,6 %iger Chitosanlösung und 4,6 %iger Stärkelösung beträgt 80 mPa's, d.h. die Chitosan-Stärke-Mischung zeigt einen deutlich höheren Viskositätswert als aufgrund der Viskositäten der Einzellösungen anzunehmen war.

8.4.5 Zusammenfassende Diskussion

Ergänzend zu den Untersuchungen an Schlichteflotten aus CTS und Wachsen wurden die Verträglichkeit von Chitosan mit weiteren Schlichtemitteln und die entsprechenden Kennwerte zur Beurteilung des Webverhaltens geprüft. Säurehaltige CTS-Lösung sollte mit konventionellen Schlichtemitteln immer vorsichtig gemischt werden. Wegen der Carboxymethylgruppe von CMS und CMC ist reines CTS mit diesen nicht mischbar. Unter wirtschaftlichen As-

pekten zeigt sich hochmolekulares Chitosan als beste Variante für die Praxisanwendung. Je nach Verträglichkeit und den Anforderungen an das Schlichtemittel werden folgende Rezepte aus Chitosan bzw. mit CTS-Zusatz in konventionellen Schlichtemischungen vorgeschlagen:

CTS/CTS-Zusatz	Anwendungsziele
Reines Chitosan:	Permanentauftrag
Wasserlösliches Chitosan:	Recycling (ökonomisch/ökologischer Vorteil)
Als Zusatz zu Stärke:	Entschlichten der Stärke und von CTS oder CTS bleibt permanent im Gewebe
Als Zusatz zu PVA/PAC:	PVA/PAC zum Recycling, d.h. CTS bleibt permanent im Gewebe (ökonomische und ökologische Vorteile)

Chitosan hat eine große Affinität mit Zellulosegarnen. Synthetische Garne benötigen jedoch eher ein synthetisches Schlichtemittel. Deshalb wirken sich die positiven Eigenschaften von Chitosan bei synthetischen Garnen nur in einer Mischung mit synthetischen Schlichtemitteln, z.B. PVA, aus.

8.5 Entwicklung von wasserlöslichem Chitosan

8.5.1 Chemische bzw. physikalische Modifizierung

Für die Entschlichtung nach der Gewebeerstellung ist die unvollständige Wasserlöslichkeit der Standard-CTS-Produkte kontraproduktiv. Deshalb wurden im Zuge der Arbeit gemeinsam mit den Industriepartnern CTS-Modifikationen vorgenommen, um die gewünschte Wasserlöslichkeit sicherzustellen.

Folgende chemische Modifikationen wurden durchgeführt:

a) Kationische Substitutionen (z.B. Carboxyalkalierung: Methylierung, Propylierung und Butylierung)

Entwicklung eines Carboxymethylchitosan CMCTS durch eine Carboxymethylierung von Chitosan: Dabei wird Chitosan entweder an Stelle der OH-Gruppe (O-Carboxymethylchitosan) oder an der NH₂-Gruppe (N-Carboxymethylchitosan) substituiert (Abb. 8.14), wobei das Agens kationischen Charakter besitzt.

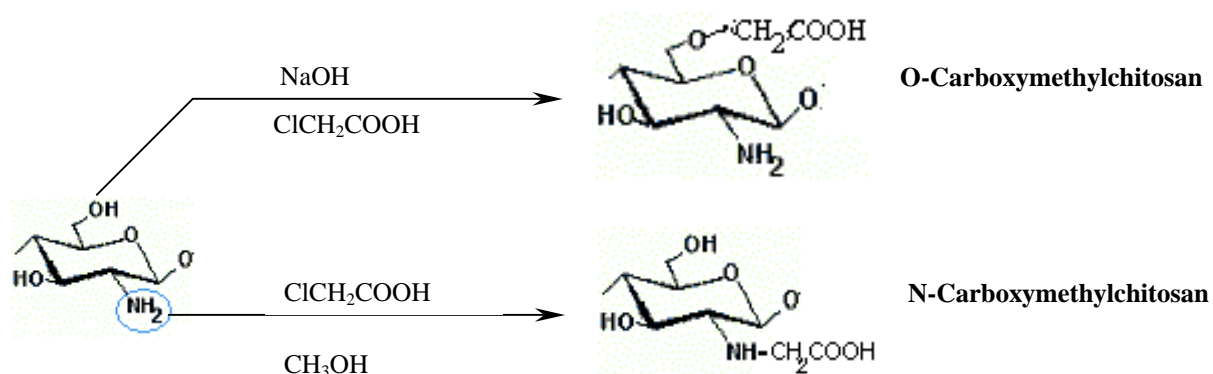


Abb. 8.14: Kationische Substitutionen

b) CTS mit PVA/Acrylat durch Pfropfpolymerisation

Chitosan/Polyacrylsäure können einen Polyelektrolytkomplex ausbilden (a) und auch je nach Prozessführung zu Graft-Addukten (b und c) führen.

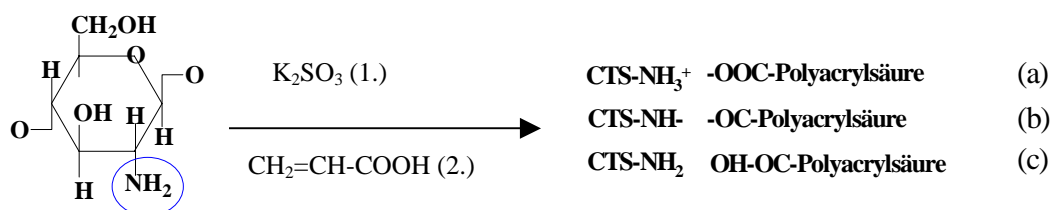


Abb. 8.15: Pfropfpolymerisation

c) CTS mit Stärke durch Mischung

Zunächst wurde Stärke bei 90 °C 30 min gekocht, anschließend wurden unterschiedliche Anteile (50%, 70%, 75%, 90%, 95%, 97%, 98%, und 99%) von Stärke mit unterschiedlichen Chitosantypen durchgemischt.

d) CTS mit Galaktomannan durch Mischung

Zunächst wurde Galaktomannan bei 90 °C 30 min gekocht, anschließend wurden unterschiedliche Anteile (95%, 96%, 97% und 98%) von Galaktomannan mit unterschiedlichen Chitosantypen durchgemischt.

e) CTS mit Stärke durch physikalische Extrusion

Bei den Extruderversuchen mit Chitosan musste das Chitosan zuerst in Essigsäure gelöst werden. Die Temperaturen lagen bei ca. 130°C und die Durchsatzmenge betrug ca. 50 kg/h. Dabei wurde das gelöste CTS in kleinen Mengen zur wasserlöslichen Stärke zudosiert. Die Versuche wurden bei der Firma Emslandstärke im Extruder durchgeführt.

f) CTS mit PEG (Mw 20000) durch Mischung

Unterschiedliche Anteile (1%, 2%, 3% und 5%) von Polyethylenglykol PEG (Mw 20000) wurden mit CTS E.1 bei Raumtemperatur durchgemischt.

Ergebnisse:

Folgende wasserlösliche Produkte konnten aus den Tests entwickelt werden:

- (1) CTS-wasserlösliche Stärkemischung (Lösung)
- (2) CTS-wasserlösliche PVA/Arcylat Mischung oder Composite (Lösung, pfpolymerisiert)
- (3) CTS-wasserlösliches Stärke-Mischcompound (Pulver, extrudiert)
- (4) Reines CTS mit chemischer und physikalischer Modifikation (Flocken, extrudiert)
- (5) Wasserlösliches reines Chitosan (Pulver).

Diese Produkte zeigten gute Ergebnisse beim Einsatz in der Schlichterei (vgl. Kap. 8.4.2 und 8.5.2).

Folgende Modifikationen zeigten dagegen einen raschen Verlust der Filmbildungs- und Klebkrafteigenschaften:

- (6) Carboxymethylchitosan (CMCTS)
- (7) CTS-Galaktomannanmischung
- (8) Cationsan (ein Handelsprodukt).

8.5.2 Webverhalten mit wasserlöslichen CTS-Schichten

Zur Beurteilung des Webverhaltens unter Einsatz von wasserlöslichen CTS-Schichten wurden Versuche mit dem Quick-Size-Tester vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.16 wiedergegeben:

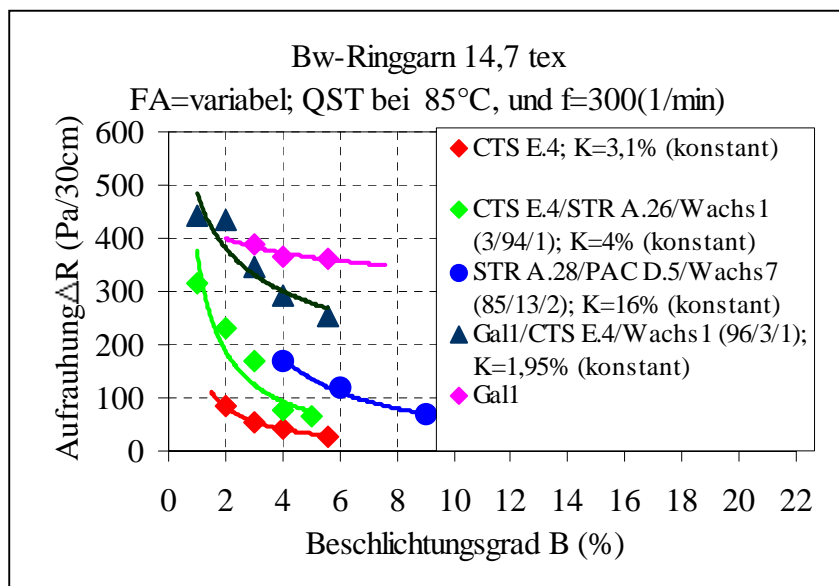
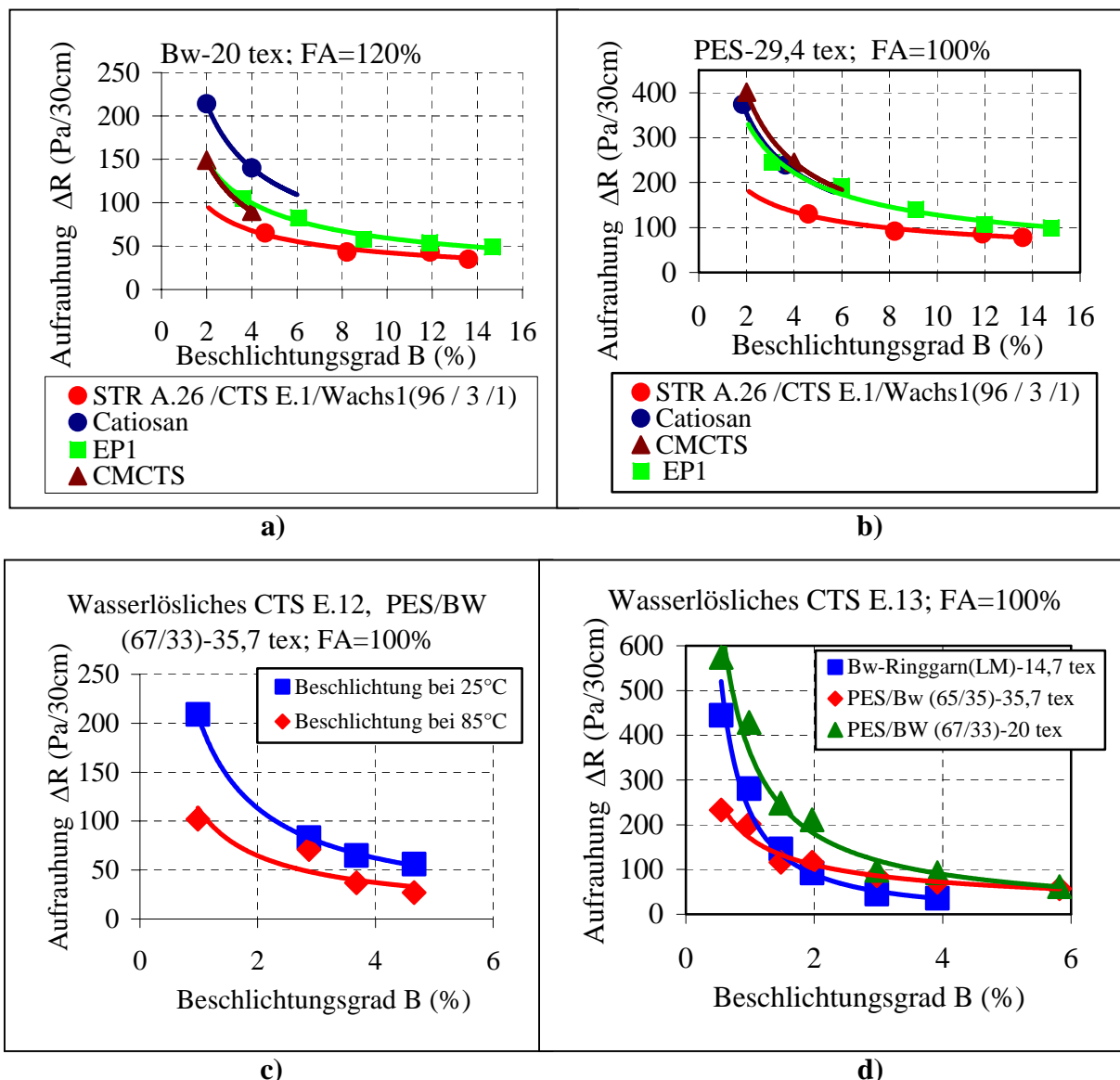


Abb. 8.16: Webverhalten der wasserlöslichen CTS-Derivate im Vergleich mit konventionellen Schlichtemitteln

In Abb. 8.16 ist die Aufrauung als Kriterium für das Webverhalten für die Modifikation von Chitosan bzw. die Mischungen von Chitosan mit natürlichen sowie synthetischen Schlichtemitteln dargestellt. Das Webverhalten mit Bw-Garn ist dabei mehr oder weniger schlechter als bei originalem Chitosan. Chitosan-Galaktomannan zeigt kein gutes Webverhalten.



**Abb. 8.17: Webverhalten verschiedener wasserlöslicher Chitosanderivate QST bei $T=85^{\circ}\text{C}$ und $f=300(1/\text{min})$.
Wasserlösliche Chitosanderivate bei**
a) Bw-Garn
b) PES-Garn und modifiziertes wasserlösliches Chitosan
c) CTS E.8
d) CTS E.9

Die Kennlinien zum Webverhalten unterschiedlicher Garne mit unterschiedlich derivatisiertem Chitosan und Mischcompounds (Abb. 8.17a und b) zeigen:

- Bereits ein kleiner Anteil von Chitosan in der wasserlöslichen Stärkemischung erzeugt ein sehr gutes Webverhalten.
- Das extrudierte Mischprodukt aus Stärke und dem CTS-Produkt EP zeigt demgegenüber einen geringfügigen Abfall im Webverhalten.
- Kationisch substituierte Chitosanschichten zeigen generell ein schlechteres Webverhalten.

8.5.3 Molekularabbau

Als Alternative zur chemisch/physikalischen Modifizierung wurden zur Erzielung der Wasserlöslichkeit Grundlagenanalysen zum Molekularabbau durchgeführt (geringere Molmassen haben mehrere wasserlösliche Endgruppen). Dieser Abbau kann gezielt oder ungewollt auftreten:

1. Molekularabbau zur Optimierung des Chitosanschlichtemittels und des Schlichtprozesses, z.B. zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, der Molmassenverteilung usw. Dafür werden enzymatische, chemische (Na-Nitrit, O_3/H_2O_2) und chemisch/physikalische (Extrusion: mechanisch/thermisch/chemisch) Verfahren eingesetzt (Tab. 8.5).

Tabelle 8.5: Methoden und Effizienz zum Molmassenabbau

Chemikalien/ Reagens	Vor-/Nachteile	Anwendung
Enzyme	Vorteil: schnell; Nachteil: Säurekultur	Entschlichtung
O_3/H_2O_2	lösungsmittelfrei, aber Produkt enthält zuviel –CHO; undefinierte Abbauprodukte	zur Herstellung kleiner Molmassen sowie von Oligochitosan geeignet
Na-Nitrit	sehr schnell Produkt enthält auch –CHO	Nitroso-Chitosan kann Chitosan mit definierter Kettenlänge auf schonende Weise herstellen.
Säure	Durch Hydrolyse bei Anwendung von Stark-Säure (z.B. HCl) Nachteil: langwierig	Nicht anwendbar

2. Ungewollter Molekularabbau bei der Chitosananwendung, z.B. durch thermischen Abbau während des Schlichtprozesses, ist i.a. mit nachteiligen Folgen wie einer Viskositätsabnahme und damit einem schlechteren Webverhalten verbunden.

Die Analysen am QuickSizeTester zeigten jedoch mit den abgebauten CTS-Varianten keine befriedigenden Ergebnisse.

8.5.4 Zusammenfassende Diskussion

Zur Erzielung der Wasserlöslichkeit des zunächst nicht wasserlöslichen Chitosans sind folgende Modifikationen möglich:

- Molekülkettenverkürzung des Chitosan
- Versetzung mit wasserlöslichen Gruppen (Abb. 8.15)
- Mischung mit wasserlöslichen Schlichtemitteln in geringen Dosierungen
- Co-Polymerisation mit natürlichen sowie synthetischen Polymeren

8.6 Thermischer Abbau von Chitosan

Während des Schlichtprozesses ist der thermisch induzierte Molekulargewichtsabbau des Chitosans zu beachten. Dazu wurden einige Analysen nach [1, 4] durchgeführt. Ziele dieser Untersuchungen sind:

- Optimierung des Schlichtprozesses zur Vermeidung bzw. Verminderung des thermischen Molekulargewichtsabbaues von Chitosan während der Erhitzung, des Kochens und der Trocknung.
- Verbesserung der Schlichterückgewinnung und der Qualität der zurückgewonnenen Schlichte.

Die thermische Veränderung von CTS wurde dazu in verschiedenen Phasen gemessen und anhand folgender Kennwerte beurteilt:

Flüssige CTS-Lösung:

- Viskosität
- Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Feste CTS-Filme:

- Kristallinität und Amorphstruktur von Filmen bei unterschiedlichen Trocknungs- und Klimatisierungsbedingungen
- Enthalpie an den Übergangstemperaturen (T_g , T_m und T_z) der Phasenänderungen durch DSC-Untersuchungen.

Trocknung des Garnes:

- Websimulation am QST bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen.

Die Untersuchungen ergaben:

Das thermische Verhalten bzw. die Stabilität der CTS-Lösung wurde bei Raumtemperatur und im Kühlschrank (6 °C) anhand der Viskosität beurteilt (Abb. 8.18). Ergebnisse:

- Während der Lagerung bei niedriger Temperatur tritt kein Viskositätsverlust auf.
- Bei Raumtemperatur (20 – 25 °C) tritt über einen Zeitraum von 30 Tagen eine deutliche Abnahme der Viskosität auf.

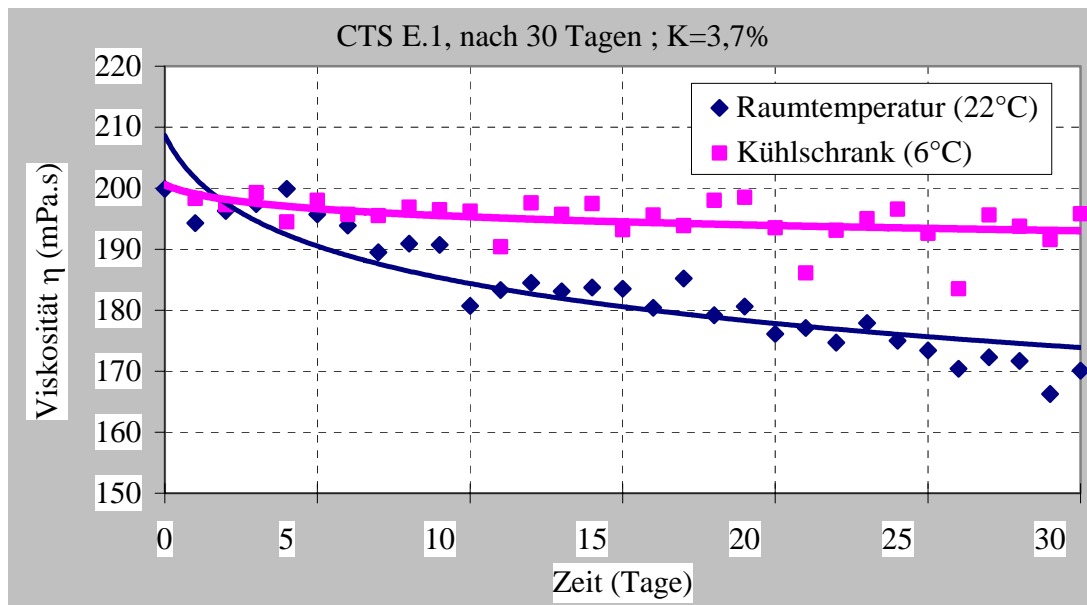


Abb. 8.18: Änderung der Viskosität der Chitosan-Lösung

Das thermische Verhalten des Chitosan-Films bzw. der Abbau der CTS-Moleküle kann anhand der amorphen und kristallinen Anteile im CTS-Film beim XRD-Experiment ermittelt werden. Dabei wird die Intensität des gebeugten Strahls in kleinen gebeugten Winkeln ($\sim 5 - 30^\circ$) gemessen [2].

In Abb. 8.19 ist der thermische Abbau der CTS-Filme bei der XRD-Untersuchung dargestellt. Die XRD-Kurven verschiedener Filme zeigen einen fortschreitenden Verlust der kristallinen Struktur bei der raschen Trocknung sowie der dauerhaften Klimatisierung der Filme. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Chitosanfilm weist einen höheren Kristallteil auf, wenn er bei $40 - 60^\circ\text{C}$ getrocknet wird.
- Über 90°C nehmen die Kristallanteile stufenweise ab; bei 180°C ist nur noch ein sehr kleiner Teil kristallin.

Wenn man den Film bei 90°C über eine lange Zeit klimatisiert, liegt kein Kristallanteil mehr vor.

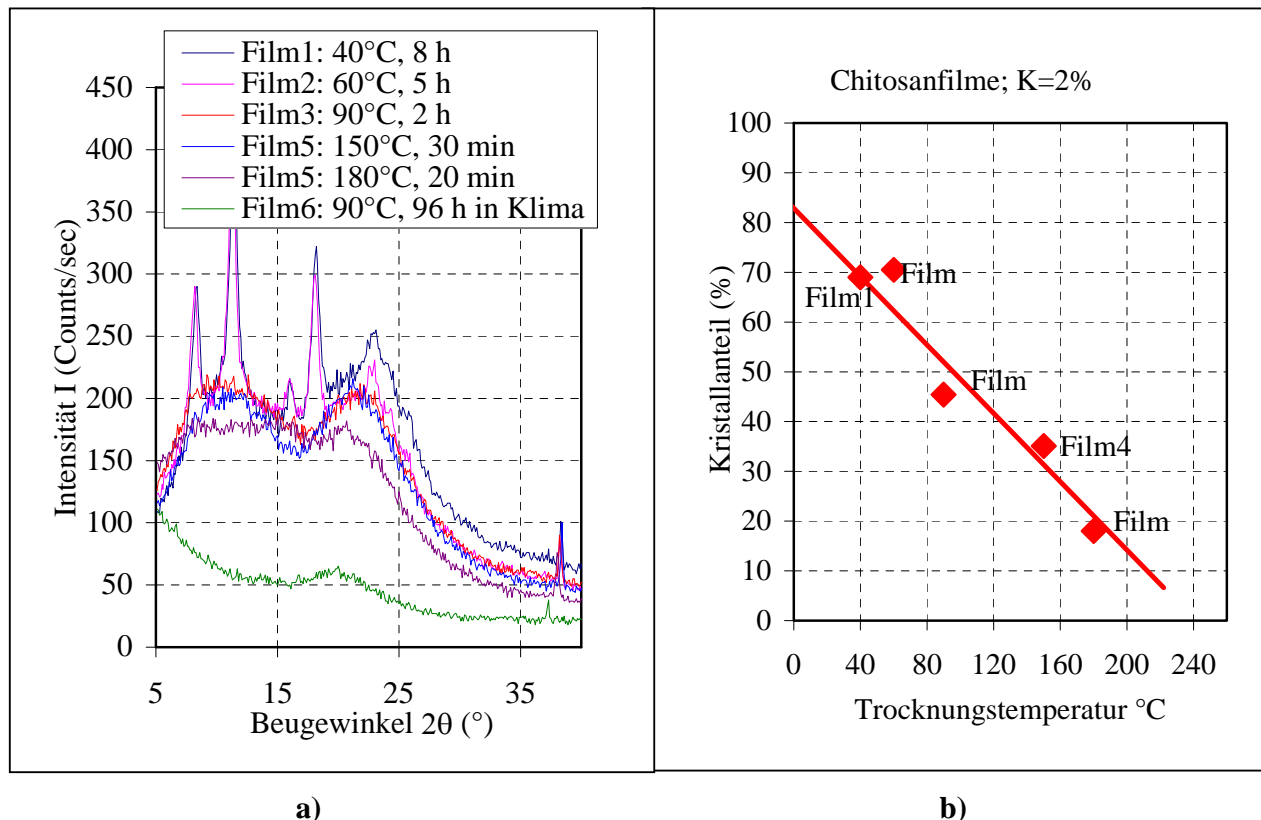


Abb. 8.19: Verhältnis des kristallinen/amorphen Teils bei unterschiedlicher Trocknung und Klimatisierung: a) XRD-Kurve, b) Kristallanteil der Filme

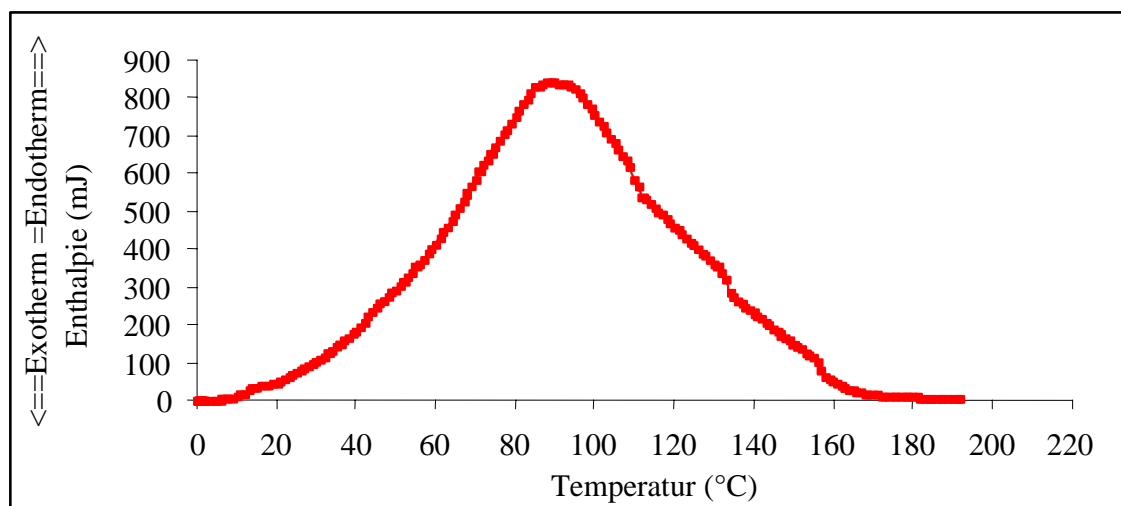


Abb. 8.20: DSC-Thermogramm für CTS E.1 (Film 6)

Ein ähnliches Resultat erbrachte die thermographische DSC-Analyse (Abb. 8.20): In der DSC-Kurve gibt es keine exothermischen Peaks (Film 6), d.h. es liegt kein nennenswerter Brennwert

im Film vor. Grundsätzlich gilt, dass je nach Trocknungs- und Klimatisierungsbedingungen ein starker Abbau der Molekülketten des CTS stattfinden kann.

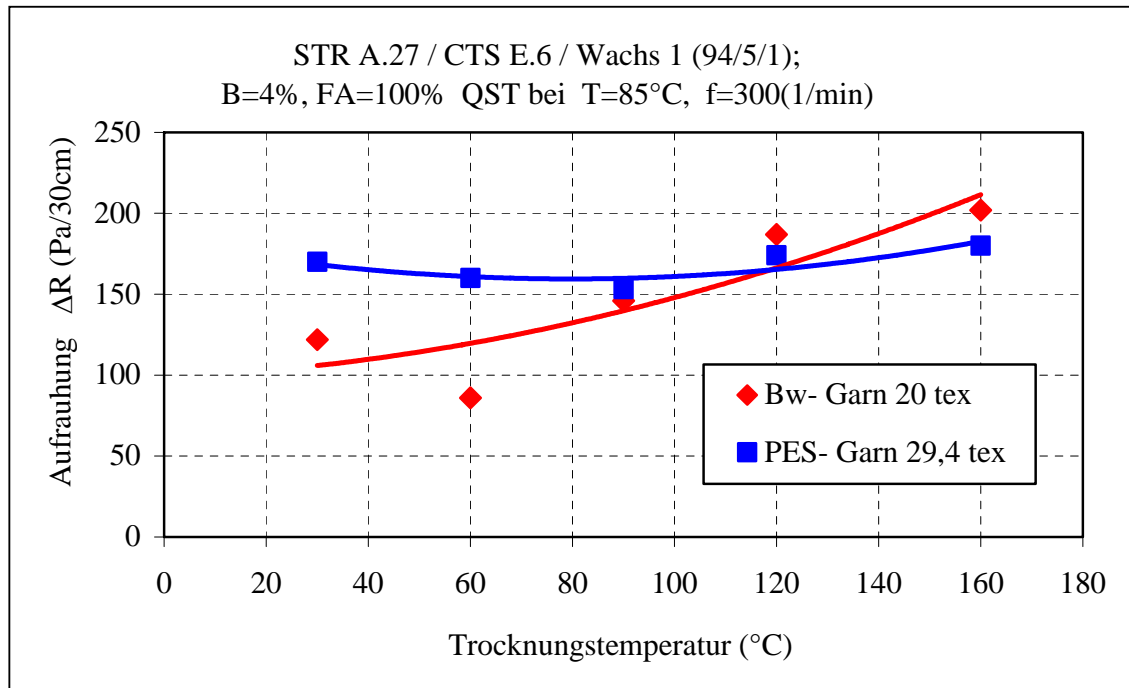


Abb. 8.21: Einfluss der Trocknungstemperatur auf das Webverhalten

Die Versuche zum Einfluss der Trocknungstemperatur der Stärke / CTS-Mischung (Abb. 8.21) auf das Webverhalten belegen eine geringere Garnaufrauhung bei optimalen Trocknungstemperaturen. Die Trocknung des beschichteten Garns am QST liegt zwischen ca. 60 °C und 90 °C und damit im günstigsten Bereich. Im Fall des Bw-Ringgarnes kann von einer Strukturveränderung des Schlichtemittels durch den thermischen Abbau der Moleküle bei Temperaturen über 90 °C ausgegangen werden. Der optimale Temperaturbereich für die Trocknung des beschichteten Garns liegt zwischen 40 °C und 60 °C.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: In flüssiger wie in fester Phase reagiert Chitosan empfindlich auf die Bedingungen während des Kochens, Trocknens und Klimatisierens. CTS verliert durch thermische Einwirkung an Stabilität. Die kristallinen Anteile gehen mit höherer Temperatur zurück, deshalb nehmen die amorphen zu. Je höher die Erhitzungstemperatur ist, desto größer ist der thermische Abbau. Das Trocknen bei Temperaturen über 90 °C verschlechtert das Webverhalten insbesondere bei Baumwollgarn.

8.7 Entwicklung von optimierten Schlichteparametern für den Chitosaneinsatz

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter des Schlichtprozesses im Hinblick auf die Applikation und das Webverhalten analysiert und daraus die Empfehlungen für eine optimale Verarbeitung von chitosanbasierten Schlichterezepten abgeleitet.

8.7.1 Beschlichtungstemperatur

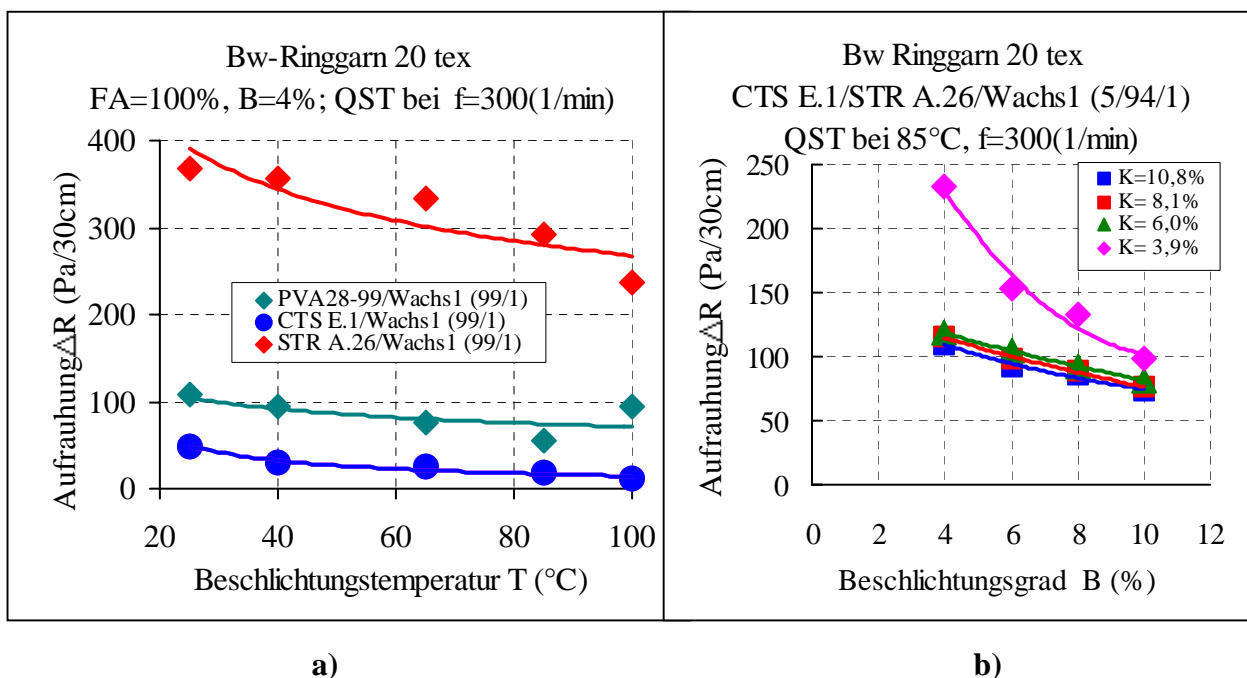


Abb. 8.22: Einfluss von a) Beschlichtungstemperatur und b) Flottenkonzentration und Beschichtungsgrad auf das Webverhalten

Zur Ermittlung der optimalen Beschlichtungstemperatur wurde die Flottentemperatur variiert: Abb. 8.22a zeigt eine Abnahme der Garnaufrauhung bei höherer Applikationstemperatur. Somit kann auch bei chitosanbasierten Rezepten mit Bw-Garnen eine praxisübliche mittlere Temperatur von 85 °C beim Schlichten empfohlen werden.

Dieser Wert von 85 °C ist als optimale Temperatur im Hinblick auf das Benetzungsverhalten und die Verdampfungsprobleme bei noch höherer Temperatur im Schlichtetrog anzusehen. Bei diesen Analysen zeigte sich auch, dass beim Vergleich unterschiedlicher Schlichterezepte Chitosan für Bw-Garn das beste Webverhalten aufweist.

8.7.2 Konzentration und Beschichtungsgrad

In Abb.8.22b ist dargestellt, dass das Webverhalten eine direkte Proportionalität zur Flottenkonzentration und damit auch zum Beschichtungsgrad aufweist; je höher der Beschichtungsgrad, umso niedriger ist die Garnaufrauhung. Durch den höheren Schlichtemittelanteil

verbessert sich die Schutzwirkung und vermindert somit den Fadenverschleiß. Die erhöhte Flottenkonzentration führt durch die damit verbundene höhere Flottenviskosität zu einer ausgeprägteren Mantelbeschichtung.

Eine allgemeine Konzentrationsempfehlung kann jedoch nicht angegeben werden. Diese ist in der Regel von den Beanspruchungen beim Weben abhängig und damit stark artikel- und webmaschinenbezogen. Die untere Grenze des Beschichtungsgrades ergibt sich aus der geforderten Scheuerbeständigkeit, die obere durch den erschwerten Schussanschlag infolge der Erhöhung der Biegesteifigkeit des Kettgarns, aus der dann eine erhöhte Kettfadenbruchzahl [36] resultiert.

8.7.3 Einfluss des pH-Wertes auf Viskosität und Oberflächenspannung der Schlichteflotte

Das Ausgangsprodukt (Chitosan) muss in einem säurehaltigen Medium angelöst werden. Je niedriger der pH-Wert ist, desto größer ist die positive Ladung (NH_3^+) und umso schneller löst sich das Chitosan und bildet eine homogene Lösung. In Abb. 8.23 a sind die Änderungen der Viskosität und der Oberflächenspannung der Chitosanlösung bei Veränderung des pH-Wertes ersichtlich.

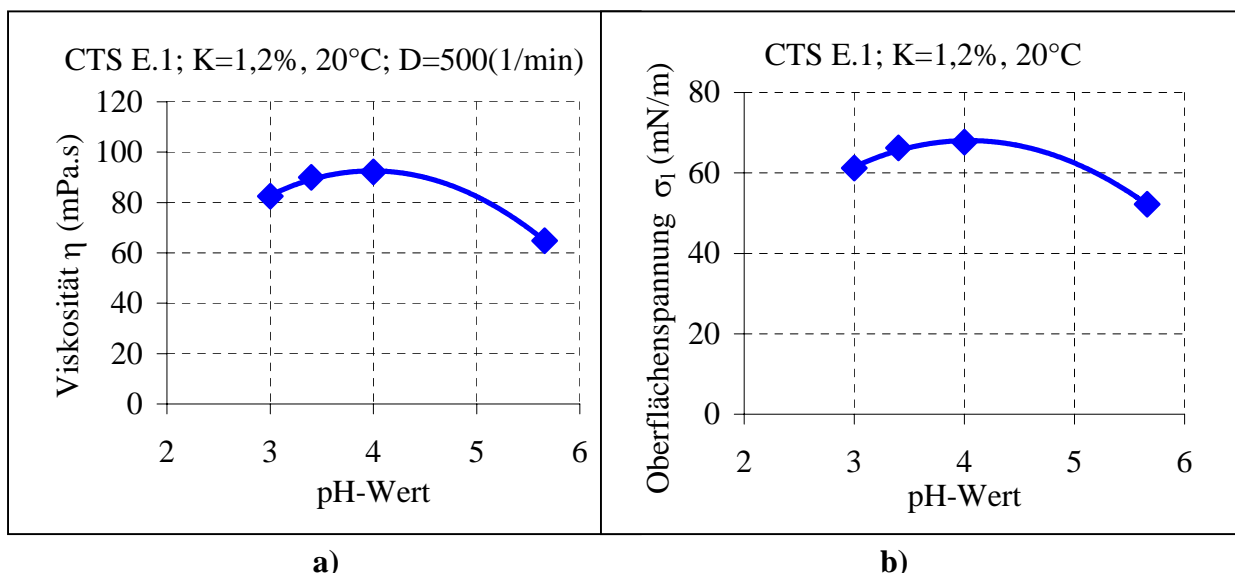


Abb. 8.23: Einfluss des pH-Wertes
a) auf Viskosität und
b) Oberflächenspannung der Chitosan-Schlichte (CTS E.1)

Chitosan zeigt somit die höchste Viskosität zwischen pH-Wert 3,5 und 5. Durch die Änderung des pH-Wertes variieren auch die intermolekularen Wechselwirkungen, die wiederum die Viskosität beeinflussen. Vergleichbare Ergebnisse ergeben die Messungen zur Oberfläch-

enspannung (Abb. 8.23 b). Auch hier steigt mit zunehmendem pH-Wert der Wert der Oberflächenspannung bis zu einem Maximum (pH 4), um danach wieder abzufallen.

8.7.4 Einfluss des pH-Wertes der Schlichteflotte auf das Webverhalten

Der Einfluss des pH-Wertes auf das Webverhalten ist abhängig vom Fasermaterial:

- Abb. 8.24 deutet auf eine geringe Abnahme der Aufrauhung von BW-Garn bei steigendem pH-Wert hin, evtl. hervorgerufen durch eine Garnschädigung.
- Andererseits zeigte sich beim PES-Garn in keinem Fall ein schädigender Einfluss des sauren Mediums, sondern eine Reduzierung der Aufrauhung bei sinkendem pH-Wert.

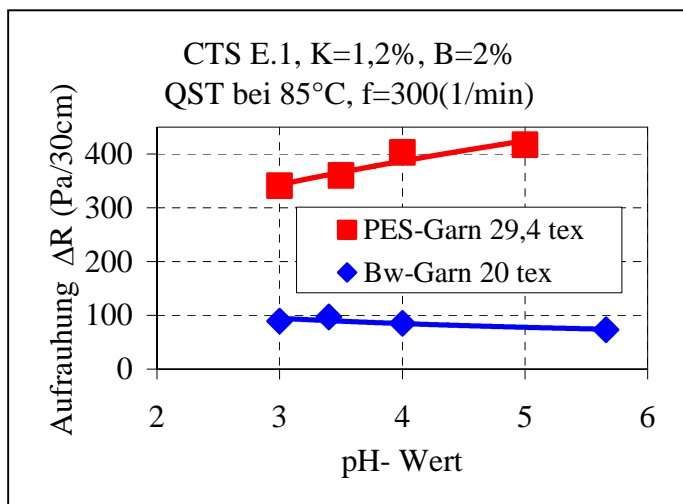


Abb. 8.24: Einfluss des pH-Wertes der Schlichteflotte auf das Webverhalten bei Chitosan

8.7.5 Einfluss der Schlichtgeschwindigkeit auf das Webverhalten

Das Konzept der Mantelbeschichtung hat das Ziel, das Schlichtemittel auf den äußeren Bereich des Garnes zu konzentrieren. Je höher die Produktionsgeschwindigkeit ist, desto weniger Schlichtemittel dringt in das Garninnere, so dass prinzipiell die Mantelschichtbildung begünstigt wird (siehe Kap. 5.4.2).

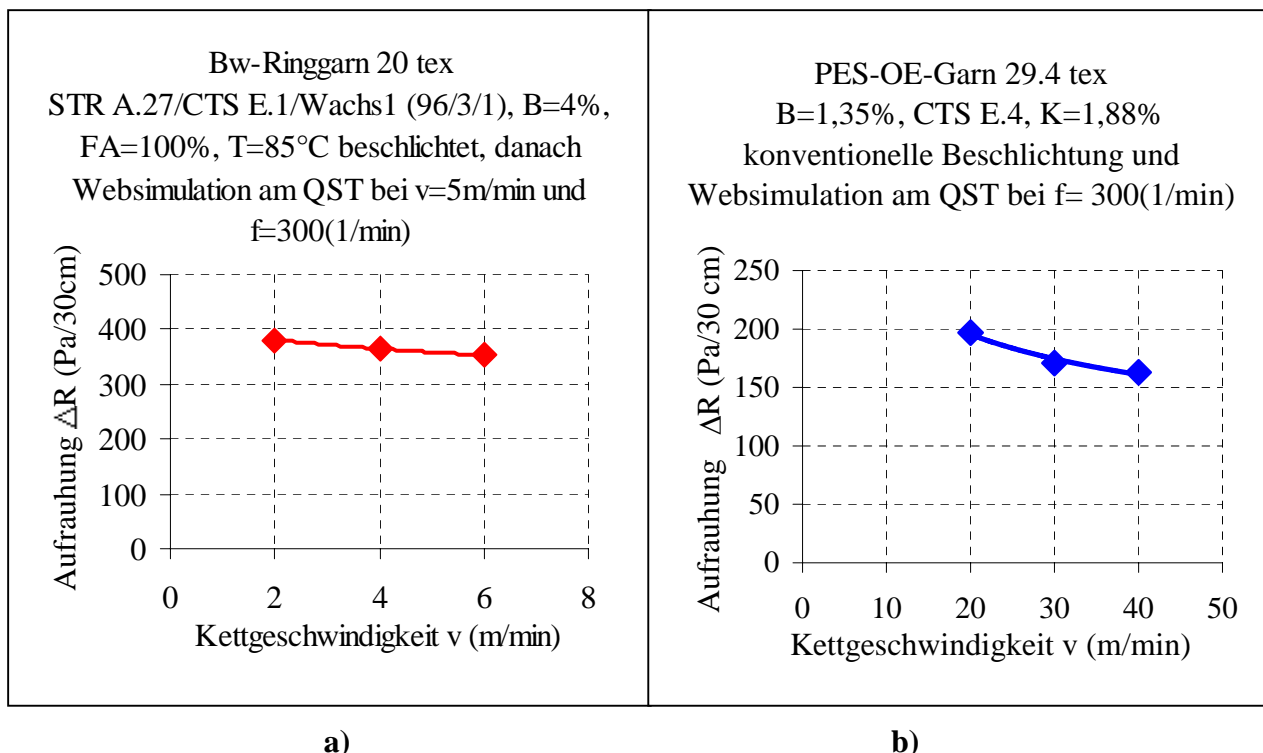
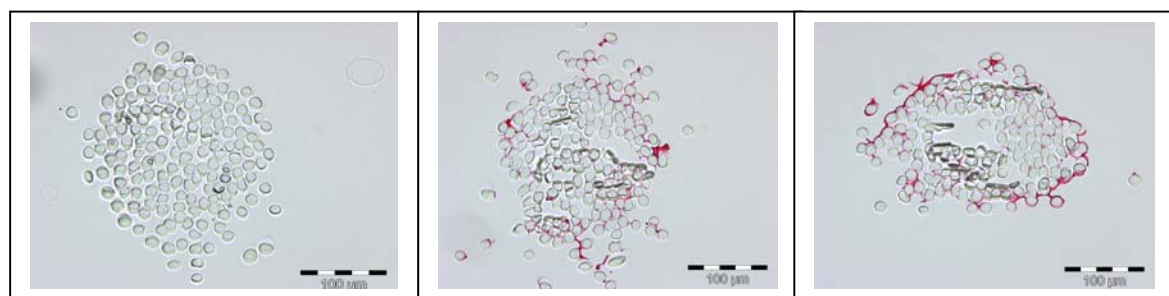


Abb. 8.25: Einfluss der Fadengeschwindigkeit beim Schlichten auf das Webverhalten;
a) beschlichtet am QST und
b) an der Laborschlichtmaschine
bei unterschiedlichen Kettgeschwindigkeiten

Abb. 8.25 weist eine geringe Abnahme der Garnaufrauhung bei zunehmender Schlichtgeschwindigkeit aus, d.h. eine belastungsfähigere Oberflächenbeschaffenheit des Garns. Folgende mikroskopische Aufnahmen belegen die optimierte Mantelbeschlichtung.



a) Rohgarn

b) B=1,73%, v=20 m/min

c) B=1,35%, v=40 m/min

Abb. 8.26: Ausbildung der Mantelbeschlichtung: Einfluss der Produktionsgeschwindigkeit auf die Mantelbeschlichtung; PES-OE-Garn Nm 34; CTS E.4/ Wachs1 (99/1), konventionelle Beschlichtung bei 85 °C

Abb. 8.26 a: ideale homogene Faserverteilung im unbeschichteten Rohgarn;

Abb. 8.26 b: Verteilung von Schlichtemittel bis in tiefere Garnbereiche;

Abb. 8.26 c: optimierte Mantelbeschlichtung: Der Schutzfilm bildet sich bevorzugt an der Oberfläche des Garns. Dies erhöht die „Kettfestigkeit“ im Webprozess.

8.7.6 Einfluss des Vornetzens auf das Webverhalten

Eine optimale Ausbildung einer Mantelbeschlichtung wird durch das Vornetzen erreicht [59]. Das Vornetzen der Versuchsgarne wurde auf der ITV-Technikumsschlichtmaschine sowie am QST untersucht. Ziele der Versuche waren

- die Verbesserung des Webverhaltens sowie
- die Prüfung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und
- die Verringerung der Abwassermenge durch Reduzierung des Schlichteauftrags.

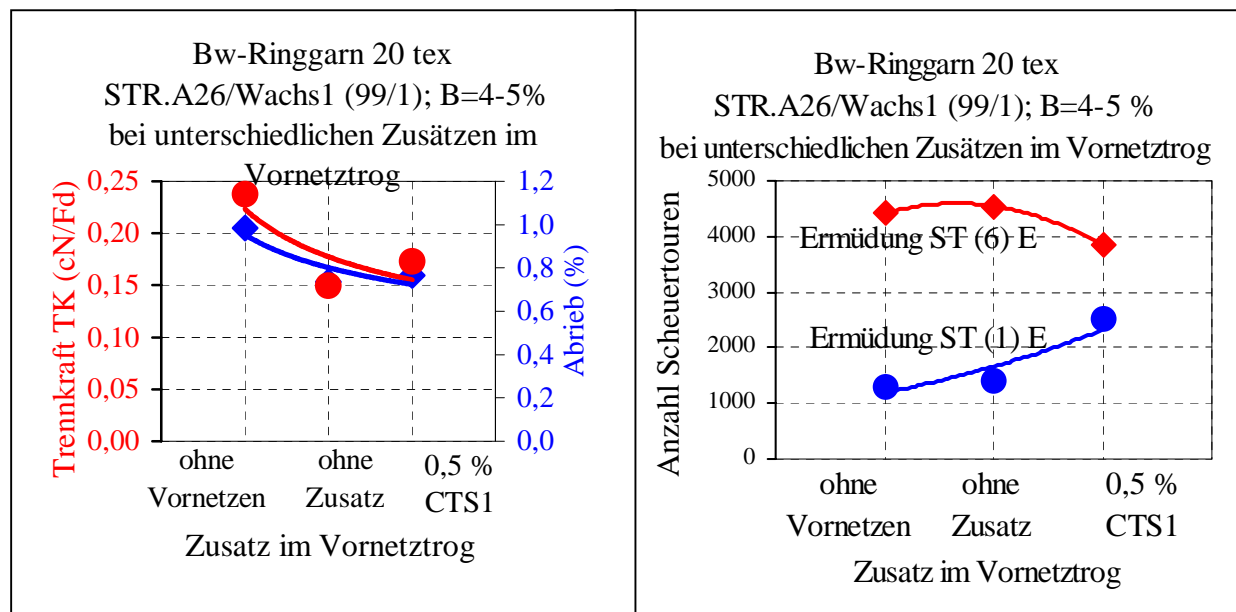


Abb. 8.27: Einfluss des Vornetzens auf
a) Trennkraft und Abrieb an der Bandwebmaschine und
b) Abhängigkeit der Scheuerfestigkeit von Zusätzen im Schlichtetrog.

Das Vornetzen mit Wasser sowie mit Chitosan-Zusatz führen zu einer deutlichen Verminderung von Trennkraft und Abrieb (Abb. 8.27 a) und zumeist zu einer Verbesserung der Scheuerbeständigkeit (Abb. 8.27b).

Die Vornetzung mit reinem Wasser ($T = 85\text{ °C}$) und die Zugabe von verdünntem Chitosan sowie Wachs wurden im Vornetztrog analysiert, dann erfolgte die Beschlichtung mit unterschiedlichen Schlichterezepten. Weitere Tests mit Vornetzung wurden auf dem QST unternommen (Abb. 8.28 c-d).

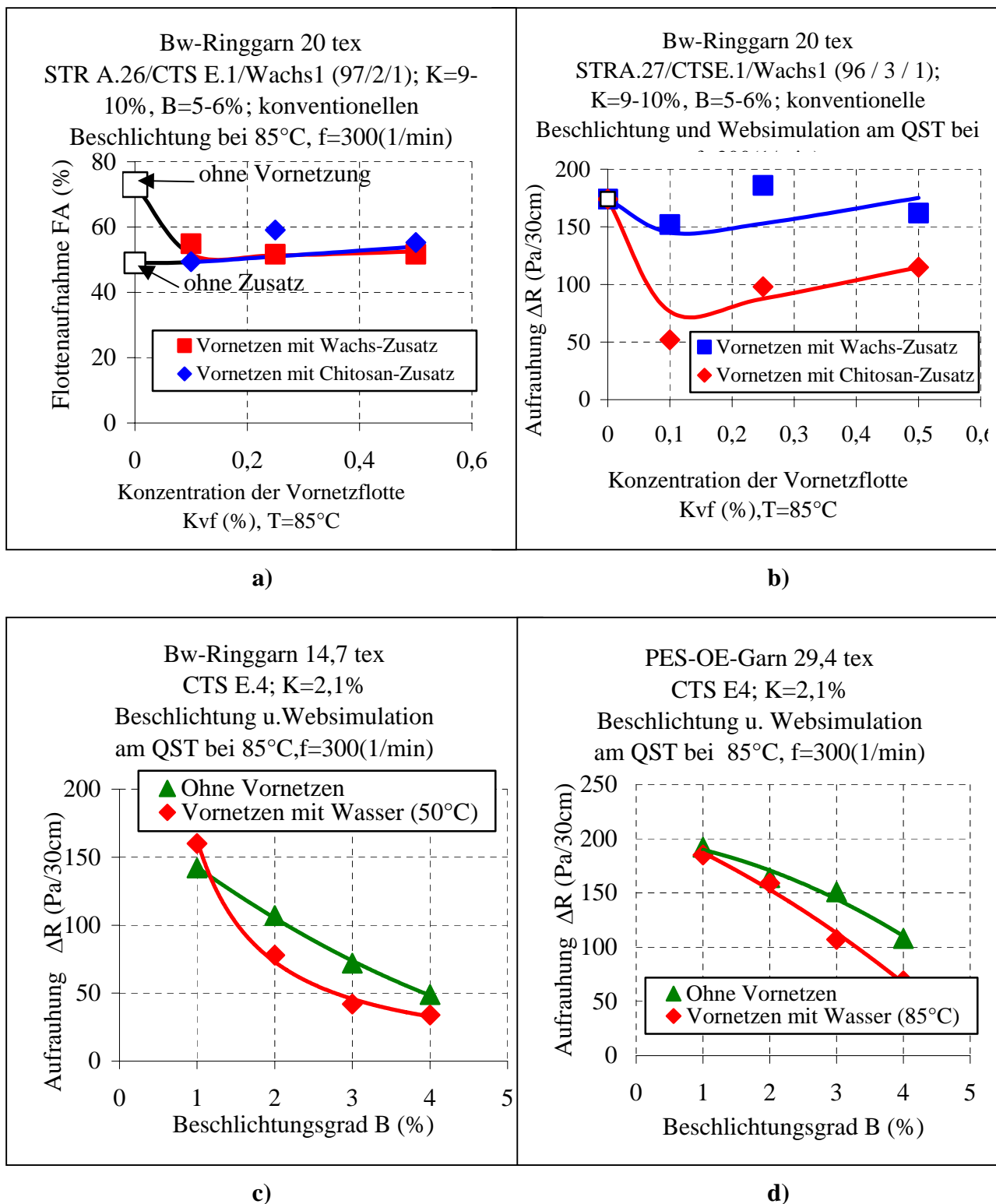


Abb. 8.28: Flottenaufnahme und Webverhalten von Bw- sowie PES-Garn durch das Vornetzen

Abb. 8.28 a weist die beim Vornetzen übliche Abnahme der Flottenaufnahme der Schlichteflotte im Schlichtetrog infolge der Vorbenetzung auf, unabhängig der Zudosierung von Chitosan oder Wachs.

Abb. 8.28 b stellt die Veränderung der Garnaufrauhung bei Vorbenetzung dar:

- die CTS Zugabe im Vornetztrug bewirkt eine Minimierung gegenüber dem Vornetzen mit reinem Wasser oder Wachs Zugabe
- die Effizienz folgt der Rangfolge: CTS >> Wachs > ohne Vornetzung.

Dieses gute Ergebnis der Vorbenetzung mit Chitosan-Zusatz bei Baumwolle war überraschend und wird mit dem Aufbau einer dünnen Haftvermittlungsschicht zu der nachfolgenden STR/CTS Schlichtemittelflotte begründet.

Die Versuche am QST (Abb. 8.28 c u. d) belegen ebenfalls, dass die Vorbenetzung mit chitosanbasierten Rezepten das Webverhalten des Bw- sowie des PES-Garns verbessert. Die Vorbenetzungseffekte verändern außerdem folgende Garnkennwerte:

- Durch den niedriger wählbaren Beschlichtungsgrad reduziert sich zugleich der CSB-Wert im Abwasser nach dem Auswaschen des Gewebes um 15 - 25 % [8].
- Durch das Vorbenetzen beim Beschlichten mit chitosanhaltigen Schlichten verbessert sich das Webverhalten um bis zu 40 % (Abb.28 b, c u.d.)

8.7.7 Einfluss des Chitosananteils im Schlichterezept

Die Wirkung des CTS-Anteils in Mischung mit Stärke wurde im direkten Vergleich mit einer PVA-Zugabe untersucht (Abb. 8.29 a, b):

- Die Wirkung von CTS in stärkebasierten Rezepturen ist auf Bw-Garn wesentlich ausgeprägter als auf PES-Garn.
- Bw-Garn zeigt ein deutlich besseres Webverhalten mit CTS als mit PVA-Schlichte (Abb. 8.29 a) und zugleich geringere Garnaufrauung infolge der Websimulation am QST.
- Beim PES-Garn ergeben sich Verbesserungen nur bis zu einem bestimmten Anteil von CTS (10 bis 25 %); höhere Anteile von CTS bringen keine weitere Verbesserung des Webverhaltens (Abb. 8.29 b).
- PVA auf Polyestergarn zeigt eine direkte Proportionalität in der Abnahme der Garnaufrauung nach der Websimulation zur Auftragsmenge des PVA, d.h. je größer der PVA-Anteil, desto niedriger ist die Garnaufrauung.

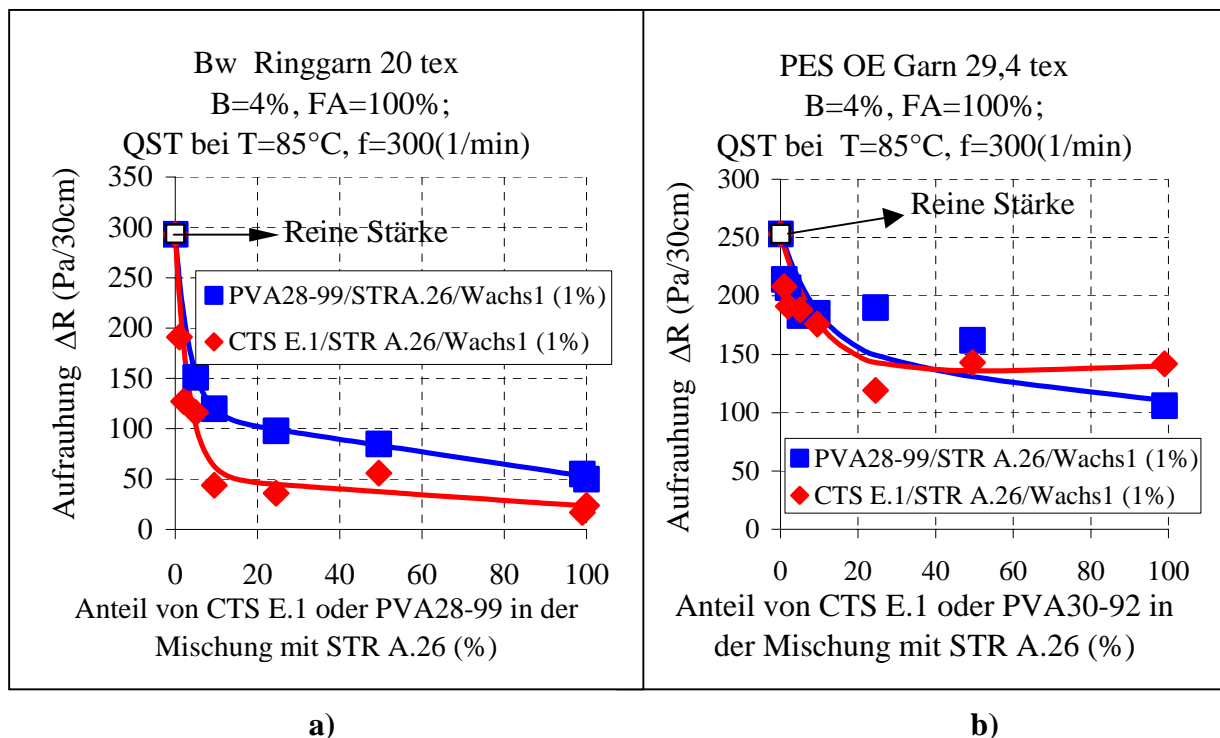


Abb. 8.29: Einfluss des Chitosananteils in der Schlichteflotte auf das Webverhalten von
 a) Bw-Ringgarn und
 b) PES-OE-Garn

8.7.8 Einfluss des Nachschlichtens mit einer Chitosan-Wachs-Mischung auf das Webverhalten

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss eines Nachwachsprozesses bzw. einer Nachbeschlichtung mit Chitosan auf die Webeffizienz untersucht. Dazu wurden folgende Testreihen gefahren:

- Vorgang 1: Normale Beschlichtung (85 °C)
- Vorgang 2: Normale Beschlichtung bei 85 °C + sekundäre Beschlichtung bei 85 °C (mit zwischengeschalteter Trocknung)
- Vorgang 3: Beschlichtung bei 20 °C im Vornetztrog + zusätzliche Beschlichtung bei 85 °C im Schlichtetrog (ohne zwischengeschaltete Trocknung)

Vorgang 4: Beschlichtung bei 85 °C im Vornetztrog + zusätzliche Beschlichtung bei 85 °C im Schlichtetrog (ohne zwischengeschaltete Trocknung)

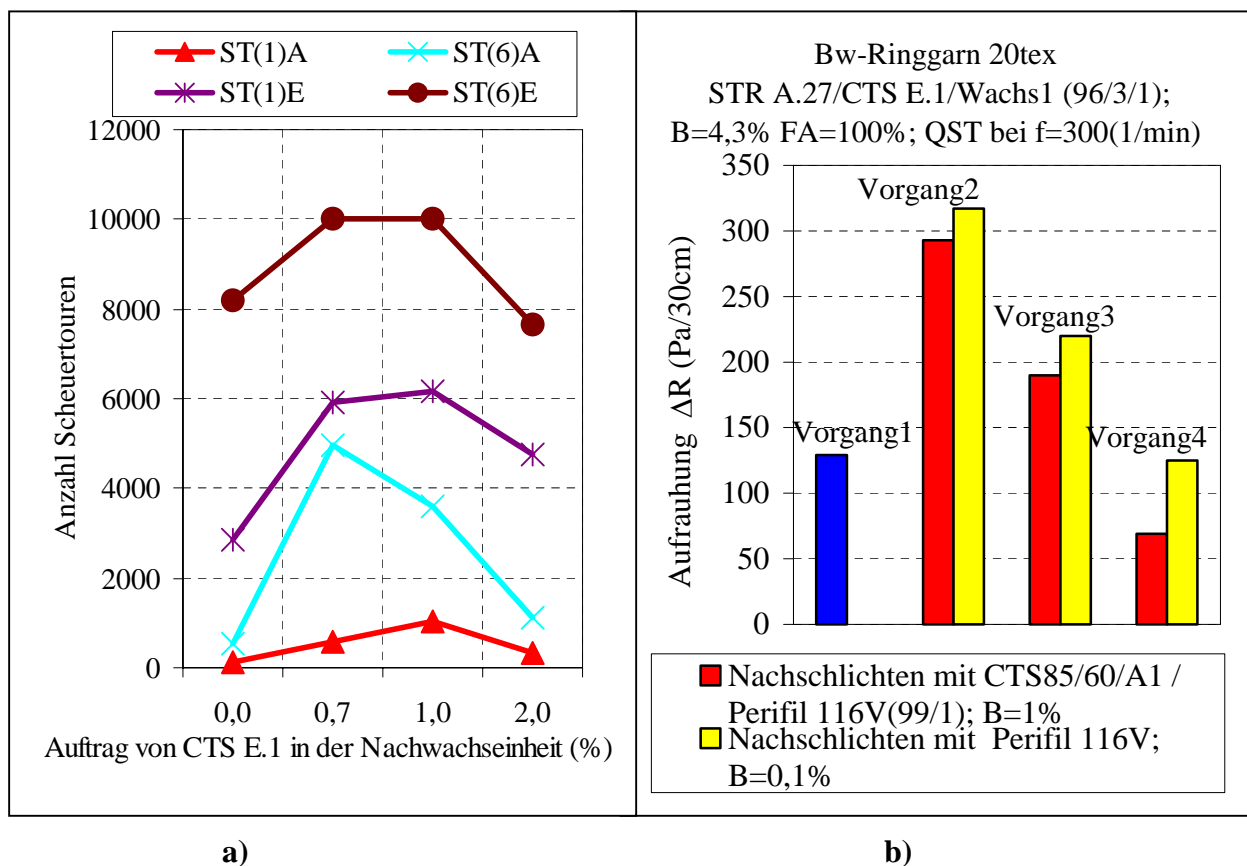


Abb. 8.30 a: Unterschiedlicher Auftrag von Chitosan in der Nachwachseinheit der Laborschlichtmaschine: Ergebnisse der Websimulation am Reutlinger Webtester (B=5%)

Abb. 8.30 b: Zusammenhang zwischen dem thermischen Gleichgewicht der Beschichtung des Kettgarnes und dem Webverhalten am QST

Abb.8.30 b belegt, dass in der Schlichterei ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen herrschen sollte (Vorgang 4), so dass kein plötzlicher Wärmeaustausch oder eine Phasenumwandlung auftreten kann. Dies führt sonst unmittelbar zu einem Einbruch des Webverhaltens (Abb. 8.30 b). Bei ungleichmäßigem Wärmeaustausch können folgende Strukturänderungen im beschichteten Garn auftreten:

- Vorgang 2: Phasendifferenz zwischen Primär- und Sekundärbeschichtung, sodass sich eine Trennschicht zwischen altem Schlichtefilm und neuem Schlichtefilm bildet.
- Vorgang 3 (Kalt-Heiß): Ungleichmäßige Temperaturen zwischen den Prozessstufen (z.B. Vornetztrög und Schlichtetrog)
- Vorgang 4 (Heiß-Heiß): Gleiche Temperaturen in allen Prozessphasen sind optimal; mit einem zusätzlichem Anteil von Chitosan oder Wachs beim Nachwachsen oder in einer Nachbeschichtung kann das Webverhalten weiter verbessert werden, da bedingt durch das thermodynamische Gleichgewicht eine sehr gut haftende mehrfache Beschichtung (sekundär, tertiär usw.) erfolgen kann.

8.7.9 Vergleich von Chitosan mit konventionellen Schlichtemitteln

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen mit konventionellen Schlichtemitteln sind in Tab. 8.5 zusammengestellt.

Tabelle: 8.5: Vergleich von Chitosan mit konventionellen Schlichtemitteln

Anwendungs- kriterium	Chitosan als Schlichtemittel	Konventionelle Schlichtemittel	Optimale Schlicht- bedingungen
Charakteristika			
Schlichteflotte (Ausgangssubstanz):			
Molmasse	niedrig bis sehr hoch (0,5-1000 kDa)	niedrig bis sehr hoch (60-1000 kDa)	200-600 kDa
pH-Wert (4 %)	4,6	5 - 7	6 - 7
Verfügbare Schlichtemittelform	pulverförmig/ Granulat/flüssig	pulverförmig/ flüssig	pulverförmig; flüssig in hoher Kon- zentration > 25 %
Konzentration	bis 6 %	bis 25 %	5 bis 25 %
Viskositätsbereich von 1 %-iger Lösung bei 20°C	niedrig bis sehr hoch (0,5-5000 mPa's)	niedrig bis mittel (0,1-10 mPa's)	max. 200 mPa's
Oberflächenspannung (auch mit Wachsmischung)	50-75 mN/m	20 - 65 mN/m	35 - 50 mN/m
Filmeigenschaften (65 % rLF):			
Pendelhärte (Schwingungen)	> 70	bis 70	> 12
Filmfestigkeit FMR_H (N/mm ²)	> 50	bis 40	> 30
Höchstzugkraftdehnung FM_{ϵ_H} (%)	10 - 16	1 - 100	>5 : 10 - 20
Filmfeuchteaufnahme (%)	12-25	5-48	10-15
Klebkraft (Adhäsion zu Fasertypen):			
Bw-7: FK, FSD	> 150 cN; 5 %	50-90 cN; 5 %	> 40 cN; >5 %
PES-2: FK, FSD	< 100 cN; 11 %	10-50 cN; bis 10%	> 40 cN; 10 %
PES/Bw (67/33)-1: FK, FSD	-	bis 80 cN; 9 %	> 40 cN; 8 %

Eigenschaften beschlichteter Garne (B=4%); bei 65% rLF):

Bw-Ring 20 tex: GR_H (N/mm ²)	> 16	bis 13	> 10
---	------	--------	------

Anwendungs- kriterium	Chitosan als Schlichtemittel	Konventionelle Schlichtemittel	Optimale Schlicht- bedingungen
Charakteristika			
G_{ε_H} (%)	> 5	> 5 - 10	> 5
PES-OE-29,4 tex: GR_H (N/mm ²)	> 16	bis 16	> 10
G_{ε_H} (%)	3 - 14	0.5 - 10	8 - 10
Webverhalten am QST; B=4% [Aufrauhung ΔR (Pa/30 cm)]			
Bw-Garn 20 tex	50 - 60	150 - 200	< 60
PES-Garn 20 tex	> 160	160 - 200	< 60
Bw/PES-Garn 20 tex	> 100	160 - 200	< 60

Es wird deutlich, dass die hohe Viskosität infolge der großen Molmasse die einsetzbare Konzentration auf ca. 6% limitiert. Konventionelle Schlichtemittel sind bis zu einer Konzentration von 25 % einsetzbar.

Die Oberflächenspannung ist vergleichsweise hoch, lässt sich aber durch die Netzmittel gezielt einstellen. Herausragend sind sowohl die hohen Filmfestigkeitswerte als auch die Filmdehnungswerte, die im optimalen Bereich liegen. Als Folge davon ergeben sich ebenfalls sehr gute Werte der Klebkraft und der Faser-/Schlichte-Dehnung.

Die Pendelhärte liegt, ideal für Baumwolle, vergleichsweise hoch, sodass auch bei höherer Luftfeuchte, die die Härte stark reduziert, gearbeitet werden kann.

Aus diesen Basisdaten sind die guten Kennwerte an beschlichteter Bw ableitbar. Für PES-Stapelfasergarne sind bislang nur Werte im mittleren Bereich des Webverhaltens erzielbar.

8.7.10 Einfluss der Luftfeuchte beim Weben

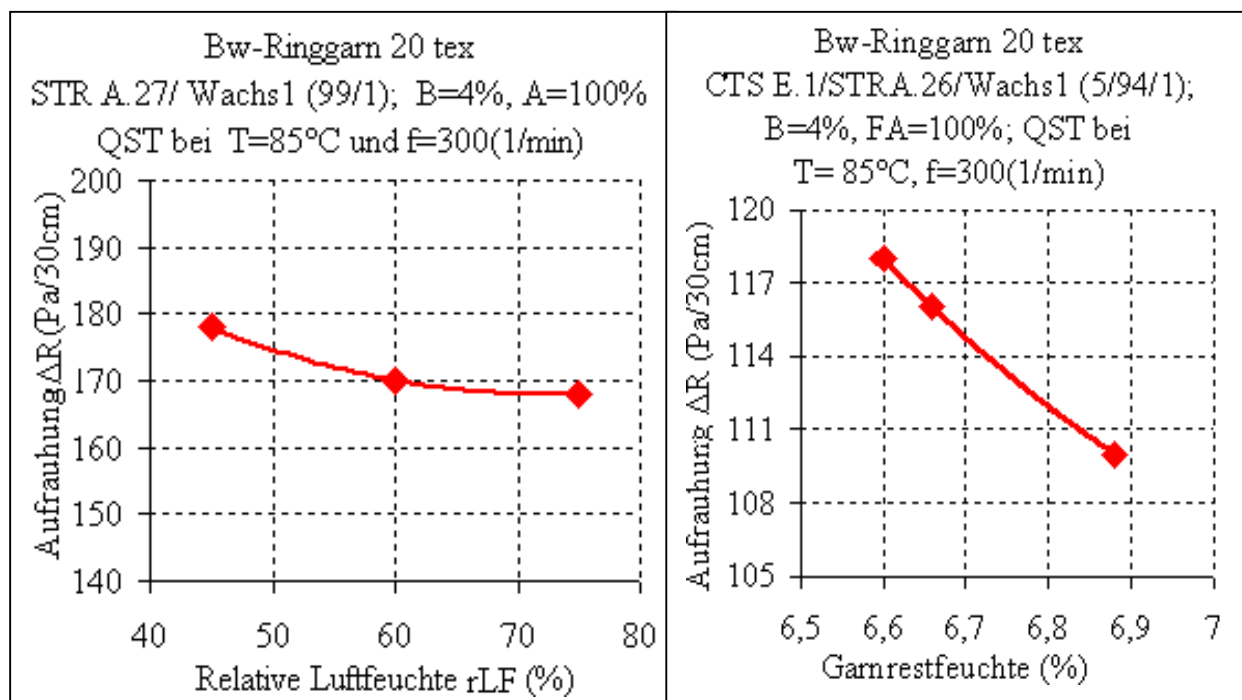


Abb. 8.31: Einfluss der Luftfeuchte auf das Webverhalten (Aufrauhung) bei Stärke- und CTS-Schlichte
 a) Einfluss der Luftfeuchte
 b) Einfluss der Restfeuchte

Zunehmende Luftfeuchte und Garnrestfeuchte verbessern das Webverhalten von Bw-Ringgarn sowohl mit Stärkeschlichte als auch mit CTS-STR-Mischung. Einerseits wird damit eine vermehrte H-Brückenbindung zwischen Faser und Schlichte möglich, die zu einer höheren Adhäsion führt, und andererseits wird der Schlichtefilm durch die höhere Feuchtigkeit geschmeidiger. Diese Untersuchungsergebnisse bestätigen den bekannten Einfluss der relativen Luftfeuchte auf das Laufverhalten der Webketten [36].

Filmfestigkeit und E-Modul nehmen mit zunehmender Luftfeuchte prinzipiell ab, jedoch erhöhen sich die Dehnung und die spezifische Filmarbeit. Bis zur rLF 70 % verringern sich die Trennkraft und der Abrieb. Der Scheuerwiderstand (ST) und der Webnutzeffekt erhöhen sich bis zu 75 % rLF. Generell gilt: Je höher der Beschlichtungsgrad, um so niedriger ist die erforderliche rLF [37].

8.7.11 Dauerhaftigkeit des Klebeverhaltens von Chitosan

In Abb. 8.33 ist der Vergleich der Stabilitätsdauer des Klebeverhaltens von Chitosan mit anderen Schlichtemitteln anhand der verbleibenden Restfestigkeit nach 6 Monaten dargestellt.

Daraus ergibt sich, dass mit Chitosan beschichtete Kettbäume relativ lange Zeit gelagert werden können, ohne dass die Kettfestigkeit der Webkette nachläßt. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten der Stärkebeschichtung, das in der Beständigkeit des Klebverhaltens weit hinter Chitosan zurück bleibt.

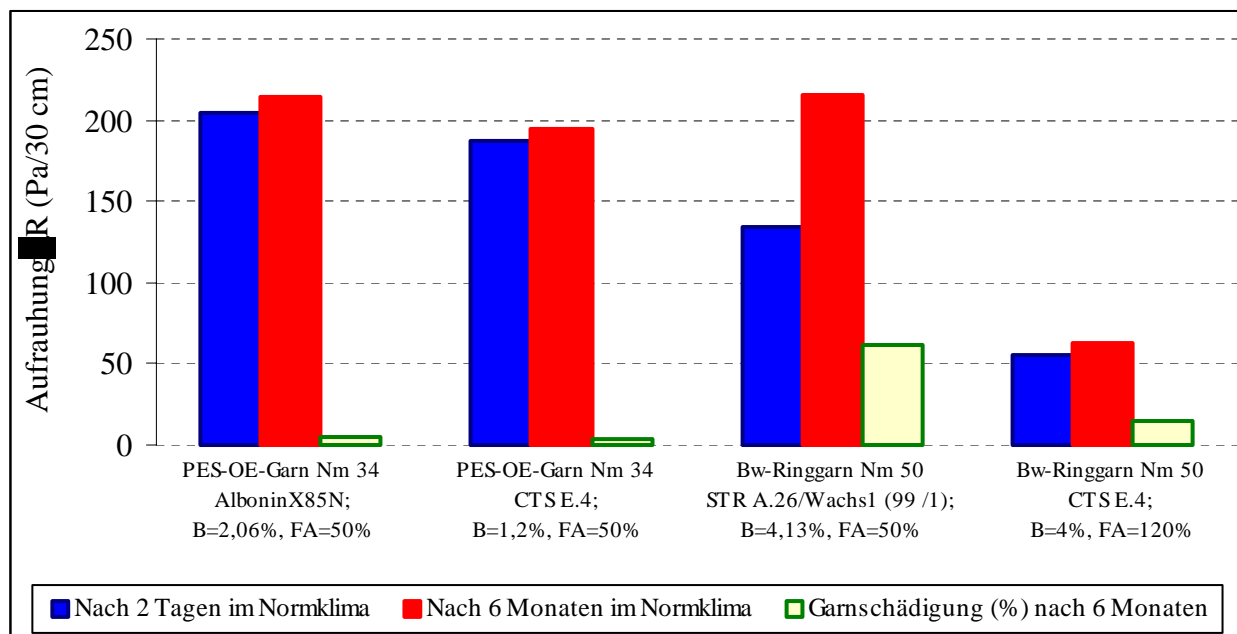


Abb. 8.32: Dauerhaftigkeit des Chitosan bei konventioneller Beschichtung bei $T=85^{\circ}\text{C}$ und Websimulation am QST, $f=300(1/\text{min})$

Aufgrund der Langzeitstabilität scheint Chitosan auch als Kleber für Verbundwerkstoffe geeignet.

8.7.12 Mikroskopische Beurteilung der Schichtverteilung auf dem Garn

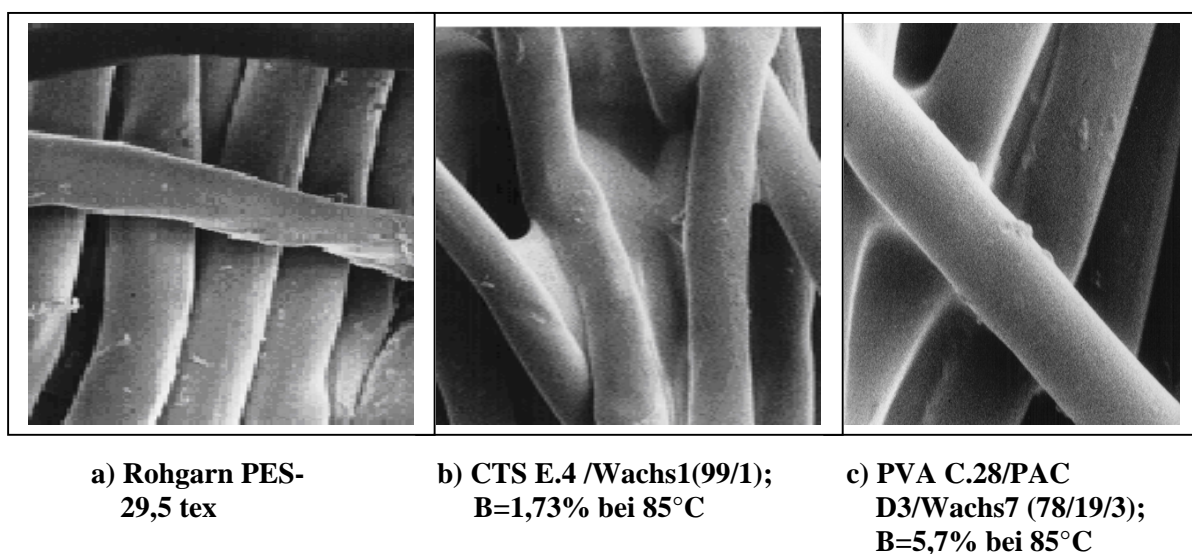


Abb. 8.33: REM-Aufnahmen beschichteter Garne

Die REM-Aufnahmen beschlichteter Garne verdeutlichen, dass die Schlichtemittelverteilung auf dem Garn beim CTS-Rezept mit Standardrezepten vergleichbar ist.

8.7.13 Benetzungsverhalten von Chitosan

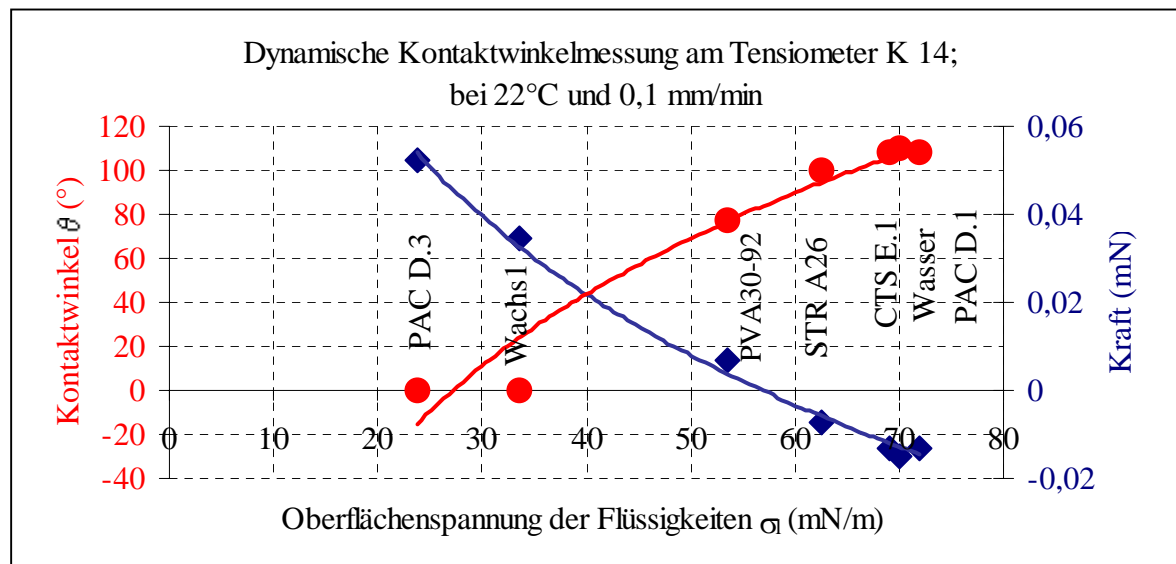


Abb. 8.34: Zusammenhang zwischen Benetzung und Oberflächenspannung bei Modellflüssigkeiten und -schlichteflotten (Bw-Ringgarn 20 tex)

Zwischen den Kontaktwinkeln des Bw-Garnes und der Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten besteht eine direkte Proportionalität. Je niedriger die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten ist, desto kleiner sind die Kontaktwinkel (Abb. 8.34). Es zeigt sich, dass das Bw-Ringgarn besser benetzt wird mit PVA, Wachs I und PAC D.3, jedoch weniger gut mit Wasser, Chitosan, Stärke und PAC D.1. In Anhang 2 wird über Benetzungsverhalten, FA und Adhäsionskraft zwischen Faser und Schlichte berichtet.

Chitosan bewirkt durch die hohe Viskosität und hohe Oberflächenspannung bei Baumwolle eine geringe Benetzung bzw. Penetration. Deshalb ist eine ausgeprägte Mantelbeschichtung möglich. Wie an anderer Stelle dargestellt, kann durch Wachszugabe die Oberflächenspannung bei Bedarf stark reduziert werden (Abb. 8.12b).

8.7.14 Beschichtung von Filamentgarnen mit Chitosan

Ergänzend zu den Analysen an Stapelfasergarnen wurde der Einsatz von Chitosan als Schlichtemittel auch bei Filamentgarnen erprobt.

Die Bewertung des Webergebnisses von Schlichtversuchen mit Chitosan auf Filamentgarnen erfolgte mit Hilfe des Kennwertes des Filamentschlusses vor und nach dem Webprozess. Die

Differenz gibt an, wie stark sich der Filamentverbund im Webprozess auflöst und ist damit ein Maß für die Kettfestigkeit.

Die Ermittlung des Fadenschlusses von Filamentgarnen erfolgte mit einem am ITV entwickelten Kompressionsmikroskop (detaillierter Aufbau siehe Anhang 3) durch mechanische und optische Kennwerte:

- Das Kompressionsverhalten wird dabei mit Hilfe eines Kraft-/Wegdiagramms bei konstanter Druckkraft und vorgegebener Fadenspannung ermittelt und
- die Veränderungen der Garnstrukturen sowie des Fadenöffnungsgrades werden nach definierter Belastung des Garnes am QST mittels CCD-Kamera erfasst.

In Abb. 8.35 ist das Prüfprinzip und das Kompressionsverhältnis zwischen der Anfangsstelle (Druck = 0 in Position 1) und der Endstelle der Kompressionsdruckerzeugung (Druck = maximal in Position 2) dargestellt, wobei die

- Linse als Druckplatte wirkt und die
- Abflachung des Garnes die Messung der konzentrischen Veränderung bei gegebener Linsendruckkraft ergibt.

Dabei sind folgende Prüfkenngrößen wichtig:

- S_1 Abstand zwischen Prüfstempel und Sensorstempel bei Antasten des Garnes (Anfangsdurchmesser des Garnes vor der Druckerzeugung bzw. Komprimierung)
- S_2 Abstand zwischen Prüfstempel und Sensorstempel bei Kompressionsdruck auf das Garn (Bestimmung der Abflachung, d.h. des Finaldurchmessers des Garnes)
- Δ_S Wegdifferenz des Garnes zwischen dem Beginn und nach Abschluss der Druckerzeugung
- W_1 Anfangsdurchmesser des Garnes vor der Druckerzeugung bzw. Komprimierung in horizontaler Richtung ($S_1 = W_1$)
- W_2 Enddurchmesser in horizontaler Richtung nach Abschluss der Druckerzeugung
- Δ_W Abflachung des Garnes zwischen dem Beginn und nach Abschluss der Druckerzeugung

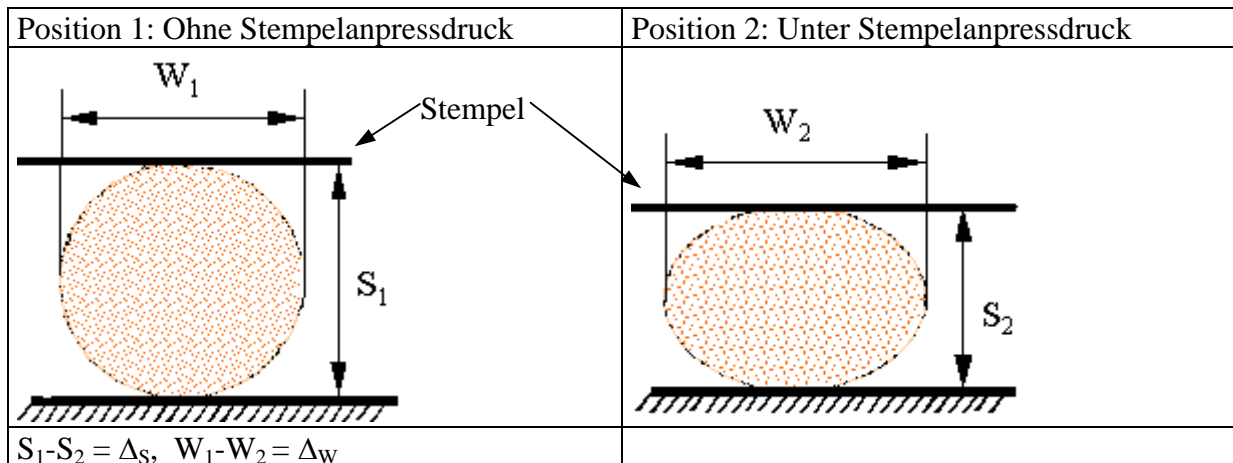


Abb. 8.35: Prüfprinzip, Berechnung und Auswertung unter dem Kompressionsmikroskop

Durch Vorversuche zeigte sich eine gute Aussagekraft der Messung mit einer Stempeldruckkraft von 20 cN bei einer Fadenzugkraft von 20 cN.

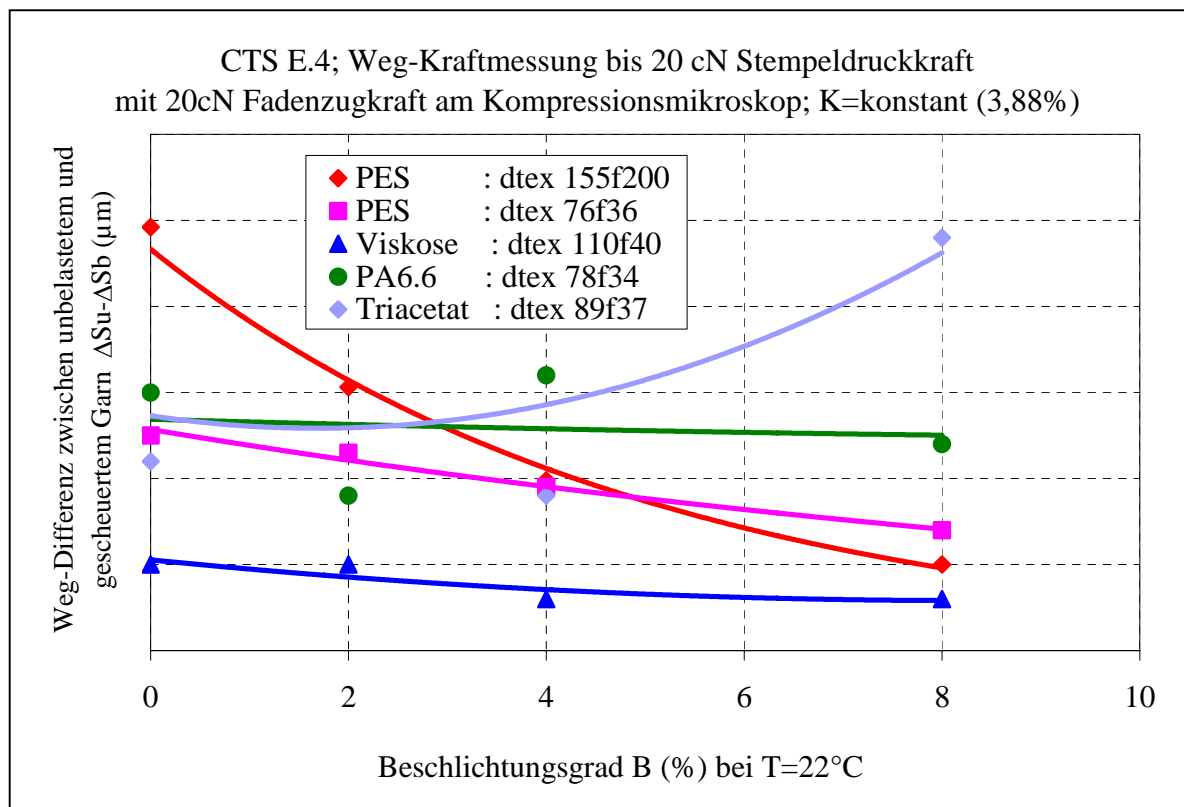


Abb. 8.36: Einfluss des Beschlichtungsgrades auf den Fadenschluss bei unterschiedlichen Materialien

Mit Filamentgarnen wurden nur orientierende Analysen durchgeführt, um das Potential von Chitosan als Schlichtemittel aufzuzeigen. Die in Abb. 8.36 zusammengestellten Ergebnisse korrelieren in etwa mit den Kennwerten der Aufrauung am QST: Je größer die Wegdifferenz (Abflachung), desto schlechter der Filamentverbund. Die Erkenntnisse daraus sind faserabhängig:

- Das verwendete Viskose-Filamentgarn zeigt bei der Beschlichtung mit Chitosan einen sehr widerstandsfähigen Fadenschluss.
- Die Ergebnisse mit zwei PES-Filamenten sowie mit Polyamid und Triacetat fallen dagegen um den Faktor 2 bis 3 schlechter aus.

Aus diesen Versuchsreihen lässt sich somit für Viskosefilamentgarne ein gutes Potential für CTS als Schlichtemittel ableiten.

8.7.15 Zusammenfassende Diskussion

Optimale Schlichteauftragstechniken ermöglichen höhere Nutzeffekte und niedrige Schlichtkosten. Aus den Analysen lassen sich folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

Der Beschlichtungsgrad verhält sich proportional zur Konzentration der Flotte und Eintauchdauer der Garne in die Flotte bei einer konstanten Temperatur. Je höher Temperatur und Viskosität sind, desto größer ist der Schlichteflottenauftrag auf das Garn. Umgekehrt sinkt der Schlichteflottenauftrag mit steigendem Quetschdruck und größerer Anzahl der Quetschwalzen [5].

Bw-Garn ist empfindlich gegen Säure, deshalb verschlechtert sich das Webverhalten bei zu geringem pH-Wert.

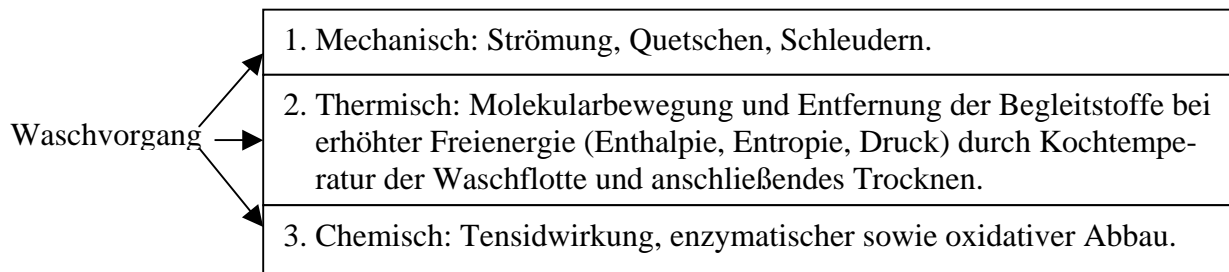
Durch das Vornetzen ist eine bessere Schlichtemittelhaftung, geringere Haarigkeit sowie Rauigkeit am Faden möglich. Damit kann der Schlichtemiteleinsatz um bis zu 50 % reduziert werden. Die Zugabe von CTS oder auch Wachs in das Vornetzbad verbessert weiterhin das Webverhalten.

Bei steigender Schlichtgeschwindigkeit kann eine intensivere Mantelbeschlichtung erzielt werden.

Das Nachschlichten sowie Nachwachsen im thermodynamischem Gleichgewicht ist eine neue Konzeption in der Schlichterei, die ein weiterer Schritt zur Optimierung des Schlichtprozesses sein kann.

8.8 Entschlichtung und Permanentauftrag von Chitosan

Beim Waschen und damit im Prinzip auch beim Entschlichten sind Gewebe folgenden mechanischen, thermischen und chemischen Einflüssen ausgesetzt:



Zum Entschlichtungsverhalten und zum Permanentauftrag wurden im Rahmen der Arbeit verschiedene Grundsatzuntersuchungen durchgeführt. Der Nachweis von Rest-Chitosan im Garn bzw. Gewebe ist möglich durch einen Anfärbetest mit Ninhydrin (Abb 8.37) oder mit Reaktivfarbstoff (Abb. 9.2: siehe Kap. 9).

8.8.1 Auswaschen mit reinem Wasser

Reines CTS ist mit Wasser nicht auswaschbar. Das gilt aber nicht für die Mischung aus wasserlöslichen Schlichteprodukten, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erprobt wurden, wie z.B. eine Mischung aus CTS und modifizierter Stärke. Wasserlösliche Derivate des CTS (ITV, Fa. Dr. Petry, Fa. Emslandstärke), wie z.B. CMCTS, Lactat, Acetat, Extrusionsprodukte, sind mit reinem Wasser auswaschbar.

8.8.2 Enzymatische Entschlichtung

CTS verhält sich ähnlich wie native Stärke, deshalb ist eine enzymatische Entschlichtung prinzipiell möglich. Hierzu wurde ein Enzymverfahren entwickelt, das Chitosan im Auswaschprozess nahezu vollkommen abbaut. Die Entschlichtungsversuche erfolgten zunächst im Labor und anschließend auf einer Breitwaschmaschine in der industriellen Fertigung.

Material:

- 100 % PES-Gewebe bzw. Bw-Gewebe
- Zugabe in die Entschlichtungsflotte: PERIZYM CD (3 g/l), Enzym zum Abbau von Stärke; PERLAVIN NIC (3 g/l) und PERIGEN W 150 (1,5 g/l)
- pH 4,0 - 4,2; 55 °C a) 30 sec. b) 60 sec. c) 90 sec. für Test im Labor

Durch Anfärbung mit Ninhydrin wurden die Restschlichtegehalte auf dem Gewebe sichtbar gemacht (Abb. 8.37), je dunkler die Farbe, desto höher der Restgehalt an CTS.

Konzentrationsreihe für die Erstellung der Referenzfarbtafeln:

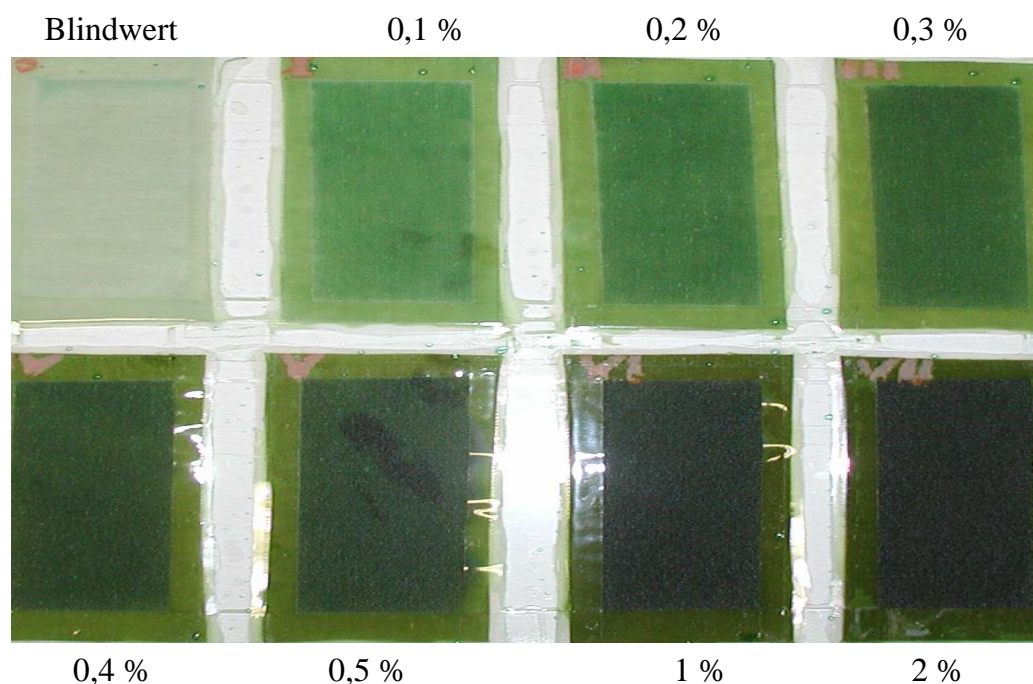


Abb. 8.37a: Ninhydrinfärbung nach der Chitosanbehandlung mit definiert aufgebrauchten Beschichtungsauflagen als Referenzmuster

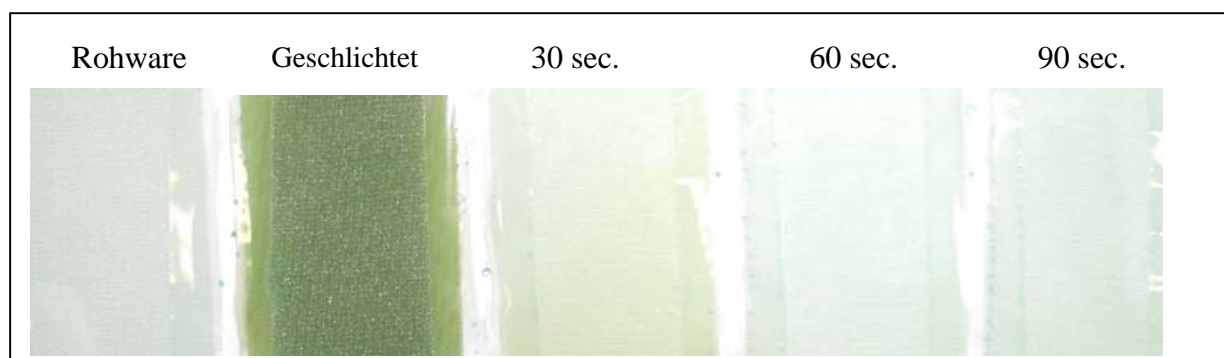


Abb. 8.37b: Ninhydrinfärbung nach dem Auswaschen des Chitosan mittels Enzym

Bei enzymatischer Behandlung ist nach einer Entschlichtungsdauer von 60 sec. bei 55 °C das CTS vollständig entfernt (Abb. 8.37b).

8.8.3 Selektives Auswaschen und permanente Fixierung des Chitosan im Garn

Bei der Anwendung von Chitosan als Schlichtemittel kann es sinnvoll sein, den Chitosananteil nach dem Schlichten und Weben nicht vollständig auszuwaschen. Wenn gezielt nur andere Mischungsanteile des Schlichtemittels entfernt werden könnten und das Chitosan erhalten bleibt, verbessert sich z.B. die Anfärbbarkeit. Außerdem kann die bakteriostatische Wirkung des Chitosan der Fertigware besondere Gebrauchseigenschaften verleihen (siehe Kap. 9.3).

Versuche zur Teilauswaschung der Mischschlichte wurden mit BW- und PES-Kettgarnen durchgeführt: Chitosan hat große Affinität zu Zellulose (Bw/Viskose) sowie zu Stärke [38]. Für die Versuche wurde deshalb das wasserlösliche Schlichtemittel (modifizierte Stärke) in Mischung mit CTS eingesetzt. Ziel war es, den wasserlöslichen Schlichteanteil durch eine Warmwasserbehandlung selektiv zu entfernen, so dass zumindest ein Restanteil von CTS im Gewebe verbleibt.

(a) Entschlichtung von Baumwolle:

Material: 100% Baumwolle, mit Stärke/CTS/Wachs (96/3/1)

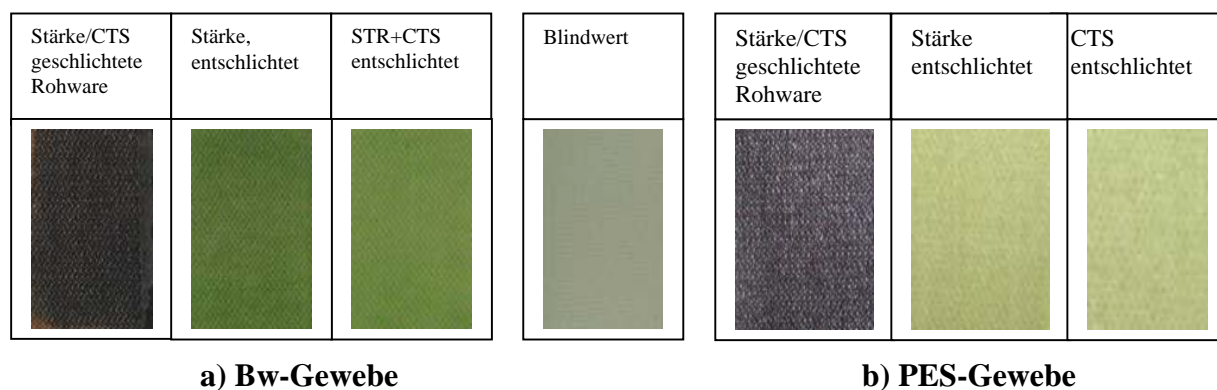
1. Entfernung der Stärke: 70°C, pH 6,2-6,8
2. Einbadige Entschlichtung Stärke/CTS: FV 1:10, 4 g/l PERIZYM AMW, 5 g/l CelluPract AL 100, pH 6, 30 min bei 65°C behandeln, Temperaturerhöhung auf 85°C, 10 min (Enzymstop), spülen warm, kalt.

(b) Entschlichtung von PES-Gewebe:

Material: 100% Polyester, mit Stärke/CTS (95/5)

Enzymatische Entschlichtung von mit Stärke/CTS geschlichteter Ware auf der Breitwaschmaschine

1. Entfernung der Stärke: 70°C, pH 6,2-6,8
2. CTS-Entschlichtung: 3 g/l PERIZYM CD, Netzmittel 55°C, pH 4.



**Abb.8.38: Restgehalt bei unterschiedlichen Fasermaterialien:
Ninhydrinfärbung der entschlichteten Proben**

Wie Abb. 8.38a dargestellt, ist eine gezielte selektive Entschlichtung nur für Bw-Gewebe möglich (ersichtlich an der dunklen Färbung nach der Entschlichtung). Aus Abb. 8.38b ist ersichtlich, dass eine gezielte selektive Entschlichtung für PES-Gewebe nicht möglich ist, d.h. auch die CTS-Komponente wird von PES-Gewebe vollständig entfernt.

8.8.4 Zusammenfassende Diskussion

Die besonderen Eigenschaften von Chitosan im Vergleich zu konventionellen Schlichtemitteln erfordern teilweise neue Schlichteauftragstechniken, um alle positiven Effekte des Chitosan auszunützen bzw. eine Permanentausrüstung zu ermöglichen. Die Unterschiede zum konventionellen Schlichten sind in Abb. 8.39 wiedergegeben. Mit der Hilfe des Schemas werden folgende Möglichkeiten der Prozessführung beim Schlichten erläutert:

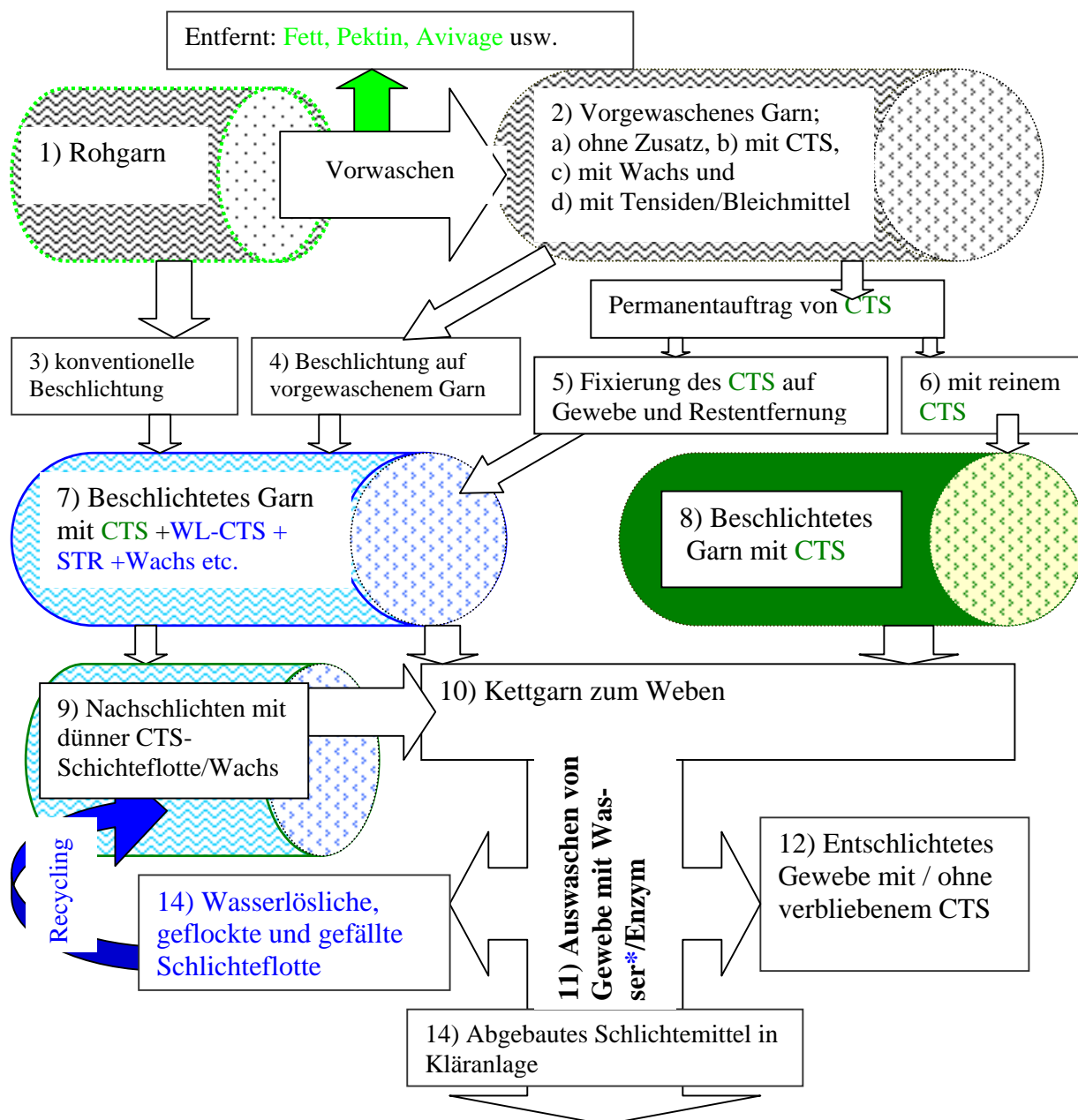


Abb. 8.39: Schematische Darstellung der Beschichtungsmöglichkeiten mit Chitosan

* wasserlösliches Schlichtemittel

- 1) Verfahren der konventionellen Beschichtung: 1 => 3 => 7 => (9) => 10
- 2) Verfahren mit Vorwaschen des Kettgarnes: 1 => 2 a, b, c und d => 4 => 7 => (9) => 10
- 3) Verfahren mit Stärkeabbau/Auswaschen und permanente Fixierung des Chitosan im Garn:
1 => 2 a, b, c und d => 5 => 7 => (9) => 10
- 4) Permanentauftrag von Chitosan: 1 => 2 => 6 => 8 => 10

Je nach Anforderungen kann Chitosan nach dem Weben auf dem Gewebe verbleiben oder entfernt werden. Das Chitosan kann mit seinen besonderen Eigenschaften dem Endprodukt neue Funktionen verleihen. In späteren Anwendungen ist ein mit reinem Chitosan behandeltes Gewebe weitgehend waschbeständig. Damit eröffnet sich mit der Permanentauftragstechnik von Chitosan die Option, bei der Entschlichtung große Mengen Heißwasser sowie die entsprechenden Aufwendungen für Energie und Chemikalien einzusparen, was zu einer Kostenreduktion führt.

8.9 Abwasseranalysen und Recycling

Das Schlichtemittel trägt 30 % bis 80 % zur CSB-Belastung in einer baumwollverarbeitenden Textilveredlung bei [8]. Deshalb war es ein weiteres Arbeitsziel, die Auswirkung von Chitosan als Schlichtemittel im Hinblick auf die Abwasserbelastung festzustellen und Methoden zu erarbeiten, um die entsprechenden Belastungen zu verringern oder gar zu vermeiden. Die dazu erforderlichen Untersuchungen mit Chitosan zur Abwasserreinigung und zum Schlichtemittelrecycling verfolgten ökologische sowie ökonomische Ziele:

- Reduzierung der Abwasserbelastung in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Bestimmungen durch Reduzierung der Inhaltstoffe in Abwasser
- Recycling von Schlichtemittel und Rückgewinnung von belastungsfreiem Prozesswasser.

8.9.1 Abwasserbelastung und Abwasserreinigung

Abwässer der Textilindustrie, wie sie von der Beschlichtung der Kettgarne, über die Ausrüstung und bis zum letzten Waschprozess anfallen, können mit folgenden Hilfsmitteln belastet sein: Schlichtemittel (leicht bzw. schwer oder nicht abbaubare organische Stoffe), gelöste und ungelöste Begleitstoffe, Schwermetallverbindungen, Bleichmittel, Enthärter, Biokatalysatoren bzw. Enzyme, Netzmittel (Tenside), Säuren, Laugen, Fette, Öle, Proteine, optische Aufheller, Farbstoffe und Hilfsmittel.

Die Abwasserbelastung kann durch prozessintegrierte Maßnahmen, wie Optimierung der Chemikalienanwendung durch Modifikation bzw. Substitution kritischer Inhaltsstoffe sowie Recycling von Chemikalien und Optimierung (Entwicklung und Modifikation) der Produktionsprozesse, entscheidend vermindert oder vollständig eliminiert werden. Die verwendeten Schlichtemittel und deren Hilfsmittel bieten dabei einen lohnenden Ansatz, da sie einen Großteil der gesamten Abwasserbelastung ausmachen [11].

Für die Abwasserreinigung stehen biologische (Belebtschlammverfahren, Tropfkörper, Klärteiche usw.), chemische (Fällung, Flockung, Koagulation, Neutralisation, Oxidation, Reduktion, Ionenaustausch usw.) und/oder physikalische Verfahren (Sedimentation, Filtration/Membranverfahren, Zentrifugieren, Flotation, Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Extraktion, Adsorption, Umkehrosmose, Elektrodialyse, Strippen, Verdüsen usw.) zur Verfügung. Biologische Verfahren werden bevorzugt angewendet, weil sie ökologisch nachhaltig sind.

8.9.1.1 Abwasserreinigung durch biologische Abbauprozesse

Prinzipiell unterscheidet man zwei unterschiedliche biologische Abbaumechanismen:

- Den aeroben Abbau bei Atmosphärensauerstoff (Sauerstoffbedarf im Mittel 10 -12 mg O₂/l); die Oxidation erfolgt dabei durch nitrifizierende Bakterien von organischen Bestandteilen zu CO₂ und H₂O.
- Den anaeroben Abbau bei suspendierendem Sauerstoff (Sauerstoffbedarf im Mittel: 0,1 – 1,0 mg O₂/l) zu CH₄ und CO₂.

Zur Ermittlung des biologischen Abbauverhaltens CTS-haltiger Entschlittungsflotten wurde zunächst der biologische Sauerstoffbedarf (BSB in mg/l) bestimmt. Der BSB bezeichnet den Sauerstoffverbrauch beim biologischen Abbau über eine bestimmte Zeit (BSB₅ = 5 Tage, BSB₂₈ = 28 Tage). Der BSB wurde nach der DIN EN 29408 im Sapromat (Fa. J.M. VOITH GmbH) ermittelt (Anhang 4). Der Test bestimmt den Gehalt an „ready biodegradable“ Inhaltsstoffen im Abwasser. Je höher die Sauerstoffzehrung in einer bestimmten Zeit, desto rascher erfolgt die Zersetzung der Bestandteile durch die Bakterien.

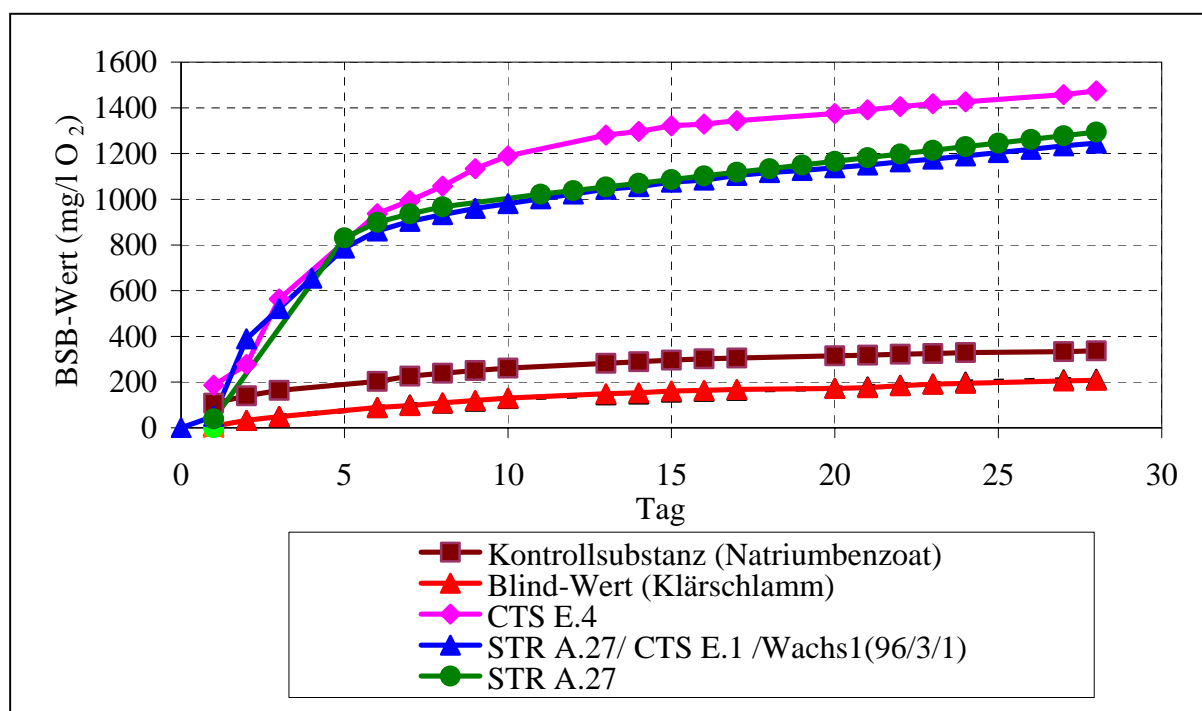


Abb. 8.40: Beispiel einer BSB-Bestimmung im Sapromat (Messdauer: 28 Tage)

Da die BSB-Bestimmung eine Referenz zur Berechnung des Abbaugrades erfordert, hat man ergänzend dazu die Erfassung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) mittels eines starken chemischen Oxidationsmittels (K₂Cr₂O₇) eingeführt (DIN 38409 H41-1 nach Dr. Lange, vgl. Anhang 5). Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der gesamten organischen Kohlen-

stoffe (TOC), d.h. des gesamten Kohlenstoffgehalts im Abwasser als Belastungsgröße. Im Rahmen der Untersuchungen wurde der TOC vor und nach dem biologischen Abbau am TOC-Messgerät (Fa. Elementar) bestimmt (Anhang 6).

Wie die Messungen im Sapromat ergaben (Abb. 8.40), ist CTS leicht biologisch abbaubar. Interessant ist die Beobachtung einer gewissen Hemmung der Bakterientätigkeit in den ersten Tagen, die auf eine leichte bakteriostatische Wirkung von Chitosan hindeutet. Diese wird jedoch spätestens am 4. bis 5. Tag überwunden. Ergänzende Messreihen weiterer CTS-Typen sind in Tab. 8.6 enthalten.

Tabelle 8.6: BSB, CSB und TOC zur Bestimmung der Abbaubarkeit von CTS-Entschlichtungsflotten

Produkte	CSB	TOC	BSB		
	Abbau (%) (28 Tage)	Abbau (%) (28 Tage)	Abbau (%) (5 Tage)	Abbau (%) (10 Tage)	Abbau (%) (28 Tage)
Reines Chitosan					
CTS E.1	87	80	29	51	75
CTS E.3	91	92	39	48	73
CTS E.4	88	84	40	59	82
Wasserlösliche CTS-Derivate (WL-CTS)					
STR A.27/CTS E.4/Wachs1 (96/3/1)	89	92	60	70	87
CMCTS	4	11	5	5	8
CTS E.9	82	85	44	65	100
Wasserlösliche Stärke-Derivate					
STR A.26	86	78	43	50	75
STR A.27	88	89	65	75	87
Polyvinylalkohol					
PVA-T	-	-	12	41	61

Aus den Werten der Tabelle 8.6 geht die leichtere und schnellere Abbaubarkeit von Chitosan mit größerer Molmasse hervor. CMCTS zeigt eine sehr geringe, die Stärke-CTS-Wachs-Mischung jedoch wiederum eine sehr gute Abbaubarkeit. Der Abbau des reinen Chitosan ist langsamer als der der Stärke A.27 und des wasserlöslichen Chitosan (WL-CTS): Der Abbau

des reinen CTS liegt nach 10 Tagen bei ca. 50 % und die Werte von Stärke A.27 sowie des WL-CTS bei 70 %. PVA zeigt die schlechteste Abbaubarkeit mit 41% nach 10 Tagen.

8.9.1.2 Abwasserreinigung und Recycling durch Fällung

Abwasserinhaltsstoffe können durch Zugabe von Hilfsmitteln zum Ausflocken gebracht und durch mechanische Maßnahmen (z.B. Zentrifugieren) vom Abwasserstrom separiert werden. Die Methode der Fällung/Flockung wird nur in sehr wenigen Textilbetrieben zur Separierung und Rückgewinnung von PVA-Schlichtemitteln aus dem Abwasser eingesetzt - bisher vor allem im asiatischen Raum mit japanischen Schlichtemitteln.

Dieses Recyclingverfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals für Chitosan als Schlichtemittel angewendet. Durch eine pH-Wert-Verschiebung in den alkalischen Bereich wurden zunächst das Ausflocken, dann durch eine physikalische Trennung die Separation und anschließend durch eine weitere pH-Wert-Verschiebung in den sauren Bereich wiederum die Rücklösung des CTS eingeleitet. Die Recyclingversuche wurden im Labormaßstab (Becherglas) in folgenden Schritten durchgeführt:

1. Sedimentation durch pH-Verschiebung zu pH-Werten > 7
2. Zentrifugieren zur Abscheidung der Flocken
3. pH-Wert-Verschiebung zu pH-Werten $< 5,5$ für die Rücklösung von CTS.

Vor und nach der pH-Verschiebung wurde eine TOC-Bestimmung vorgenommen. Vom ausgefällten und zentrifugierten Anteil des Chitosan (Rückstand) wurde die Trockensubstanz (TS) bestimmt. Das rückgelöste Chitosan wurde auf Wiederverwendbarkeit bzw. Qualität insbesondere hinsichtlich der Molmasse geprüft.

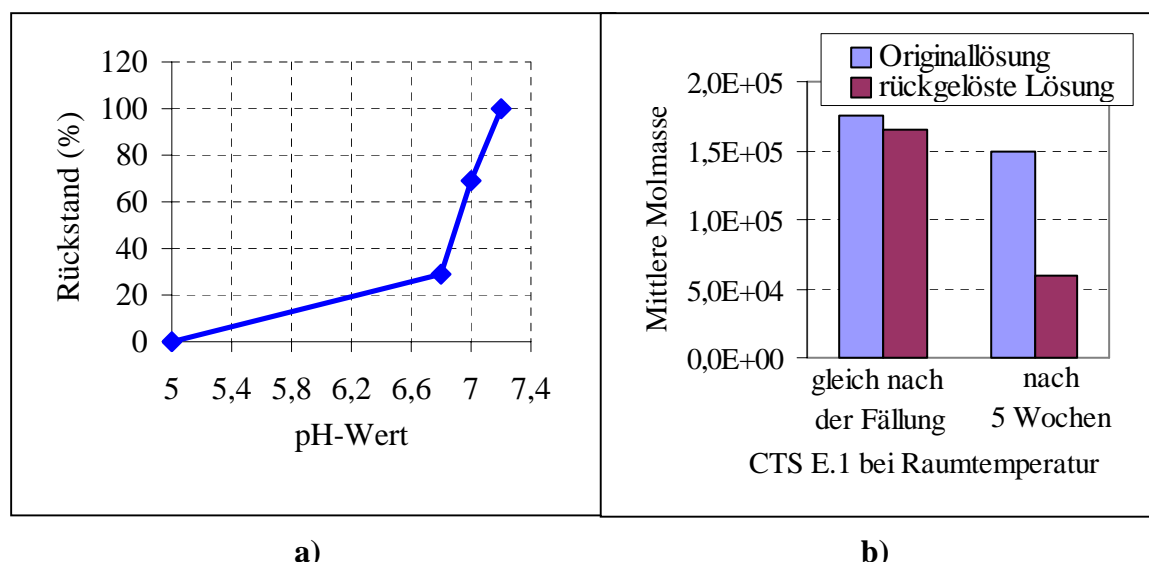


Abb. 8.41: Schlichterückgewinnung durch Fällung

- a) Einfluss des pH-Wertes auf den prozentualen Rückstand von CTS-Abwasser
 b) Abbau der mittleren Molmasse nach der Fällung und nach 5 Wochen Lagerung

Durch pH-Verschiebung erfolgt die Ausfällung des Chitosan aus der Lösung (Abb. 8.42). Der TOC der Chitosanflotte variiert aufgrund der pH-Verschiebung, die vom Fällungs-/Flockungsmittel (NaOH/Essigsäure) abhängig ist.

Aus den Testerfahrungen ergaben sich optimale Fällungs-/Flockungsbedingungen zur Rückgewinnung von Chitosan wie folgt:

- Behälter kontinuierlich rühren
- pH-Wert langsam von 6 nach 7,2 verschieben
- möglichst niedrige Temperaturen einhalten (in jedem Fall $< 40\text{ °C}$)
- 15 min zentrifugieren
- Wasser abtrennen.

Die Versuche ergaben, dass die Schlichtemittelrückgewinnung von Chitosan durch die Fällung zu nahezu 100 % möglich ist (Abb. 8.41 a) und dass die Qualität (mittlere Molmasse) des zurückgewonnenen Chitosan zu 95 % erhalten bleibt (Abb. 8.41 b). Sinnvoll erscheint eine Begrenzung der Lagerzeit der zurückgewonnenen Lösung, die jedoch kurzzeitig (1 - 2 Tage) sehr gut lagerfähig ist [2].

Der Verlauf der TOC-Werte im Zulauf und Ablauf der Recyclinganlage macht deutlich, dass insbesondere die organische Belastung des Abwassers durch die Fällung/Flockung deutlich reduziert wird. Analog dazu können die Flocken in einer Filtration als Rückstand abgetrennt werden, Abb.8.42.

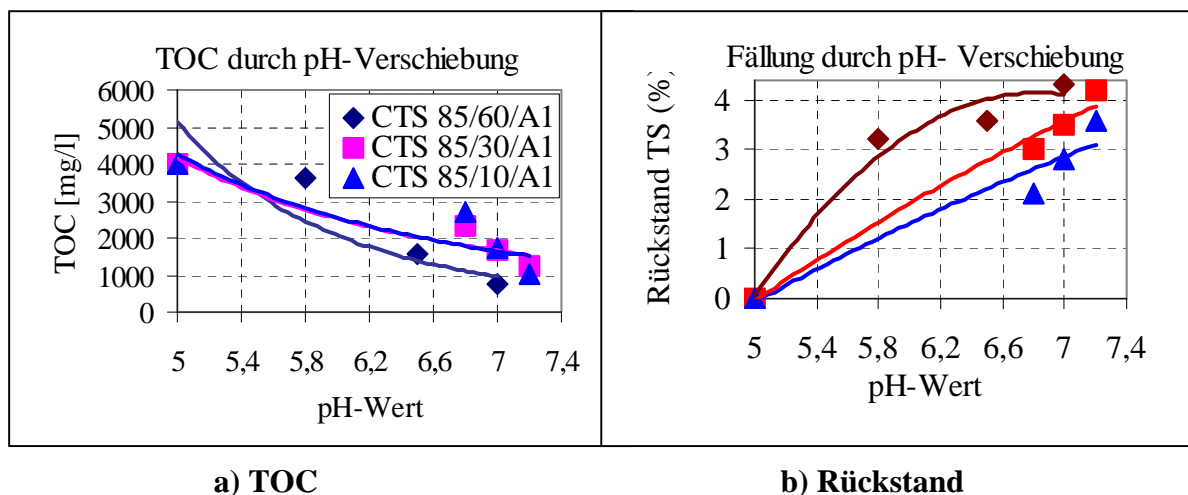


Abb. 8.42: TOC und Rückstand von Chitosan durch pH-Wert-Verschiebung

8.9.1.3 CTS-Recycling durch Ultrafiltration

Eine weitere praxisrelevante Methode des Schlichtemittelrecyclings ist die Aufkonzentration der Entschlichtungsflotte von ca. 0,5 - 1 % Feststoffgehalt auf die beim Schlichten relevanten Konzentrationen von 8-12 % durch die Ultrafiltration. Aufgrund der hohen Viskosität haben sich hier Polymer-Röhrenmembranen mit einem Cut-off von 10.000 Da (PES) bzw. 20.000 Da (PA) bewährt.

Wegen des polykationischen Charakters von CTS und der hohen Viskosität von Chitosan ist die Ultrafiltrierbarkeit von CTS jedoch umstritten. Um hier eine Diskussionsbasis zu schaffen, wurde erstmals die Ultrafiltration von Chitosan experimentell durchgeführt. Technologisch sinnvolle Voraussetzung war hierzu eine mehrfach wasserlösliche CTS-Modifikation, d.h. die auch nach mehrmaligem Trocknen mit Wasser wieder in Lösung gebracht werden kann. Das Prinzip und die Spezifikation der eingesetzten Ultrafiltrationsanlage sind in Anhang 7 beschrieben.

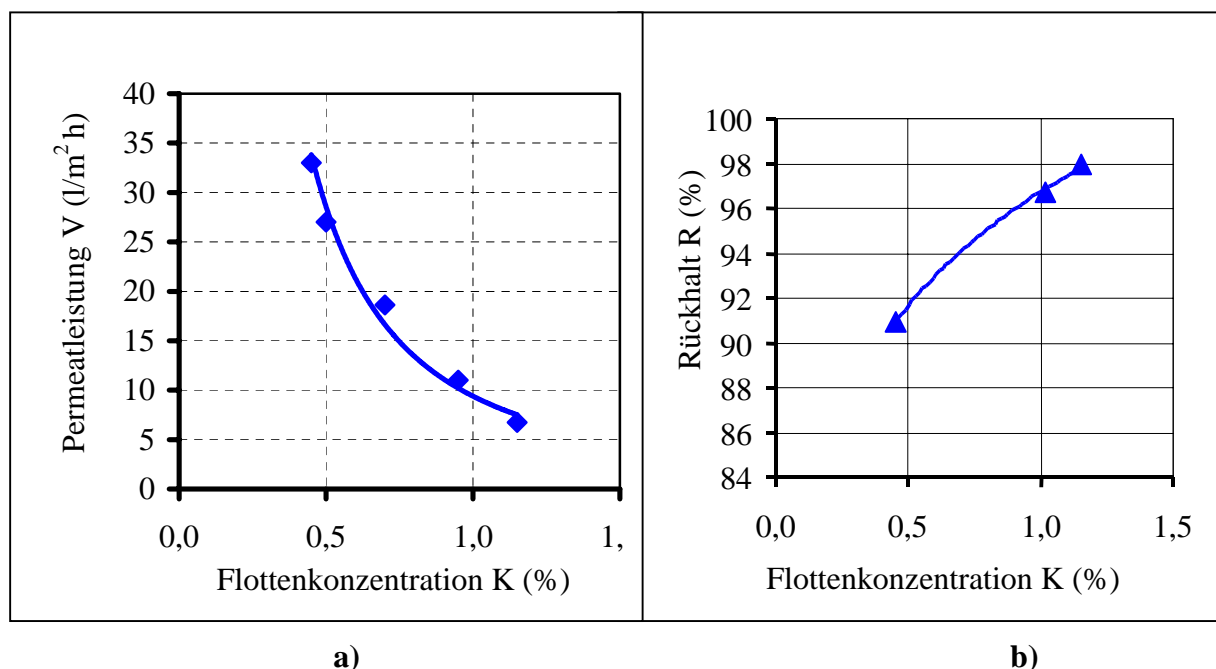


Abb. 8.43: Ultrafiltration des wasserlöslichen Carboxymethylchitosan (CMCTS)
a) Permeatleistung und
b) Rückhalt in Abhängigkeit von der Flottenkonzentration

Die Ultrafiltrationsversuche ergaben erwartungsgemäß eine sinkende Permeatleistung (Abb. 8.43a) und zunehmende Abscheidungsrate mit höherer Flottenkonzentration (Abb. 8.43b). Aufgrund der rasch steigenden Flottenviskosität mit höherer Konzentration verändert sich die Reynoldszahl sehr stark. Relativ früh tritt der Umschlag von der turbulenten in eine laminare Strömung an der Membranoberfläche ein [39], was zu der relativ geringen Permeatleistung führt. Die eingesetzte Membran [Fa. Berghof Filtrations- und Anlagentechnik GmbH] zeigt andererseits einen sehr hohen Rückhalt und damit eine hohe Recyclingquote des wasserlöslichen CTS von bis zu 98 % (Abb. 8.43b).

Die Ergebnisse zeigen somit einerseits die prinzipielle Möglichkeit der Ultrafiltration von wasserlöslichen CTS-Modifikationen auf. Die Effizienz der Ultrafiltration könnte durch eine Membran mit höherer Porenweite und evtl. einer kationisch geladenen Membranoberfläche wesentlich verbessert werden.

8.9.2 Zusammenfassende Diskussion

Die Textilindustrie hat systembedingt einen hohen Wasserbedarf und erzeugt durch die zum großen Teil nur temporär eingesetzten Textilhilfsmittel eine starke Abwasserbelastung. Alle möglichen und sinnvollen Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserlast und/oder zum Recycling von Wasser und Wertstoffen sollten daher ergriffen werden.

Chitosan als Schlichtemittel kann hier einen entscheidenden Beitrag leisten:

- Chitosan ist leicht biologisch abbaubar.
- Reines Chitosan kann mit NaOH als Fällungsmittel zurückgewonnen werden.
- Wasserlösliches Chitosan ist durch Ultrafiltration recycelbar.

Weitere Erkenntnisse anderer Forschungsgruppen zeigen [40], dass in der Abwasserbehandlung Chitosan Schwermetalle und Farbstoffe adsorbieren kann, so dass diese im Klärschlamm gebunden werden [41]. Chitosan hat eine gewisse antimikrobielle Wirkung [42], die jedoch in der großen Verdünnung im Abwasser keine Toxizität erzeugt.

9 Umsetzung der Erkenntnisse in die Praxis

9.1 Schlicht- und Webversuche in Industriebetrieben

9.1.1 Rezeptearbeitung mit Chitosan

Die Rezeptvorschläge mit Chitosan für die industrielle Fertigung basieren auf der Kenntnis folgender Zusammenhänge, die im Rahmen der Grundsatzuntersuchungen im Labor erarbeitet wurden:

- Auswahl und Abstimmung garnspezifischer Basisschlichtemittel und Hilfsmittel
- Schlichterezepturerstellung und Ansätze für Chitosan, CTS-Derivate bzw. Mischungsverhältnisse im Schlichtecompound
- Mischbarkeit der unterschiedlichen Schlichtemitteltypen mit Chitosan
- Homogenität der Schlichtelösung
- pH-Wert-Einstellung
- Konzentrationseinstellung auf Basis der Viskositäts-Konzentrations-Kennlinien
- Benetzungsfähigkeit bzw. Oberflächenspannung in Abhängigkeit von Wachszugabe sowie Temperatur
- faserspezifische Klebkraft
- Filmfestigkeit und Wasserlöslichkeit
- Klammerneigung und Abrieb
- Festlegung des erforderlichen Beschlichtungsgrades durch Websimulation bei unterschiedlichem Beschlichtungsgrad (B) und konstanter Flottenaufnahme (FA = 100 – 120 %).

Ausschlaggebend für die Rezeptvorschläge waren in erster Linie die Ergebnisse aus den Untersuchungen an der Laborschlichtmaschine und am Quick-Size-Tester.

Bei den Praxisversuchen in den Textilbetrieben sollten mit den chitosanhaltigen Rezepten bessere Ergebnisse als mit konventionellen Standardrezepten erzielt werden, und zwar im Hinblick auf das Webverhalten wie auch auf die Ökologie.

9.1.2 Vorversuche mit chitosanhaltigen Schlichterezepten

Verschiedene Vorversuche wurden mit Stärke-Chitosan-Wachs-Schlichterezepturen durchgeführt. Als Stärkeprodukte erwiesen sich die Typen STR A.25 bis STR A.27 als sehr gut mischbar mit Chitosan. Auch die im Schlichterezept erzielte Viskosität liegt bis zu einer Konzentration von $K = 7,5\%$ (Viskosität $< 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) in einem zum Schlichten sehr guten Bereich. Bei 2-5 % Chitosananteil im Rezept werden in dem Versuchen am Quick-Size-Tester niedrigere Garnrauigkeiten erzielt als bei einem geringeren Chitosananteil.

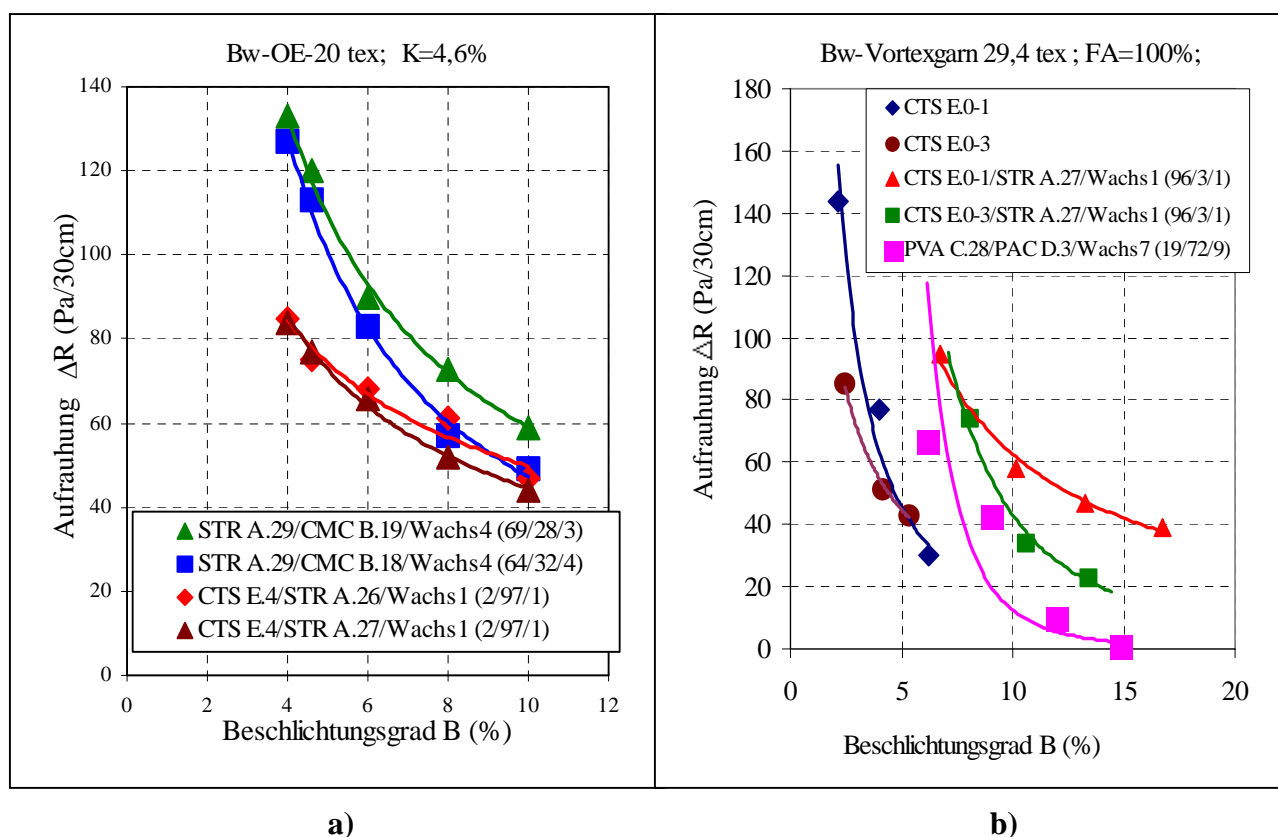


Abb. 9.1: Vergleich von CTS-Rezepten am Quick-Size-Tester (85 °C, $f = 300 \text{ 1/min}$) mit industriellen Standardrezepten (ohne Chitosan)
 a) Fa. A
 b) Fa. B

Bei alleinigen Einsatz der höherviskosen Schlichte CTS E.4 empfiehlt es sich, mit einer Ausgangskonzentration von maximal 2,0 % TS zu arbeiten, da die Viskosität sonst zu hoch wird. Deshalb wurde die niederviskose Schlichte CTS E.0-3, bei der bis zu 6 % Ausgangskonzentration möglich sind, für den Permanentauftrag auf das Gewebe vorgeschlagen. Es ist darauf zu achten, dass der Transport und die Lagerzeit des Chitosan kurz gehalten werden, um einen Viskositätsabbau bei evtl. höherer Lagertemperatur zu vermeiden [2].

Die Schlichtversuche auf dem Quick-Size-Tester (QST) mit anschließender Websimulation wurden mit

- reinem CTS E.0-1, CTS E.0-3 sowie
- CTS E.(0-1, 0-3 und 4)-STR A.26/27-Wachs1-Mischungsrezept

durchgeführt. Vor und nach der Websimulation wurde die Garnrauhigkeit gemessen. Zur Vorbereitung der Praxisversuche in zwei Firmen wurden die Ergebnisse im Labor und Technikum mit Standardrezepturen der Fa. A (Abb. 9.1a) und Fa. B (Abb. 9.1b) verglichen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und Praxiserfahrungen wurden dann die Rezeptvorschläge für die Praxistests in den Firmen festgelegt (Tab. 9.1).

Die Schlichtversuche unter Praxisbedingung an Baumwollgarn verliefen ohne Probleme. Die Webergebnisse waren außergewöhnlich gut. Bei Fa. B konnten Webnutzeffektsteigerungen von im Mittel 3,5 % erzielt werden. In der Fa. A war der Webnutzeffekt auf gleich gutem Niveau wie beim Standardrezept. Vorteile beim Einsatz von Chitosan ergeben sich hier im Hinblick auf die Einsparung von Schlichtemittelkosten bis zu 30 % sowie durch die Steigerung des Webnutzeffekts um bis zu 5 % und unter ökologischen Aspekten. Weitere Details zu den Standardrezepten finden sich in Kap. 9.4.

Tabelle: 9.1 Vorgeschlagene Rezepturen und Ergebnisse der Praxisversuche bei den Firmen A und B

	Fa. A	Fa. B
Garn:	Bw-Vortex 29,4 tex	Bw OE 20 tex
CTS-Rezept:	CTS E.02; K = 3,4 %	CTS E.4/STR A.27/Wachs1 (3/96/1); K = 5,1 %
Anzahl der hergestellten Ketten:	3	3
pH-Wert des Schlichterezeptes:	5,0	5,0
Beschlichtungsgrad des CTS-Rezeptes:	B = 3,4 %	B = 3,5 %
Webnutzeffekt	98,6 %	98,2 %
Verbesserung des Webnutzeffektes im Vergleich zum Standardrezeptes der Firma	0	+4,8 %
Auswirkungen auf nachfolgende		
Veredlungsschritte:	ohne Probleme	ohne Probleme
Auswaschen:	ohne Probleme	ohne Probleme
Bleichen:	ohne Probleme	ohne Probleme
Färben:	ohne Probleme	ohne Probleme

Die Analysen und Ergebnisse der Vorversuche am Quick-Size-Tester wurden im Rahmen der Praxisversuche in vollem Umfang bestätigt.

9.1.3 Zusammenfassende Diskussion

Für die Umsetzung der Grundlagenerkenntnisse erfolgten Schlichterezeptoptimierungen für Praxisversuche in der industriellen Fertigung. Neben der Ermittlung des Webverhaltens am QST wurden hierzu Beschlichtungsgrad-, Konzentrations-, Temperatur-, Molmasse-, Säure-, Koch- und Mischreihen mit konventionellen Schlichtemitteln und modifiziertem Chitosan für verschiedene Garne durchgeführt. Auf Basis der Laboruntersuchungen wurde jeweils ein optimiertes Rezept festgelegt, um das Risiko bei der Erprobung in der Industrie zu minimieren. Die Praxistests waren sehr erfolgreich. Schon ein geringer Anteil (1–5 %) Chitosan in der Mischung mit Stärke ergibt für Baumwollgarne eine deutliche Steigerung des Webnutzeffekts in der Praxisanwendung.

9.2 Analyse der chitosanhaltigen Gewebe

Die in den Industriebetrieben hergestellten Gewebe wurden nach der Entschlichtung in der Veredlung weiterbehandelt. Anschließend wurden im Labor des ITV Denkendorf an den Rohgeweben, an entschlichteten Vergleichsproben sowie an ausgerüsteten Geweben Prüfungen zur Charakterisierung wichtiger Eigenschaften vorgenommen. In die Untersuchung wurde noch ein weiteres Standard-Gewebe einbezogen, das nachträglich im Foulardverfahren mit einer CTS-Lösung beschichtet wurde, um textilphysikalische Eigenschaften der Fertiggewebe zu ermitteln, wenn Chitosan im Gewebe permanent bleibt. Dieses Gewebe wurde ergänzend 3 Wäschen unterzogen.

9.2.1 Zugfestigkeit der chitosanhaltigen Gewebe

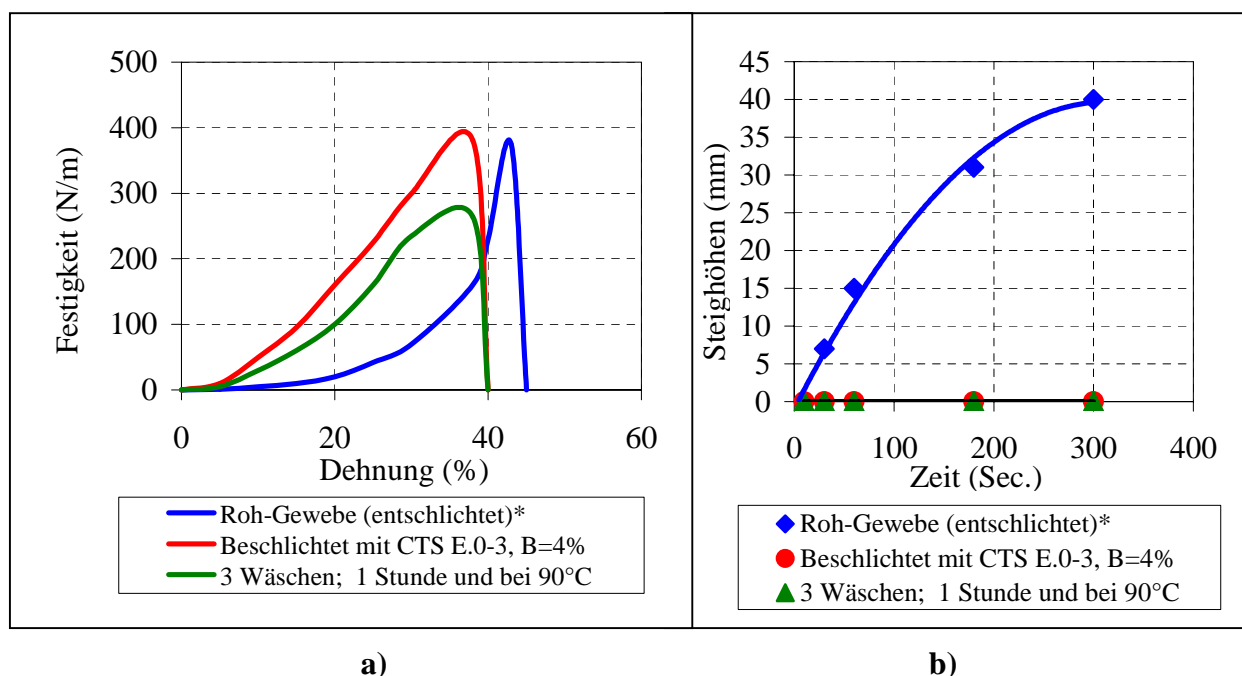


Abb. 9.2 Einfluss des CTS-Gehalts im Gewebe auf
a) Festigkeit und
b) Kapillarität (Steighöhentest)

Wie aus Abb. 9.2 a hervorgeht, ist die Festigkeit von CTS-behandeltem Gewebe (gemessen nach DIN EN ISO 13934-1) höher als beim konventionell geschlichteten Rohgewebe, bis zu einer Dehnung von 35, das mit Standardrezept geschlichtet und anschließend mit Warmwasser (90°C) ausgewaschen wurde.

*Entschlichten: wasserlösliche Schlichte, 3 mal, 1 Stunde, 90° C gewaschen.

9.2.2 Hydrophilie und Hydrophobie der Gewebe

Abb. 9.2 b belegt, dass mit Chitosan beschichtetes Gewebe auch nach dem Entschlichten hydrophob ist, im Gegensatz zum konventionell beschichteten Rohgewebe, das einen hydrophilen Charakter aufweist. Da reines Chitosan nicht wasserlöslich ist, lässt sich mit der verbleibenden Restschichte offenbar eine hydrophobe Permanentausrüstung realisieren, die auch nach 3 Wäschen unverändert nachweisbar ist. Die Prüfung wurde nach DIN 53924 vorgenommen.

9.2.3 Anfärbarkeit mit verschiedenen Farbstoffen

Die Anfärbarkeit von Bw-Garn wird durch die CTS-Behandlung verbessert. Die Ursache könnte die reaktive Aminogruppe des Chitosan sein, die im sauren Milieu [43] mehr protonisiert und somit die Anfärbung begünstigt. Abb. 9.3 belegt eine höhere Färbetiefe mit Reaktivfarbstoff (a) sowie mit Ninhydrin (b). Je mehr CTS-Anteile in der Ware vorliegen, desto besser ist die Farbtiefe. Darüber hinaus verbessern sich auch die Farbechtheit (Wasch-, Licht- und Reibechtheit) und die Farbbrillanz.

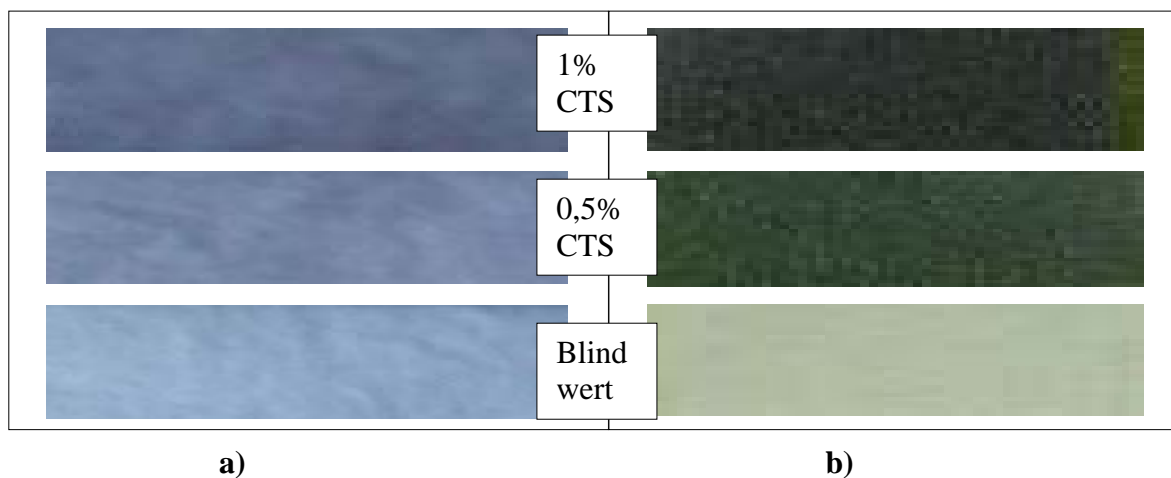


Abb. 9.3: Einfluss der CTS-Schichten auf das Anfärverhalten
a) Reaktiv-Farbstoff und
b) Ninhydrinfarbe

9.2.4 Pillingverhalten

Zur Beurteilung der Abriebbeständigkeit wurde das Pillingverhalten bis 2000 Scheuertouren nach DIN EN ISO 12945-2 gemessen. Beim leinwandbindigen Gewebe war eine Verringerung der Pillingneigung infolge der Chitosanbehandlung gegen über Rohware festzustellen (Tab. 9.2).

Tabelle: 9.2: Notenübersicht über das Pillingverhalten nach 2000 Scheuertouren

(Note 1: schlecht, 5: gut)

	Leinwand	Köper
Rohware	2	5
Chitosan beschichtetes Gewebe	3	5
Entschlichtetes Gewebe	3	5

9.2.5 Zusammenfassende Diskussion

Die Färbeuntersuchung zeigt, dass sich die Anfärbarkeit von Baumwollgarnen mit Reaktivfarbstoff (F_b^-) verbessert, wenn eine geringe Menge von Chitosan im Gewebe verbleibt. Je niedriger der pH-Wert ist, desto größer ist die Protonisierung der Amingruppe und desto besser ist die Farbtiefe. Ein geringer Anteil (0,1 - 1,0%) Chitosan erbringt eine gute Farbtiefe und -echtheit mit Bw-Gewebe in Kombination mit Ninhydrinfarbstoff sowie Reaktivfarbstoff (Abb.9.2). CTS-behandeltes Gewebe zeigt erhöhte Festigkeit, leicht verbessertes Pillingverhalten und Waschbeständigkeit. Die permanente Hydrophobie, die Festigkeitsteigerung sowie die Erhöhung der Abriebbeständigkeit machen mit Chitosan ausgerüstetes Gewebe prinzipiell für eine Anwendung im medizinischen Bereich interessant.

9.3 Bekleidungsphysiologische Eigenschaften von Geweben bei Einsatz von Chitosan

Aufgrund der positiven Eigenschaften des Chitosan, wie z.B. wundheilungsfördernd, antibakteriell, hautverträglich usw. kann es sinnvoll sein, Chitosan als permanente Beschichtung bereits beim Schlichtvorgang aufzubringen und dann im Gewebe zu belassen, d.h. auf den Entschlichtungsprozess zu verzichten. Aus diesem Grund wurde die Bewertung der bekleidungsphysiologischen Eigenschaften und weiterer wichtiger Kennwerte vorgenommen. Wenn CTS permanent im Gewebe verbleibt, sollten insbesondere Verbesserungen möglich sein bezüglich

- des Tragekomforts (Feuchteaufnahme, Luftdurchlässigkeit, Wärmeleitung, elektrostatisches Verhalten, Reibungseigenschaften)
- der Hautverträglichkeit und
- der Barrierewirkung gegen Mikroorganismen.

Darüber hinaus wurden die Möglichkeiten zur Herstellung von Chitosanmembranen für technische Textilien abgeklärt. Über die Versuchsdurchführung wird im Anhang 8-12 berichtet.

9.3.1 Feuchteaufnahme von CTS-Pulver/Granulat und Filmen

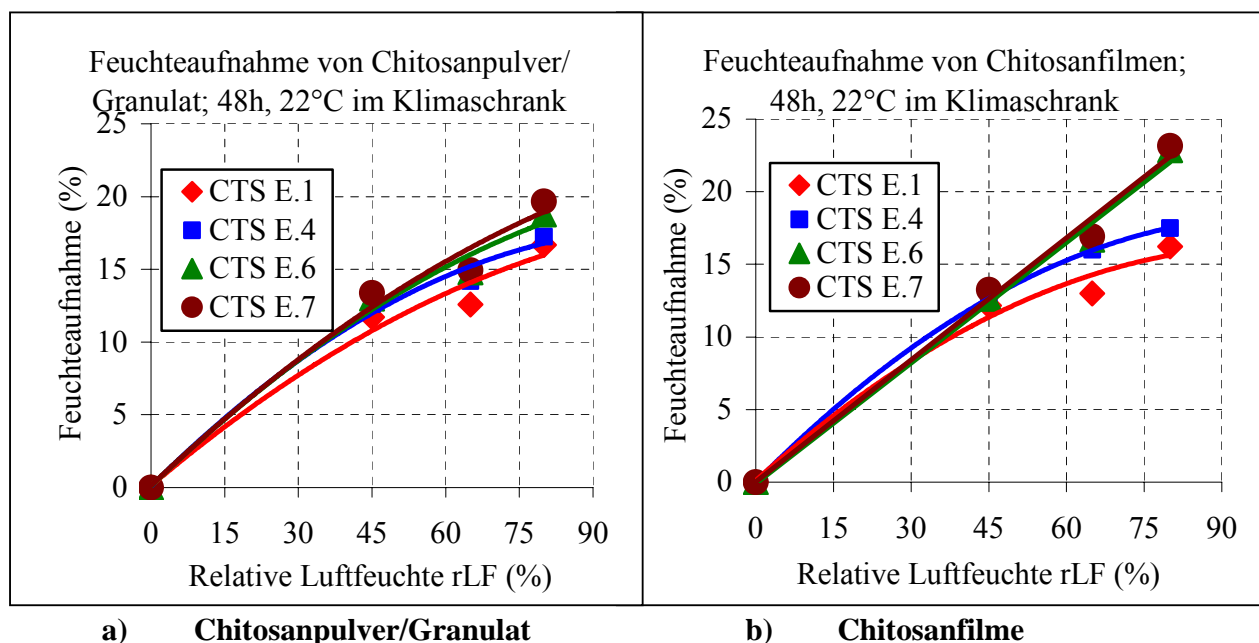


Abb. 9.4: Feuchteaufnahme von Chitosan in unterschiedlichen Aufmachungsformen: (Pulver/Granulat und Filmen) bei einer Lagerung von 48 h bei 22° C im Klimaschrank

Die Feuchteaufnahme ist ein Maß für das Puffervermögen von Schweiß in der Bekleidung. Die Analyse erfolgte zunächst an Granulaten und an Filmen aus CTS in verschiedenen Feuchteatmosphären. In Abb. 9.4 ist dargestellt, dass sich aufgrund der höheren Molmasse von Chitosanfilmen die Feuchteaufnahme mit der relativen Luftfeuchte leicht erhöht, d.h. größere Moleküle haben mehr Speicherkapazität für Feuchtigkeit (vgl. Kap. 8.3). Zwischen Granulat und Filmen wurden bei dieser statischen Messung keine signifikanten Unterschiede gefunden.

Weitere Analysen zur Feuchteaufnahme erfolgten an beschichteten Garnen und Geweben, jeweils im Vergleich mit nicht beschichteten Vergleichsproben.

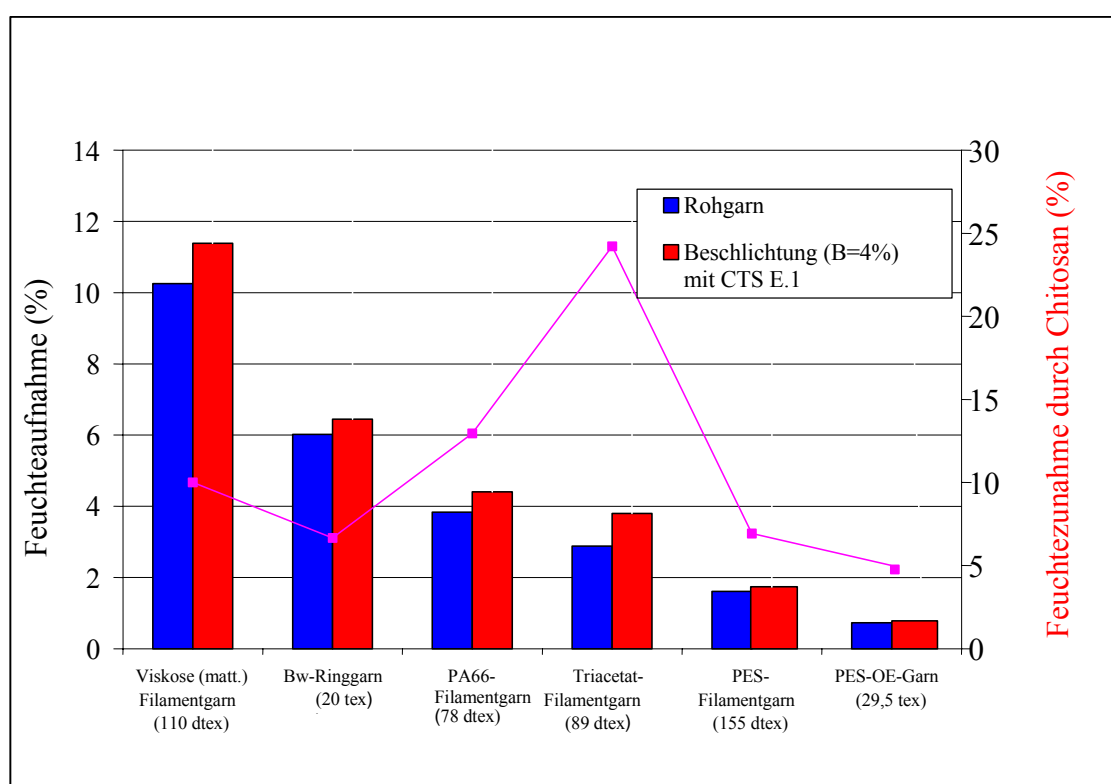


Abb. 9.5: Feuchteaufnahme unterschiedlicher Garnmaterialien nach 24 h im Normklima 22° C, 65% rLF

Abb. 9.5 stellt dar, dass sich das Feuchtespeichervermögen von CTS auch im beschichteten Garn deutlich widerspiegelt, und zwar mit einer Feuchtezunahme zwischen 5 und 25 % im Vergleich zum nicht beschichteten Garn. Die Unterschiede zwischen den Faserwerkstoffen sind neben der Hygroskopie auch auf Kapillarkräfte zurückzuführen, die von der Faserfeinheit bzw. der Spinn-technologie abhängen.

9.3.2 Luftdurchlässigkeit und Wärmeleitfähigkeit

Weitere Analysen bezogen sich auf die physiologisch wichtigen Kenngrößen der Luftdurchlässigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Wärmeisolation. Abb. 9.6 a stellt den höheren Luftdurchgang bei Gewebe aus CTS-beschichteten Kettgarnen dar gegenüber Gewebe aus PVA C.28.-beschichteten Kettgarnen (konventionelle Beschlichtung). Ursachen sind die Kompaktierung der CTS-beschichteten Kettgarne und die Fixierung der abstehenden Faserenden am Kettgarn durch das Schlichtenmittel, was zu glatteren und geschlosseneren Oberflächen führt. Abb. 9.6 b belegt die bessere Wärmeisolation von CTS-beschichteten gegenüber PVA-beschichteten Geweben.

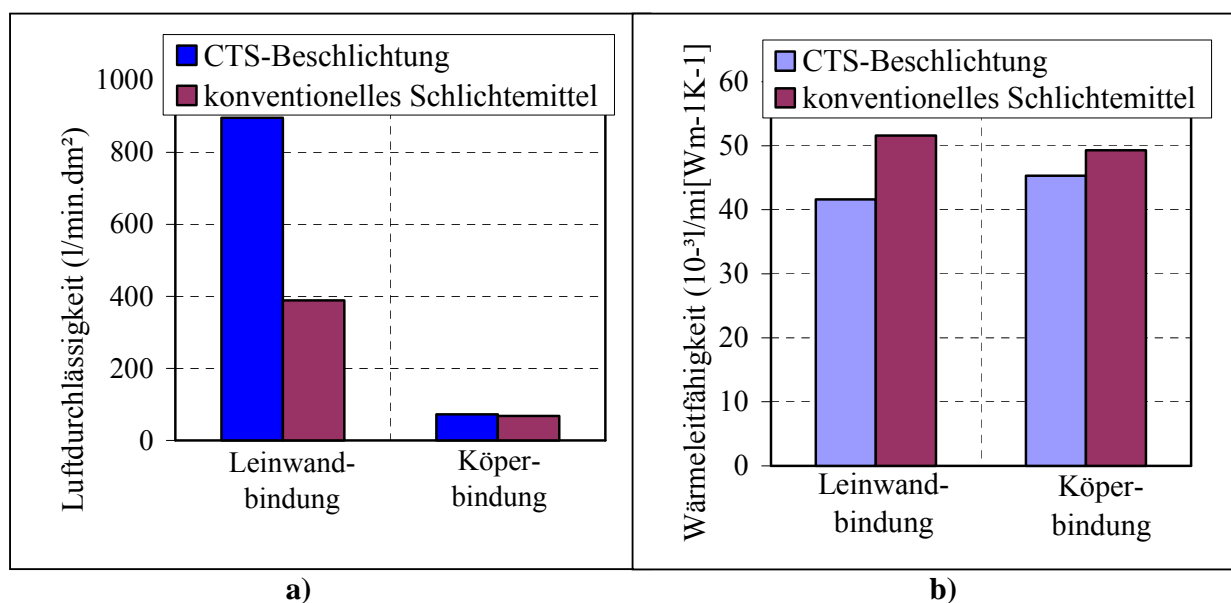
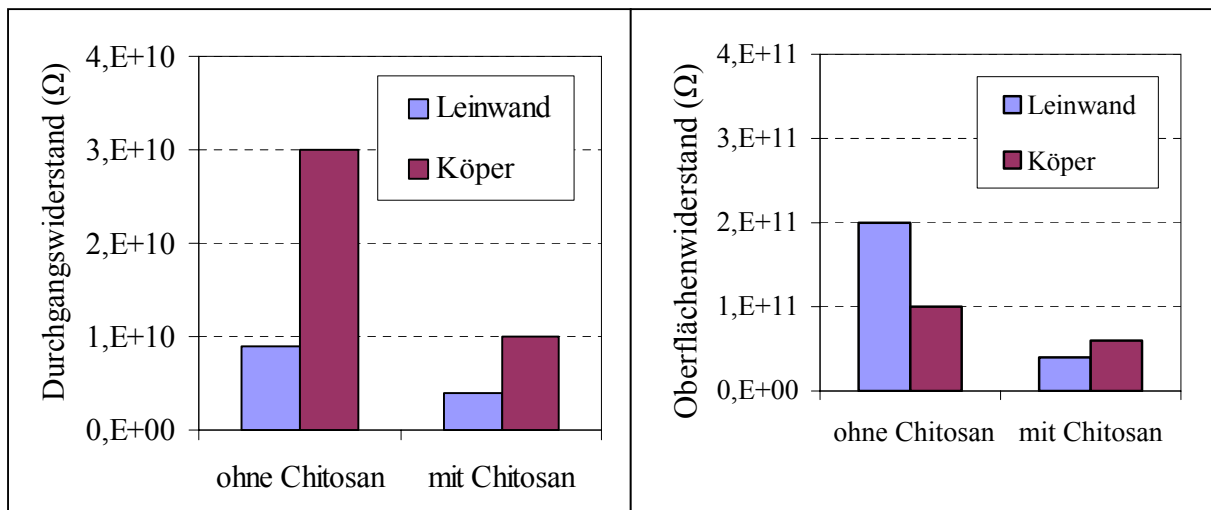


Abb. 9.6: Einfluss der Beschlichtung und der Gewebefindung auf
 a) Luftdurchlässigkeit und
 b) Wärmeleitfähigkeit des Gewebes (Kette/Schuss: PES Nm 34 / Bw Nm 17)

9.3.3 Elektrischer Durchgangswiderstand und Oberflächenwiderstand

Die elektrische Leitfähigkeit der Textilien dient als Maß für die zumeist ungewollte Entstehung von elektrischen Ladungen im Gebrauch.

Abb. 9.7 zeigt den kleineren Durchgangs- sowie Oberflächenwiderstand bei CTS-beschichtetem Gewebe bei einer relativen Luftfeuchte von 55%. Je kleiner der elektrische Widerstand der Gewebe, desto einfacher ist das Textil zu entladen und desto weniger Probleme bestehen im Hinblick auf elektrostatische Aufladungen, z.B. beim Ausziehen oder beim Tragen von mehreren Textilien übereinander.



a)

b)

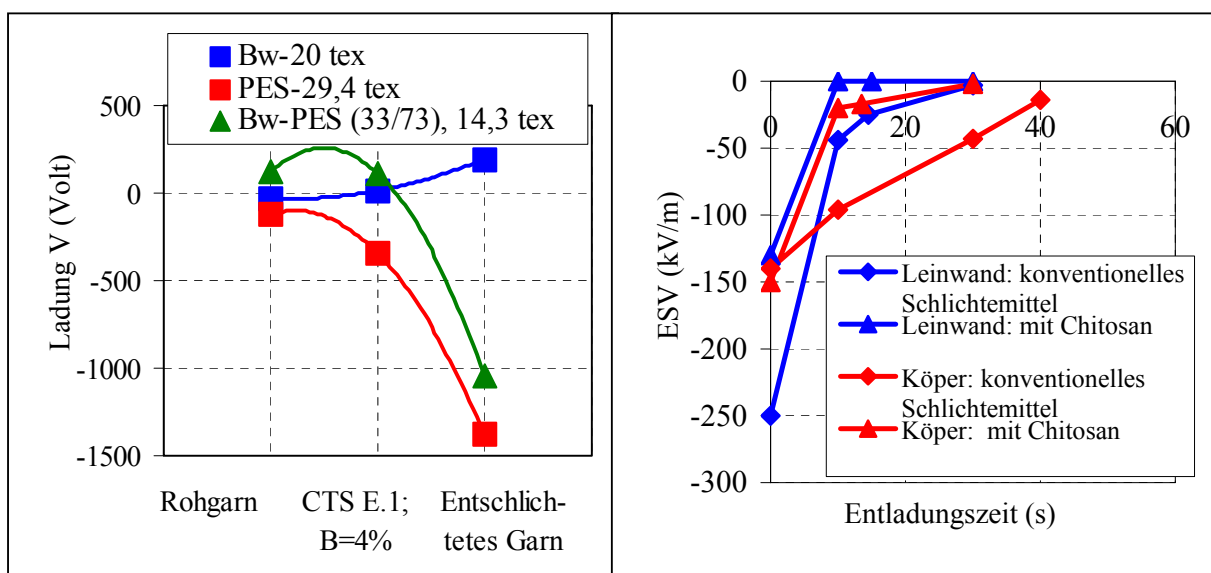
Abb.9.7: Einfluss des CTS-Schichtauftrages auf den elektrischen Widerstand der Gewebe

a) Durchgangswiderstand

b) Oberflächenwiderstand

9.3.4 Elektrostatisches Verhalten

In einem weiteren Testverfahren zu den hautsensorischen Eigenschaften werden sowohl Garne als auch Gewebe durch eine Coronaentladung gezielt aufgeladen. Dabei wird an den Garnen die maximale Amplitude und an den Geweben das Abklingen der elektrostatischen Ladung erfasst.



a) diverse Garntypen

b) Gewebe

Abb. 9.8: Elektrostatisches Verhalten (ESV)

In **Abb. 9.8 a** ist der Einfluss von CTS an Garnen dargestellt:

- Die reine PES-Faser (entschlachtet, ohne Präparationen) lädt sich stark auf.
- Die hygroskopische Baumwollfaser lädt sich kaum auf.
- CTS bewirkt bei beiden Fasertypen eine Reduzierung der Aufladung um ca. 70%.

Abb. 9.8 b belegt für die Gewebe:

- Unabhängig von der Bindung führt der Einsatz von CTS zu einem rascheren Abbau der Ladungen.

Insgesamt zeigt sich, dass Chitosan eine antistatische Wirkung besitzt. Diese positive Eigenschaft von Chitosan ist aus der Literatur bisher nicht bekannt.

9.3.5 Reibkoeffizient Garn/Metall

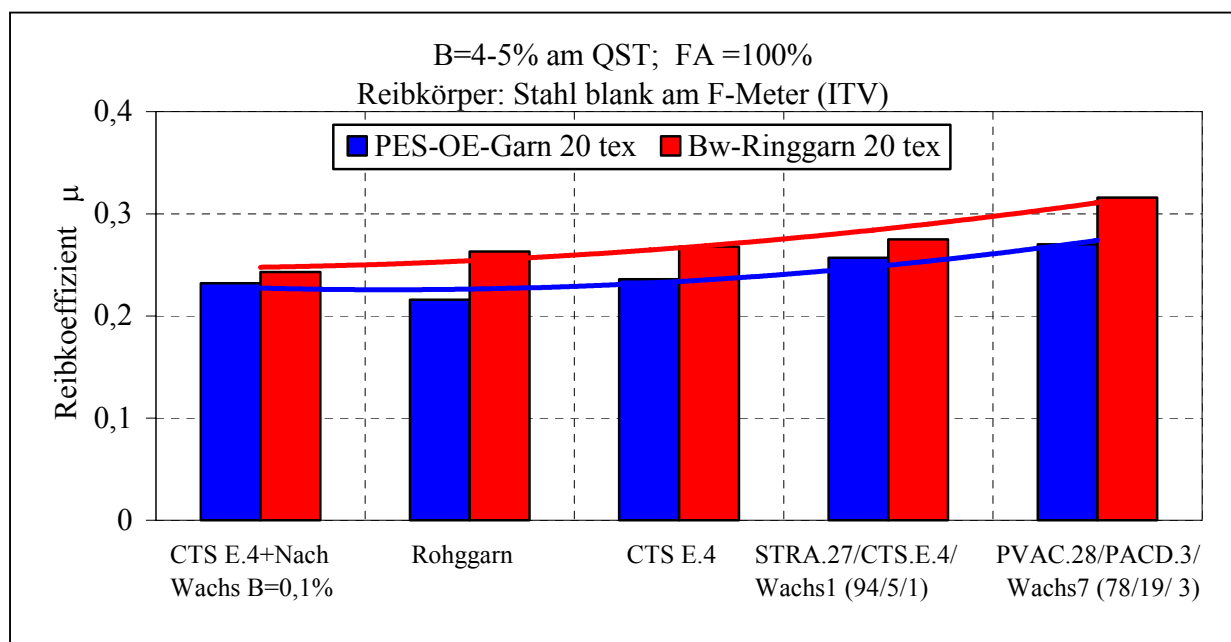


Abb. 9.9: Reibkoeffizient von unterschiedlichen Garnmaterialien am F-Meter (ITV)

In Abb. 9.9 ist der Einfluss von Garnpräparationen beim Einsatz unterschiedlicher Schlichtemittel auf den Reibkoeffizienten zwischen Garn und Metall dargestellt. Der Reibkoeffizient von PES-OE-Garn ist allgemein niedriger als bei Bw-Ringgarn. Bedingt durch natürliche Bestandteile (Fett, Pektin usw.) im Bw-Rohgarn und die während der Herstellung des PES-OE-Garnes applizierte Avivage zeigt das Rohgarn einen niedrigeren Reibkoeffizienten als beschlichtetes Garn. Durch den Einsatz von Wachs zum Nachschlichten lässt sich der Reibkoeffizient jedoch unter das

Niveau des Rohgarns bringen. Bei den beschichteten Garnen ist der Reibkoeffizient bei Chitosan-Beschichtung niedriger als bei einer konventionellen Schlichterezeptur.

9.3.6 Auswirkungen auf die Bekleidungsphysiologie

Wegen der ähnlichen Struktur von Chitosan und Baumwolle sowie Wolle ist ein Permanentauftrag von Chitosan hier bevorzugt möglich. Belegt ist, dass ohne enzymatisches Auswaschen bis zur Endausrüstung der Gewebe das Chitosan im Bw-Gewebe zu mehr als 80 % erhalten bleibt.

Wenn Chitosan im Bw- oder Wollgewebe verbleibt, ist mit folgenden Effekten zu rechnen:

In das Textil eingebundenes Chitosan kann das Mikroklima zwischen der menschlichen Haut und dem hautnah getragenen Textil positiv beeinflussen. Chitosan ist der Lage, die vom Körper abgegebene Feuchtigkeit zu speichern und gezielt wieder abzugeben.

Aus biophysiologicaler Sicht führt ein zu feuchtes Mikroklima zwischen Haut und Textil zu Komforteinbußen bis hin zur Gefahr der Hautquellung. Es ist deshalb zwingend notwendig, die vom Körper bei Transpiration abgegebene Feuchtigkeitsmenge über das anliegende Textil aus dem Mikroklima abzuführen. Bei Schweißauftritt ist ein schneller Abtransport bei ausreichender Wärmeisolation zu gewährleisten. Der thermophysiologicalhe Tragekomfort kann durch Modifizierung des Textils nachhaltig beeinflusst werden. Chitosan wirkt in diesem Zusammenhang als „Puffersubstanz“, die gradientenbedingt Ein- bzw. Auslagerungsvorgänge ermöglicht. Somit bieten sich Chancen zur Entwicklung neuartiger Komforttextilien.

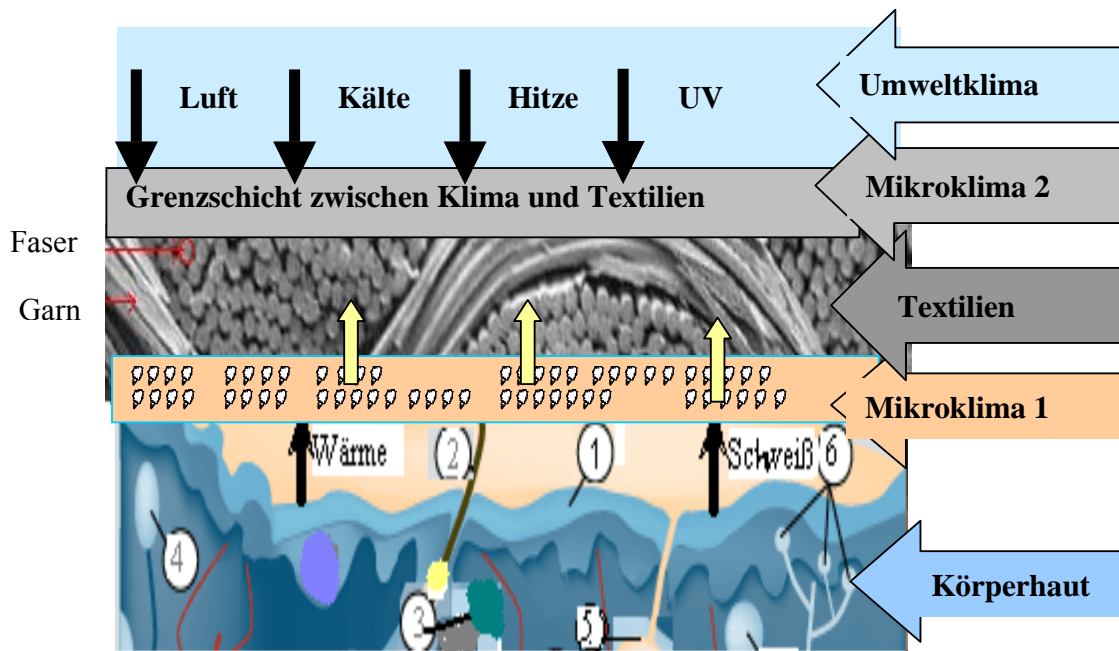


Abb. 9.10: Zusammenhang zwischen Haut, Kleidung und Klima (Schema)
 1 Oberhaut, 2 Haar, 3 Wärmefühler, 4 Kältefühler, 5 Schweißdrüse, 6 Nervenenden [59]

Bekleidung, die die Hautatmung nicht unterstützt, empfinden wir als unangenehm. Beim Anziehen der Kleidung tritt diese mit den physiologischen Funktionen des Körpers in einen Austausch. Dabei treten folgende Wechselwirkungen auf:

- 1) Temperaturregulation
- 2) Feuchteregulation
- 3) Wärmeregulation als Funktion von Wärmeleitfähigkeit und Wärmedurchgangswiderstand.

Diese Wechselwirkungen werden von der Struktur und den Materialien der Textilien beeinflusst. Chitosan als Permantauftrag bei der Beschichtung der Kettgarne oder als flächige Beschichtung von Geweben kann nach den vorgenommenen Analysen folgende positiven Effekte bewirken:

- Durch die verbesserte Feuchteregulation wird ein besonderer Tragekomfort bei Sport- und Arbeitsbekleidung, Unterwäsche sowie bei Bekleidung für hohe Temperaturen erzielt. Die Bekleidung nimmt die Hautfeuchtigkeit (Schweiß) vom Körper auf und transportiert diese nach außen. Damit wird Körperflüssigkeit und Körperwärme kontrolliert abgeführt. Chitosan

hat eine große Speicherfähigkeit (Abb. 9.4a, b) mit bis zu 25 % Feuchtaufnahme. Somit kann die Feuchtigkeit gespeichert und langsam nach außen abgegeben werden.

- CTS erhöht den Wärmewiderstand und führt damit zu einer besseren Wärmeisolation.
- Die antistatische Wirkung bewirkt einen verbesserten Tragekomfort insbesondere beim Ausziehen der Bekleidung oder wenn Reibung zwischen 2 Textillagen entsteht.

9.3.7 Hautverträglichkeitsprüfung

Die Prüfung der Hautverträglichkeit von Textilien wurde am ITV [44] entwickelt. Die Prüfung sagt aus, ob negative Wechselwirkungen zwischen einem Textil und der menschlichen Haut bestehen. Sie wurde auf Gewebe mit CTS- beschichteten Kettgarnen angewandt.

Die Textilproben wurden in der Größe 5.5 x 10.5 cm geschnitten und 16 Stunden bei 37° C in einem Transfersystem inkubiert, das das Trageereignis auf der Haut simuliert. Der daraus gewonnene Extrakt wurde γ -sterilisiert und einem MTT-Test auf Zytotoxizität entsprechend DIN EN ISO 10993-5 unterzogen. Toxizität bedeutet, dass die Vitalität der Zellen bei mindestens einer der beiden eingesetzten Konzentrationen (10 % und 20 %) nach Prüfzeitraum weniger als 80 % beträgt.

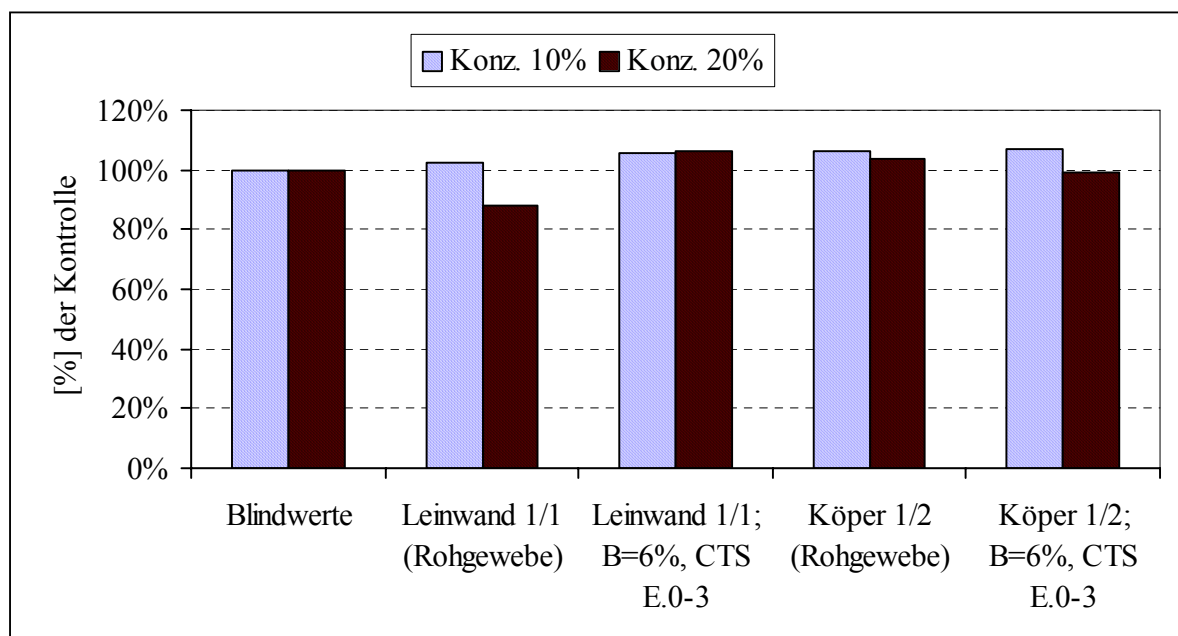


Abb. 9.11: MTT-Test für die Körperverträglichkeit.

Abb. 9.11 belegt, dass das Transfersystem selbst nicht toxisch ist: CTS-behandeltes Gewebe zeigte kein negatives Testergebnis und ist somit erwartungsgemäß als körperverträglich einzustufen.

9.3.8 Bakteriostatische/antimikrobielle Wirkung

Die Ausrüstung von Textilien mit Chitosan kann nach der umfangreichen Literatur hierzu folgende Eigenschaften und Wirkungen erzielen:

- antimikrobiell, d.h. das Wachstum der Mikroorganismen wird gehemmt
- bakteriostatisch, d.h. eine Bakterienpopulation wird in ihrer Vermehrung gehemmt
- bakterizid/fungizid, d.h. Bakterien und Pilze werden eliminiert
- bioaktive Textilien, d.h. die Abtötung von Bakterien auf dem Textil wird gefördert.

Die durchgeführten Versuche zielten ab auf die

- Vermeidung der Schädigung der Textilien durch mikrobiellen Faserabbau,
- Verminderung des mikrobiellen Befalls,
- Verringerung der Geruchsbildung durch mikrobiellen Abbau von Körperschweiß sowie
- Verhinderung der Übertragung und Ausbreitung von Krankheitskeimen.

Folgende antibakterielle Tests sind hierzu geeignet:

- Agardiffusionstest (DIN ISO 20645)
- Leuchtbakterientest nach Dr. Lange (DIN EN ISO 11348-1: 1999-04)
- Schüttelflaschentest [47]
- JIS Japanese Industrial Standard (L 1902:2002)
- AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorist): 100-1999.

Weitere Prüf- und Testmethoden werden in anderen Ländern angewandt.

Durchgeführt wurde der Agardiffusionstest (DIN ISO 20645):

- Stoffstücke werden für 1h in einer Staphylococcus aureus Kultur inkubiert (105 Zellen/ml);
- anschließend erfolgt ein Waschgang (30 min);
- danach werden die Stoffstreifen auf einen Agar aufgelegt und nach 30 min wieder entfernt;
- Inkubation der Platten bei 37 °C für 24h.

Die Auswertung erfolgte durch Zählen der Kolonien auf einer definierten Fläche. Ab einer Bakterienadhäsion $< 50\%$ kann man von einer bakteriostatischen Wirkung sprechen, d.h. je niedriger die Bakterienadhäsion, desto besser die bakteriostatische Wirkung.

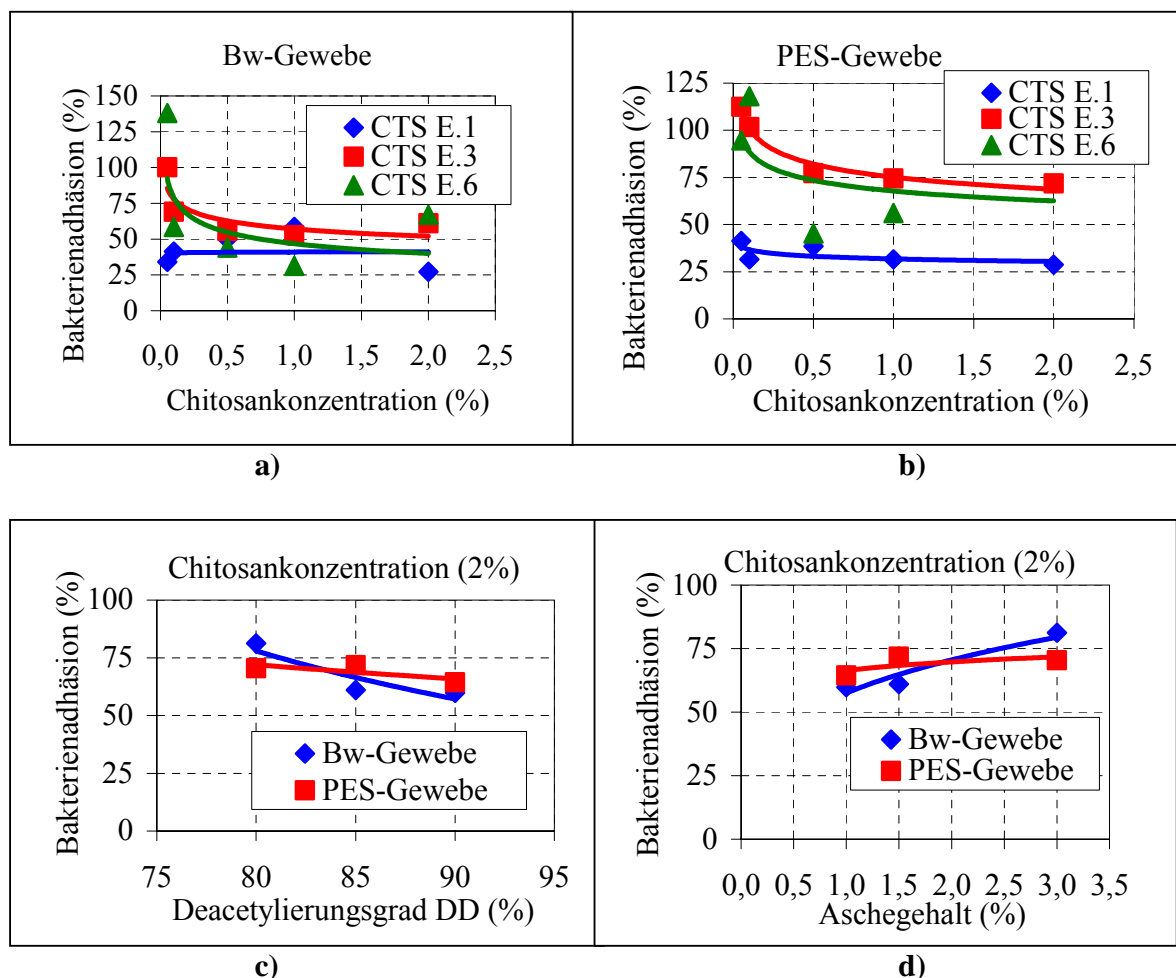


Abb. 9.12: Bakteriostatische Wirkung von Chitosan als Funktion
 a) der Molmasse auf Bw-Gewebe
 b) der Molmasse auf PES-Gewebe
 c) des Deacetylierungsgrades
 d) des Aschegehaltes (Mineralstoffanteile und Reststoffe)

Faktoren, die die antibakterielle Wirkung beeinflussen, sind aus den Ergebnissen ableitbar:

- **Molmasse (MW):** Die Messwerte (Abb. 9.12 a-b) verdeutlichen, dass die bakteriostatische Wirkung nicht eindeutig von der Molmasse abhängig ist. Höhere Molmassen sind zwar besser als kleinere Molmassen, aber die antibakterielle Wirkung ist nicht einheitlich und primär abhängig von der Art und der Größe des Mikroorganismus (Bakteria/Fungi) [46].

- **Deacetylierungsgrad (DD) und Aschegehalt (Abb. 9.12 c-d):** Die bakteriostatische Wirkung steht in direkter Proportionalität zum DD und in einer umgekehrten Proportionalität zum Aschegehalt. Der Aschegehalt beinhaltet Mineralstoffanteile und Reststoffe. Der Mineralstoffanteil vermindert sich bei einem hohen Reinheitsgrad des Chitosan. Bei einem verminderten Reinheitsgrad von Chitosan verschlechtert sich die bakteriostatische Wirkung. Aus der Literatur ist bekannt, dass der DD die relevantere Kenngröße ist [45-48].
- **pH-Wert:** Reines CTS hat im pH-Wert über 7 wenig antibakterielle Wirkung. Der optimale pH-Wert ist 5, d.h. die antibakterielle Wirkung kommt aus den polykationen Eigenschaften.
- **Temperatur:** Bis 40° C zeigt die antibakterielle Wirkung eine direkte Proportionalität zur Temperatur [47].

Die Verbesserung der antibakteriellen Wirkung auf Bw-Gewebe mit Chitosan ist möglich bei der Quaternisierung von Chitosan, partiell abgebautem Chitosan, Alkylierung von Chitosan und kovalente Anbindung an Textilien [48] oder durch Herstellung von amphiphilem Chitosan [49], wasserlöslicher CTS-Copolymere [50] bzw. durch das Pfropfen mit synthetischen Polymeren. Wasserlösliches CTS-Oligomer [51] zeigt eine antibakterielle Wirkung auch auf PP-Waren.

9.3.8 Zusammenfassende Diskussion

Die Untersuchungen lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

An der Grenzfläche zwischen Haut, Kleidung und Mikroklima trägt Chitosan zu einem höheren thermophysiologischen Komfort bei. Es verbessert den Abtransport von Feuchte/Schweiß von der Körperoberfläche.

Aufgrund der guten Abriebfestigkeit, der geringeren Haarigkeit, der guten elektrischen Entladungsfähigkeit, der nicht nachweisbaren Toxizität, der bakteriostatischen Wirkung ausgewählten CTS-Typen und des weichen Warenausfalls (visuelle Beobachtung) nach der Ausrüstung mit CTS können qualitativ hochwertige Textilien mit einem guten Tragekomfort hergestellt werden.

9.4 Ökonomische und ökologische Bilanz bei Einsatz von Chitosan

Ausgehend von den Ergebnissen der Praxistests mit Chitosan als Schlichtemittel ist folgende Bewertung im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und die ökologische Relevanz des CTS-Einsatzes möglich.

9.4.1 Ökonomische Bilanzen

Für die ökonomische Bilanz des Einsatzes von Chitosan als Schlichtemittel wurden

- massenbezogene Input-Output-Bilanzen und
 - wirkungsbezogene Prozessbilanzen
- produkt- und standortbezogen berechnet.

9.4.1.1 Ökonomische Vorteile beim Einsatz von Chitosan als Mischschlichteanteil mit Stärke

Tabelle 9.3: Ökonomische Analysen nach Praxisversuchen bei den Firmen A und B

Fa. A PES/Bw (67/33)-Vortex 29,4 tex				Fa. B Bw-OE-20 tex			
bisher		mit CTS		bisher		mit CTS	
	(€1 Flotte)*		(€1 Flotte)		(€1 Flotte)		(€1 Flotte)
K = 11%		K=13%		K=4,6%		K=4,6%	
FA=94%		FA=94%		FA=76 %		FA=74 %	
B=10,4%		B=12,2%		B= 3,5%		B= 3,4 %	
PAC D.3 (19 %)	0,098	STR A.26 (96 %)	0,091	STR .29/PVA28 (69 %)	0,045	STR A.27 (96 %)	0,039
PVA C.28 (72 %)	0,190	CTS E.0-3 (3 %)	0,106	CMC B.18 (28 %)	0,044	CTS E.4 (3 %)	0,058
Wachs7 (9 %)	0,008	Wachs1 (1 %)	0,008	Wachs4 (3 %)	0,003	Wachs1 (1 %)	0,003
gesamt	0,296	gesamt	0,205	gesamt	0,092	gesamt	0,097
Ersparnis %:			23,51	Ersparnis %:			-5,59
Webnutzeffektsteigerung %:			0	Webnutzeffektsteigerung %:			4
bei 80 Webmaschinen und 1000 €Maschine/Jahr				bei 80 Webmaschinen und 1000 €Maschine/Jahr			
Mehrertrag in Weberei:			0	Mehrertrag in Weberei:			116.352 €
Einsparung Schlichtemittel			2.068 €	Einsparung Schlichtemittel			-492 €
Gesamtnutzen			2.068 €	Gesamtnutzen			115.860 €

Beim Einsatz von Chitosan im Praxisversuch wurden in beiden Firmen durch die Steigerung des Webnutzeffekts bzw. durch Einsparen von Schlichtemittelkosten positive wirtschaftliche Effekte erzielt. Die Praxisversuche haben gezeigt, dass Chitosan vor allem bei der Herstellung von Baumwollgewebe große wirtschaftliche Vorteile mit sich bringen kann. Bei

*Dir Kosten der verwendeten Schlichtemittel wurden Basis der gemessenen Auftragsmenge (B%-ige 1Liter-Flotte; FA=100%) berechnet

Mischgeweben mit synthetischen Fasern wie PES werden diese hohen Einsparungen nicht erreicht (Tabelle 9.3).

9.4.1.2 Vorteile bei der Anwendung von reiner Chitosanlösung mit Bw-Garnen

Beim Permanentauftrag von reinem Chitosan als Schlichtemittel können bei Garnen aus 100% Baumwolle bereits mit einem geringen CTS-Anteil sehr gute Webergebnisse erzielt werden. Aufgrund der hohen CTS-Preise sind die Kosten für den Schlichtprozess allerdings höher als beim Standardrezept (Tabelle 9.4). Wird jedoch die Erhöhung der Webeffizienz mit berücksichtigt, ergibt sich eine positive ökonomische Bilanz. Weitere Einsparungen sind durch den Wegfall des Entschlichtens oder eines Ausrüstungsprozesses möglich.

Abb. 9.13 a stellt die Fertigungskostenverteilung in der Textilkette für ein Fertiggewebe in Bangladesch dar [52]. Dabei ist der Kostenanteil des Schlichtemittels im Vergleich zu den gesamten Fertigungskosten der Fertigware mit ca. 3,4 % (Abb. 9.13 b) sehr gering. Die Kostenverteilung gilt für die Weberei in Bangladesch, in Deutschland sind die Lohnkosten ca. 80 mal höher. Daraus errechnet sich ein Lohnkostenanteil in Deutschland von 20 % gegen über 5 % in Bangladesch. Schlichtemittel und Hilfsmittelkosten betragen in Deutschland 6 % (0,032 €/m² Gewebe) der Webereikosten [52]. Deshalb schlagen die Schlichtemittel- bzw. Hilfsmittelkosten in Deutschland im Verhältnis zu den Gesamtkosten in der textilen Fertigungskette nur mit 1,9 % zu Buche.

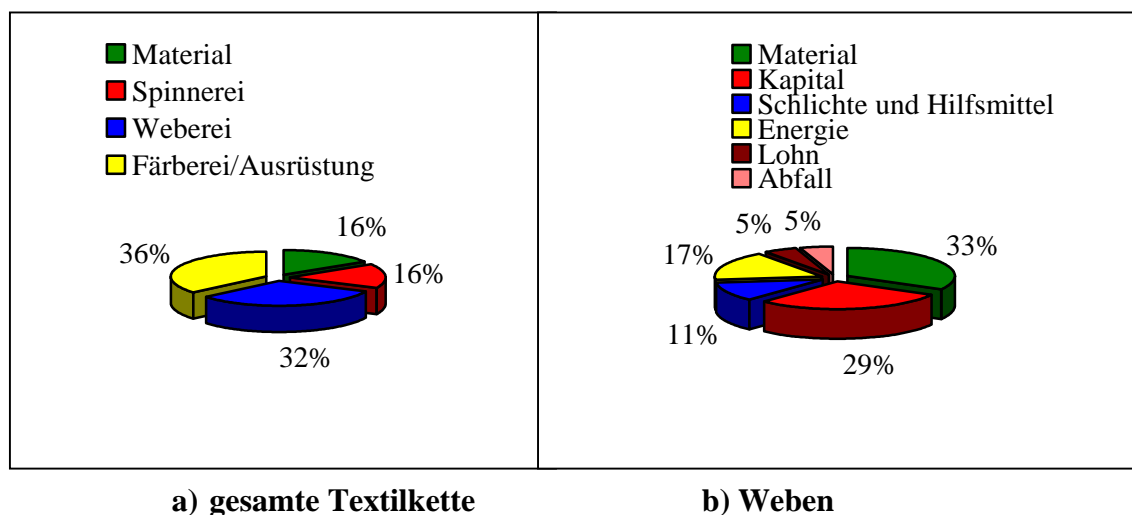


Abb. 9.13: Fertigungskosten der Textilkette in Bangladesch

Tabelle 9.4: Ökonomische Analysen des Permanentauftrags von CTS E.0-3 auf PES/Bw (67/33) Mischgarnen

Fa. A; PES/Bw: 67/33-Vortex 29,4 tex			
bisher		mit CTS	
K = 10,4 %		K = 3,4 %	
FA = 94 %		FA = 65 %	
B = 10,4 %	€1 Flotte	B = 3,4 %	€1 Flotte
Acrylat	0,098	CTS E.0-3	0,850
PVA	0,190	Stärke	0,000
Wachs	0,008	Wachs	0,000
gesamt	0,296	gesamt	0,680
Schlichtemittelersparnis für PES/Bw-Garn:			-129 %
Ersparnis für Bw-Garn (im Vergleich Abb. 9.14):			-29,7 %
Webnutzeffektsteigerung %:			
bei 80 Webmaschinen und 1000 €/Maschine/Jahr			0
Mehrertrag in Weberei:			
Einsparung Schlichtemittel			-2613 €
Gesamtnutzen			-2613 €

Aus Tabelle 9.4 ist zu entnehmen, dass die Beschlichtung mit reinem Chitosan auf PES/Bw-Mischgarn teurer ist als das Standardrezept, da mit den bislang entwickelten Rezepturen keine Webeffizienzsteigerung erzielt werden konnte (Abb. 9.14). Im Vergleich mit reinen Bw-Garnen ist zu erkennen:

- Das Bw-Garn weist bei einem Beschlichtungsgrad von 3,4 % eine sehr geringe Aufrauung (dR) von 55 Pa/30cm auf.
- Die Aufrauung ist bei PES/Bw-Mischgarn und PES-Garn größer.
- Bei den Mischgarnen wird für ein vergleichbares Webverhalten ein 6 % höherer Beschlichtungsgrad benötigt.

Beim Einsatz von Chitosan als Permanentauftrag auf Baumwollkettgarne sind außerdem folgende Vorteile zu erwarten, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur im Labormaßstab ermittelt werden konnten:

- mögliche Eliminierung der Entschlichtung
- bessere Farbtiefe und Farbbrillanz
- gute bekleidungsphysiologische Eigenschaften
- Barrierewirkung gegen Mikroorganismen durch bakterio-statische Wirkung
- hydrophobe Wirkung.

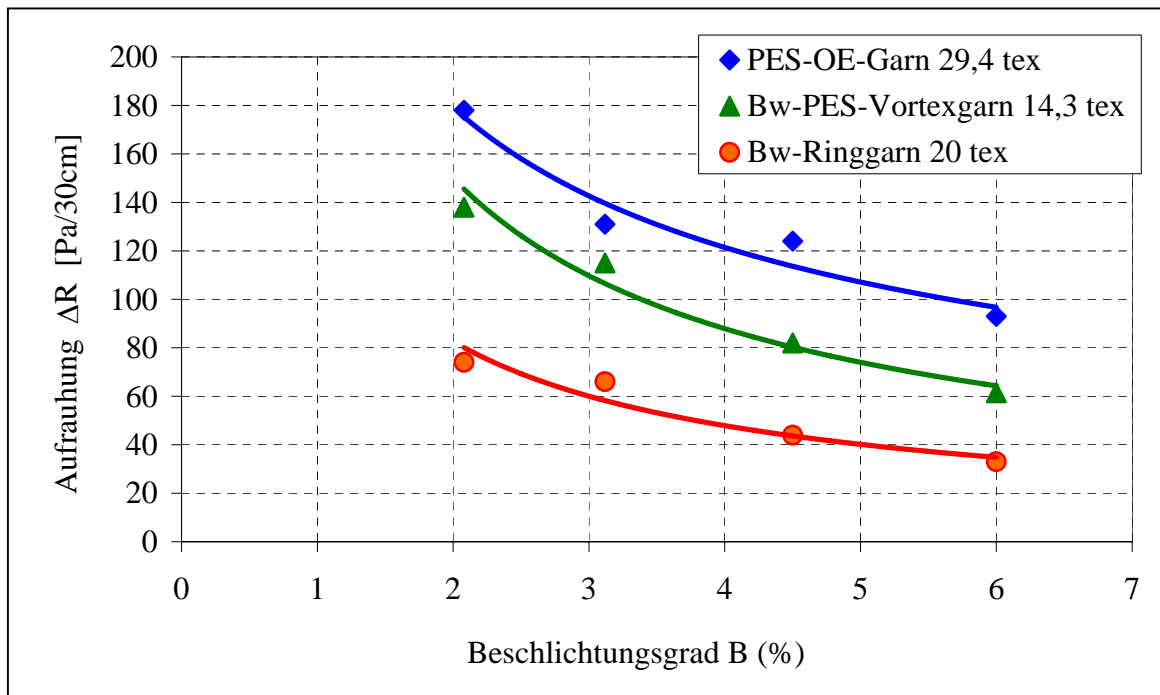


Abb. 9.14: Webverhalten unterschiedlicher Garne (Aufrauhung) am Quick-Size-Tester; CTS E.0-3, FA=100%.

9.4.2 Ökologische Bilanz

Durch den Einsatz von CTS sind folgende ökologische Vorteile möglich:

- Substitution synthetischer Schlichtemittel und damit Verringerung der Abwasserbelastung sowie Reduzierung der Restschlammmenge in Kläranlagen, die entweder thermisch oder durch Deponierung entsorgt werden muss.
- Rückgewinnung von CTS aus dem Abwasser mit NaOH als Flockungsmittel und Wiedereinsatz in der Schlichterei
- Rückgewinnung von wasserlöslichen CTS-Derivaten durch Ultrafiltration
- CTS-belastetes Abwasser ist nicht toxisch
- Verminderung der Abwasserbelastung in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Bestimmungen.

9.4.3 Zusammenfassende Diskussion

Der Einsatz von Chitosan als Schlichtemittel kann für Baumwollgarne ökonomische und ökologische Vorteile bringen, d.h. sowohl Kosteneinsparungen in der Produktion als auch Rückgewinnung bzw. auch auf die umweltverträgliche Entsorgung ermöglichen.

10 Zusammenfassung

Chitosan ist ein natürliches Polymer, das z.B. aus dem Chitinpanzer von Meerestieren gewonnen wird. In dieser Arbeit wurde erstmals das Potenzial von Chitosan als Schlichtemittel analysiert. Ziel war es, ein hocheffektives und umweltfreundliches Schlichtemittel für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Geweben mit technologischen, ökonomischen sowie ökologischen Vorteilen zu entwickeln. So sollte zum einen der Einsatz von umweltproblematischen synthetischen Schlichtemitteln reduziert werden. Außerdem können die besonderen Eigenschaften des Chitosan ggf. für die Textilausrüstung nutzbar gemacht werden, so dass durch eine permanente Beschlichtung hochwertige Funktionstextilien entstehen.

Die Arbeitsschritte waren:

- Entwicklung von Chitosanschlichtemitteln mit vergleichbarem und ggf. höherem Leistungsspektrum wie konventionelle Schlichtemittel
- Entwicklung von geeigneten Schlichteauftragstechniken
- Untersuchungen zum Permanentverbleib des Chitosan auf dem Gewebe.

Die Grundlagenentwicklung umfasste

- die Erprobung und Optimierung von Kennwerten chitosanhaltiger Schlichterezepturen im Labormaßstab
- die Optimierung der Applikationstechniken an den Technikums-Schlichtmaschinen für Stapelfasergarne und Filamentgarne sowie an einem Einzelfadenbeschlichtungsgerät, dem Quick-Size-Tester (QST).

Für die einzelnen Prozessschritte vom Schlichtemittleinsatz bis zu Gewebeausrüstung sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

Rezepterstellung /Kochen/Ansetzen:

Zunächst wurde das Ansetzen und Kochen von reinem Chitosan, von CTS-Derivaten und Mischungen mit unterschiedlichen Standardschlichtemittel sowie Additiven untersucht. Da Chitosan im sauren Milieu bei pH-Werten unter 6 angesetzt werden muss, wurde Essigsäure verwendet. Zu niedrige pH-Werte können Bw-Garne schädigen sowie Bauteile der Schlichtmaschine angreifen. Daher wird nach dem Lösen des Chitosan mit NaOH neutralisiert. Das Kochen von reinem Chitosan bei hoher Temperatur und langen Prozesszeiten verschlechtert die Qualität der Schlichteflotte durch thermischen Abbau der Chitosanmoleküle. Chitosan zeigt die höchste Viskosität und Oberflächenspannung zwischen pH 3,5 und 5.

Es folgten Untersuchungen zur Verträglichkeit von Chitosan mit unterschiedlichen Schlichtemitteltypen sowie Wachsarten zur Herstellung preiswerterer Rezepturen und zur technologischen Optimierung. Kationisches CTS ist mit anionischen Schlichtemitteln kaum mischbar, da sich Agglomerate bzw. Flocken bilden. Verträglich sind Mischungen mit kationischen Schlichtemitteln bzw. nichtionogenen Substanzen. Eine gute Mischbarkeit von Chitosan ergab sich mit vielen Stärkederivaten.

Schlichtprozess:

Der artikelabhängige Beschlichtungsgrad der Kettgarne konnte mit Hilfe von Viskosität/Konzentrations-Kennlinien der Schlichteflotte, Temperatur, Oberflächenspannung und der daraus sich ergebenden Flottenaufnahme umfassend analysiert werden. Die Flottenaufnahme reduziert sich durch das Vornetzen im Vornetztrug um ca. 42 %, ohne dass sich das Webverhalten nachteilig ändert.

Die optimale Beschlichtungstemperatur liegt im Hinblick auf die Benetzung und die Abrasionsbeständigkeit des Schlichtefilms beim Weben bei 85° C.

Die Oberflächenspannung der Schlichteflotte steigt mit höherer Molmasse sowie mit dem Chitosananteil in der Mischung mit Stärke an und sinkt mit höherer Temperatur ab. Sie ist weitgehend unabhängig von der Flottenkonzentration. Chitosan zeigt eine höhere Oberflächenspannung als alle anderen konventionellen Schlichtemittel. Durch einen Mischungszusatz mit niedrigerer Oberflächenspannung (z.B. Wachs, PVA, Acrylat) sowie bei höherer Einsatztemperatur kann ein gutes Benetzungsverhalten der Schlichte auf dem Garn sichergestellt werden.

Mit steigender Molmasse und Konzentration der Flotte steigt die Viskosität exponentiell an. Die damit einhergehende höhere Kohäsion des Schlichtefilms korreliert mit der erhöhten Verbundfestigkeit mit der Faser (faserspezifische Klebkraft). Die maximal verarbeitbare Viskosität im konventionellen Schlichtprozessen beträgt < 250 mPa.s (85°C) und limitiert damit den Einsatzbereich der vergleichsweise hochviskosen Chitosantypen in reiner Form.

Je höher die Molmasse von Chitosan ist, desto größer ist die Inhomogenität der Lösungen: Eine hohe Molmasse verschlechtert das Verarbeitungsverhalten vor allem auf Grund einer ungleichmäßigen Molmassenverteilung in der Schlichteflotte. Aufgrund der hohen Adhäsion zu Zellulosefasern haben sich für Baumwollgarne CTS-Schlichtemittel mit mittlerer oder

niedriger Molmasse als besonders günstig erwiesen. Für PES-Garne haben die Varianten mit einer höheren Molmasse und damit höheren Kohäsion bessere Ergebnisse geliefert.

Preisgünstige Stärke-Chitosan-Wachsmischungen mit gut angepasster Rheologie sind bei richtiger Komponentenwahl gut herstellbar und führen zu gutem Webverhalten und einer hohen Gewebequalität.

Filmbildungsfähigkeit und Wasserlöslichkeit der CTS-Derivate:

Chitosan zeigt eine hervorragende Filmbildungsfähigkeit beim Trocknen und eine höhere Filmfestigkeit und Dehnfähigkeit als alle anderen auf Naturstoffen basierenden Schlichtemittel.

Das für ein gutes Webverhalten erforderliche Dehnvermögen des Films von $> 5\%$ ist jederzeit erzielbar.

Die im Vergleich mit konventionellen Schlichtemitteln hohe faserspezifische Klebkraft beruht auf der guten Filmbildung und auf der guten Adhäsion und Kohäsion mit den Fasern.

Die vergleichsweise hohe Filmhärte kann durch Wachszugabe und bei entsprechend hoher relativer Luftfeuchte vermindert werden.

Die Wasserlöslichkeit der CTS-Filme stellt eine besondere schlichtereispezifische Herausforderung dar. Bei Anteilen von 2 - 5 % Standard-Chitosan in wasserlöslichen konventionellen Schlichtemitteln kann das Chitosan leicht gelöst werden. Das Chitosanadditiv verhält sich hier ähnlich wie sonstige wasserlösliche Schlichtemittel.

Entwicklung wasserlöslicher CTS-Derivate:

Zur Erzielung der Wasserlöslichkeit wurden zahlreiche Modifizierungen von Basis-Chitosanen entweder selbst oder von Partnerfirmen vorgenommen oder nach intensiver Suche von besonders spezialisierten Chitosanfirmen vor allem aus Asien bezogen. Diese Varianten wurden hinsichtlich schlichtereirelevanter Parameter analysiert.

(a) Folgende Derivate zeigen ein gutes Webverhalten:

- (1) CTS in Mischung mit wasserlöslicher Stärke
- (2) CTS in Mischung mit wasserlöslichem PVA / Arcylat oder Composite (grafted)
- (3) CTS mit wasserlöslichem Stärke-Mischcompound im Extruder hergestellt
- (4) CTS mit chemischer und physikalischer Modifikation im Extruder
- (5) reines Chitosan mit chemischer Modifizierung.

(b) Folgende Derivate haben keine Bedeutung für die Anwendung als Schlichtemittel, z.B. wegen schlechter Filmbildungsfähigkeit oder schlechtem Webverhalten:

- (6) Kationisch substituiertes Chitosan
- (7) Hydroxypropyl aus Chitosan
- (8) Abgebaute CTS Moleküle (Molekularabbau).

Kettgarneigenschaften:

Die Beschlichtung mit chitosanhaltigen Schlichtemitteln führt insbesondere bei Zellulose oder zellulosehaltigen Kettgarnen wie Baumwolle zu minimaler Rauigkeit und Haarigkeit, hoher Adhäsion (Klebkraft) durch gute Filmbildung zwischen Schlichte und Garn, hoher Zugfestigkeit, minimalem Reibkoeffizienten, hoher Scheuerbeständigkeit, minimalem Abrieb und minimaler Trennkraft und Staubentwicklung im Webprozess. Die Schlichtemittel haben keine bekannten chemischen Auswirkungen auf die Garneigenschaften, z.B. Reduzierung der Festigkeit, die die Qualität der Fertigware beeinträchtigen könnte. Faserspezifische Erkenntnisse sind:

- Der Zusammenhang zwischen der Benetzung und der Oberflächenspannung wurde an Modellflüssigkeiten und -schlichteflotten mit Bw-Garnen untersucht. Je niedriger die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten ist, desto kleiner sind die Kontaktwinkel und um so besser die Benetzung der Fasern.
- Als Maß für die Widerstandsfähigkeit beim Weben wurde der Fadenschluss bei Filamentgarnen mit einem Kompressionsmikroskop ermittelt: Das beste Klebverhalten von Chitosan ergab sich mit Viskose-Filamentgarnen, das schlechteste mit Triacetat-Filamenten.
- Bei Glasfilamenten können insbesondere bei höherer Molmasse hohe Festigkeitswerte erzielt werden.

Rezeptoptimierung:

Chitosan verbindet sich mit Baumwolle besser als mit Polyester. Das erklärt, warum sich bei höherem CTS-Anteil in der Mischung mit Stärke das Webverhalten bei Bw-Garnen verbessert. Bei PES-Garnen konnte dieser Zusammenhang nicht festgestellt werden.

Bereits ein kleiner Anteil von Chitosan in einer wasserlöslichen Stärkemischung erzeugt bei Baumwolle ein sehr gutes Webverhalten.

Optimierte Wachszugaben in der chitosanhaltigen Schlichteflotte verbessern das Webverhalten durch die bessere Benetzung und damit Haftung des Schlichtefilms sowie durch Reduzierung der Garn/Metallreibung im Webprozess.

Bei sinkendem pH-Wert war eine geringe Verschlechterung des Webverhaltens von BW-Garnen festzustellen. Bei PES-Garnen zeigte sich kein Einfluss des sauren Mediums.

Chitosan in Mischung mit Stärke, PVA, Acrylat, PEG sowie die Produkte durch Grafting mit synthetischen Polymeren zeigten ein gutes Webverhalten bei Bw- sowie PES-Garnen.

Die Extrusion von CTS mit Stärke führt zu einem geringfügigen Abfall im Webverhalten im Vergleich zu reinem Chitosan, weitet aber den Anwendungsbereich durch eine einstellbare Flottenviskosität erheblich aus.

Prozessoptimierung:

Bei erhöhter Flottenkonzentration sowie Schlichtgeschwindigkeit baut sich eine verbesserte Mantelbeschichtung auf, die zu einem besseren Webverhalten führt.

Das entwickelte Verfahren des Nachschlichtens ist zwar technisch aufwändiger, aber ein neuer ökonomischer sowie ökologischer Lösungsansatz. Das Nachschlichten mit einer Wachschitosanmischung verbessert das Webverhalten.

Gleiche Temperaturen beim Vornetzen sowie beim Nachschlichten (Thermisches Gleichgewicht) verbessern das Webverhalten.

Zur Verminderung des thermischen Abbaus von Chitosanmolekülen bei höheren Temperaturen müssen die Beschlichtungs- und die Trocknungstemperatur optimiert werden.

Wegen der guten Dauerbeständigkeit des Klebeverhaltens kann CTS-beschichtetes Kettgarn im Normklima gelagert werden, ohne dass das Webverhalten sich verschlechtert.

Das Vornetzen der Kettgarne mit Wasser ergibt ein besseres, das Vornetzen mit Chitosan sogar eine signifikant besseres Webverhalten.

Eine höhere Luftfeuchte und/oder eine höhere Garnrestfeuchte verbessert das Webverhalten von Baumwoll-Ringgarnen mit einer Schlichterezeptur aus CTS und STR.

Entschlichten:

Reines CTS ist mit Wasser nicht auswaschbar, jedoch mit einem neu entwickelten Enzyme entfernbar; wasserlösliche Derivate des CTS sind dagegen mit Wasser auswaschbar. In einem Textilbetrieb wurde die Entschlichtung im Ausziehverfahren sowie im KKV-Verfahren erfolgreich durchgeführt.

Für die Analysen zum selektiven Auswaschen und für die permanente Fixierung von Chitosan im Garn wurde wasserlösliche Stärke in Mischung mit CTS eingesetzt. Dabei wurde der wasserlösliche Schlichtanteil durch eine Warmwasserbehandlung selektiv entfernt, so dass ein größerer Anteil von CTS in dem Gewebe verbleibt. Das CTS verleiht dem Gewebe besondere Funktionen: bakteriostatisch, fungizid, wundheilend, dosierte Wirkstoffabgabe, Feuchtigkeit bindend. Diese Effekte sind vor allem auf Bw-Garn gut realisierbar.

Abwasseranalysen und Wertstoffrecycling :

Chitosan ist leicht biologisch abbaubar. Je größer die Molmasse von Chitosan ist, desto schneller erfolgt der Abbau.

Wasserlösliche CTS-Derivate wurden entwickelt, so dass die Aufkonzentration mittels Ultrafiltration und damit das Recycling von CTS sowie des Waschwassers aus der Entschlichtungsflotte ebenfalls möglich sind.

Durch pH-Verschiebung und Zentrifugieren ist eine Lösung und Fällung des CTS aus der Entschlichtungsflotte möglich. Nach der mechanischen Trennung können die Flocken im sauren Medium wieder gelöst und erneut eingesetzt werden. Damit ist auch mittels Fällung/Flockung das Recycling prinzipiell möglich.

Schlichten und Weben in der industriellen Fertigung:

Die Ausarbeitung von Rezeptvorschlägen zur Umstellung der Produktion auf chitosanhaltige Schlichtemittel erfolgte auf Basis der Untersuchungen an der Technikumsschlichtmaschine und am Quick-Size-Tester. Ausgehend von Standardrezepten der Industriefirmen wurden die neuen Rezepturen vor allem im Hinblick auf Viskosität, Beschlichtungsgrad und Webverhalten entwickelt. Ziel war hierbei die Kostenreduktion der Gewebeerstellung durch eine höhe-

re Webeffizienz. Die Praxisversuche wurden in zwei Textilfirmen durchgeführt. In beiden Fällen wurde mit den vorgeschlagenen neuen Rezepturen bessere Ergebnisse als mit den Standardrezepten erzielt: Die Versuche ergaben eine Verbesserung der Webnutzeffekte um 3 - 5 %. Außerdem wurden keine negativen Auswirkungen bis hin zur Endausrüstung festgestellt.

Bekleidungsphysiologie:

Die Analyse tragerelevanter Merkmale chitosanhaltiger Gewebe ergab Verbesserungen der textilphysikalischen und der bekleidungsphysiologischen Eigenschaften der Fertigware, wie erhöhter Tragekomfort durch verringerte Reibung, reduzierte elektrostatische Aufladung, verbesserte Feuchtespeicherung, eine gute Hautverträglichkeit, Barrierewirkung gegen Mikroorganismen.

Schlussfolgerungen:

Mit CTS-Schlichtemitteln lassen sich hochwertige Gewebe herstellen.

Die biologisch leicht abbaubaren Chitosanderivate sind eine hochinteressante Alternative zu schwer oder nicht biologisch abbaubaren synthetischen Schlichtemitteln

Schlicht-, Web- und Ausrüstungsversuche in Textilbetrieben waren insbesondere bei zellulosehaltigen Kettgarnen sehr erfolgreich.

Negative Effekte in der Textilausrüstung wurden nicht festgestellt; es sind vielmehr positive Effekte im Hinblick auf die Färbung zu erwarten.

Die gesteckten Ziele zur Entwicklung und Anwendung chitosanbasierter Schlichtemittel wurden somit erreicht.

Literatur:

- [1] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Hager, T.; Siddique, A.; Planck, H.:
Entwicklung von Schlichtemitteln auf der Basis von Chitosan
Melliand Textilberichte 9/2004, S. 651-654
- [2] Siddique, A.; Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Hager, T.; Planck, H.:
Analysis of Thermal Behavior of Chitosan to Use in Textile Sizing.
Paper on the 2nd International Conference of Textile Division NRC, Cairo
April 11-13, 2005
- [3] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Abele, H.; Hager, T.; Siddique, A.; Witt, M.;
Planck, H.:
Neues aus der Schlichtereiforschung am ITV Denkendorf.
12. Denkendorfer Schlichterei-Kolloquium, 29./30. September 2004
- [4] Breier, R.:
„Use of Chitosan as sizing agent“
Paper on the Sizing Colloquium, Denkendorf,
26/27 September 2004
- [5] Stegmaier, T.:
Erarbeitung der Grundlagen zur Optimierung der Schlichterei.
Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 487, VDI-Verlag, 1997, ISBN 3-18-348703-9
- [6] Wunderlich, W.; Stegmaier, T.; Hager, T.; Siddique, A.; Planck, H.:
Analysen zum Vorwaschen von Filamentgarnen.
English Melliand 3/2005
- [7] Mampe, D.:
Einführungsvortrag: Stand der Anwendung und Forschung von Chitin und Chitosan.
Büsum, 12./13. Mai 2004
- [8] Stegmaier, T.; Trauter, J.; Wunderlich, W.:
Reduzierung der Abwasserbelastung in der Schlichterei und beim Entschlichten.
Melliand Textilberichte, 79 (1998), 158 – 161
- [9] Zschocke, P; Stegmaier, T.; Trauter, J.:
Über die aerobe biologische Abbaubarkeit von Polyvinylalkoholen.
Textilveredlung 32, 1997, S. 7 –10
- [10] Stegmaier, T.; da Rosa, S.; Trauter, J.:
Erkenntnisse aus großtechnischen Versuchen zum Schlichtemittelrecycling von
Stärke/PVA-Mischungen.
Referat zum 13. Internationalen Symposium über das Schlichten, Denkendorf,
16./17.6.1998
- [11] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Abele, H.; Hager, T.:
Reduzierung der CSB-Belastung durch das Schlichtenmittel in der Gewebeproduktion.
Melliand Textilberichte, 3/2002
- [12] Stegmaier, T.; Trauter, J.:
System zur Regelung des Beschlichtungsgrades und zur Protokollierung relevanter
Daten beim Schlichten.
Melliand Textilberichte 3/1990

- [13] Pleva, R.:
Online-Messung von Beschichtungsauftrag und Temperatur beim Trocknen
Denkendorfer Beschichtung und Oberflächenkolloquium
1/2003.
- [14] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.:
Grundlagen zur innovativen Schlichteauftragstechnik durch Besprühen von
Kettgarnen unter Einsatz elektrostatischer Aufladung.
Arbeitskreis Weberei, Denkendorf, 10/2000.
- [15] Guo, J.; Stegmaier, T.; Trauter, J.:
Der Quick-Size-Tester – Neues Verfahren zur schnellen Bestimmung des
Zusammenhangs zwischen Garn, Schlichtemittel und Webverhalten.
Melliand Textilberichte 5. 362-364 (2001)
- [16] Stegmaier, T.; Abele, H.; Wunderlich, W.; Planck, H.:
Weiterentwicklung des Chimgel Sizing.
Melliand Textilberichte, 4/2003.
- [17] Perazio, F.:
The new Tangential Sizing System.
12. Denkendorfer Schlichterei-Kolloquium, 29./30. September 2004.
- [18] Öktem, T.:
Surface treatment of Cotton fabrics with Chitosan.
Color. Technol, Vol. 119 (4) 241-246 (2003).
- [19] Kurita, K.:
Controlled functionalization of polysaccharide chitin.
Prog. Poly. Sci. 26 1921-1971 (2001)
- [20] Schlaak, M; Lindenthal, W.:
http://www.chitodent.de/html/body_wissenschaft.html
FH Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelmshaven, Germany.
- [21] Rathke, T.:
Determination of the Degree of N-Deacetylation in Chitin and Chitosan as well as
their Monomer Sugar Ratios by Near Infrared Spectroscopy,
J. Polym. Sci., Polym. hem. Ed. 31. 749-753 (1993)
- [22] Prochazkova, S. et al.:
Quantative determination of chitosan by ninhydrin.
Carbohydrate polymers 38. 115-122 (1999)
- [23] Zheng, H. et al.:
Preparation and characterization of Chitosan/Polyvinylalcohol Blend Fiber
J. Appl. Polym. Sci. Vol.80, 2558-2565(2001)
- [24] Struszczyk, H.; Nousiainen, P.; Kivekäs O.:
Chitosan – natural polymer in textile and chemical fibres
77 th world conf. (383-384). Tampere Univ. 04/22-24/96; 2(1997)
- [25] Le, Y.; Anand, S.C.; Horrocks, A.R.:
Natural Polysaccharide and Protein Fibres for Medical Use
UMIST Conf., Manchester 20-22.04. (1998) Papers.

- [26] Davidson, R.S.; Xue, Y.:
Improving dyeability of wool by treatment with chitosan
J. Soc. Dyers Col. 110. 24-29 (1994)
- [27] Bandyopadhyay, G.N. et al.:
Application of Chitosan in dyeing and finishing.
BTRA SCAN Vol.31, Heft 1 (2001)
- [28] Brown, A.; et al.:
A Hybrid Bioabsorbable Wound Dressing, *Biotechnology of Bioactive Fibers*,
American Chemical Society Book Series , 792. 90-114 (2001)
- [29] Dutta, P.K.; Bhavani, K.D.; Sharma, N.:
Adsorption for Dye house effluent by low cost adsorption (Chitosan)
Asian Textile Journal, 10. 57-63 (2001)
- [30] Hirano, S. et al.:
N-Aceylation of Chitosan fibre and the N-deacetylation of Chitin fibre and Chitin -
Cellulose blended fibre at a Solid state.
Carbohydrate Polymers 41. 175-179 (2000)
- [31] Neumann, A.W.; Kwok, D.Y.:
Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation
Advances in Colloid and Interface Science 81. 167-249 (1999)
- [32] Wilhelmy L.:
Ann. Phys. Chem., 29. 177; 1863
- [33] Jaworska et al.:
Influence of chitosan characteristics on polymer properties.
I: Crystallographic properties.
Polym. Int. 32. 198-205 (2003)
- [34] Trauter, J.:
Neue Untersuchungen zur Klebkraft von Schlichtemitteln:
Einflüsse des Basisprodukts, der Flottenparameter und der Fasereigenschaften
des Kettgarns auf Klebkraft und Klebewirkung.
Textilpraxis international, 44. 1297-1305 (1989)
- [35] Trauter, J.; Vialon, R.:
Die Beurteilung des Webverhaltens geschlichteter Faser- und Filamentgarne mit dem
Reutlinger Webtester.
Textilpraxis international, 40. 1201-1203 (1985); 41. 34-41 (1986)
- [36] Stegmaier, T.; Trauter, J.:
Wechselwirkungen zwischen Schlichtemittel, Kettgarn und relativer Luftfeuchte beim
Weben.
Melliand Textilberichte, 10 (1998)
- [37] Stegmaier, T.; Trauter, J.:
Minimierung des Risikos bei Rezeptumstellungen in der Schlichterei
ITB Internatinal Textfile Bulletin 1/1998
- [38] Österberg, M.:
On the Interactions in Cellulose Systems (Surface Forces and Adsorption)
Doctoral thesis; Elsevier Science B.V. Paper IV (1997)

- [39] Gorenflo, A.:
Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration.
Universität Karlsruhe, Fak. f. Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik.
Diss. v. 03.02.2003
- [40] Ravi Kumar, M. N. V.; Rajakala, T.; Durga Bhavani, K. and Dutta, P. K.:
Trends in Colour Removal from Textile mill Effluents,
Colourage, Aug. 25 (1998)
- [41] Ravi Kumar, M. N. V.:
Chitin and Chitosan for Versatile Applications
An Internet Publication, <http://www.geocities.com/mnvrk/chitin.html>
- [42] Lim, S., & Hudson, S.M.:
Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals.
Journal of applied science , Vol. 85, 1357-1361 (2002)
- [43] Liang, C. et al.:
Kinetics of Dyes Adsorbed by Chitosan.
Journal of Dong Hua University (Eng. Ed) Vol.19, No. 4 (2002)
- [44] Schreiber, H.; Doser, M.; Planck, H.:
Körperverträglichkeit reklamierter Textilzeugnisse.
Melliand Textilberichte, Heft 6, 487-489 (2004)
- [45] Chatelet, C. et al.:
Influence of degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. Bio materials 22, No. 3. 261-268 (2001)
- [46] Shin, Y. et al.:
Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics.
Journal of applied polymer science, Vol. 80, 2495-2501 (2000).
- [47] Lim San-Hoon, Hudson; S.M.:
Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and their Uses as Textile Chemicals.
Journal of Macromolecular Science Part C Vol. C43, No. 2, pp.223-269 (2003)
- [48] Al-Bahra M. M.:
Darstellung von Chitosanderivaten zur antimikrobiellen Ausrüstung von Textilien.
Dissertationsschrift der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen 15/9 (2004)
- [49] Jung, B. et al.:
Preparation of amphiphilic Chitosan and their antimicrobial activities.
Journal of applied polymer science, Vol. 72, 1713-1719 (1999)
- [50] Höfer, D.:
Antimicrobial Textile,
2nd European Conference on Textile and the Skin.
Hohensteiner Institute, Bönningheim, Germany. 2003

- [51] Shin, Y. et al.:
Antimicrobial Finishing of Polypropylene Nonwoven Fabric by Treatment with Chitosan Oligomer.
Journal of applied polymer science, Vol. 74, 2911-2916 (1999)
- [52] ITMF:
International production cost comparison 2003. Zurich, Switzerland.
- [53] Struszczyk, H. :
Coating of textile fibres with chitosan,
in: Chitin Handbook, Muzzarelli, R.A.A.; Peter, M.G.(Hrsg.),
Atec Edizioni, IT-63013 Grottamare AP, Italien, 441-444 (1997)
- [54] Knittel, D.; Schollmeyer, E.:
Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition
Textilveredlung 33, 67-71 (1998)
- [55] Knittel, D.; Schollmeyer, E.:
Chitin und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 2: Chitosan für die Nachbehandlung,
Textilveredlung 31, 749-753 (1993)
- [56] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Hager, T.; Siddique, A.:
Entwicklung von hocheffizienten, biologisch abbaubaren Schlichtemitteln auf der Basis von Chitosan. Referat auf dem Symposium: Symposium zum Stand der Anwendung und Forschung von Chitin und Chitosan
Büsum, 12./13. (2004)
- [57] Ehrler et al.:
Elektrostatisches Verhalten bewegter Fäden:
Textil Praxis International 47, 914-924 (1992)
- [58] Stegmaier, T.; Wunderlich, W.; Abele, H.; Hager, T.; Siddique, A. ; Planck, H.:
Neues aus der Schlichtereiforschung am ITV Denkendorf
Melliand Textilberichte 4, S. 240 ff. (2005)
- [59] Webseite von OnVista AG
<http://www.onmeda.de>

Anhang 1: Beschreibung des Quick-Size-Testers (QST: Abb. 6.3)

Bauteile und Funktionen:

VE	: Vornetzeinheit zum Vorwaschen und/oder Vornetzen
M1 bis M8	: Getriebemotor mit Antriebswalze; M2 und M4 regeln sich auf eine konstante Geschwindigkeit zur gleichmäßigen Vornetzung und Beschlichtung; die übrigen Motoren werden durch Frequenzumrichter gesteuert, die die Steuersignale von Messkarte und Computer erhalten.
G1 bis G9	: Gummiwalzen
(1) bis (38)	: Umlenkrollen, in Laufrichtung des Garns nummeriert
S1 bis S7	: Zugkraftmesswertaufnehmer
SK1 und SK2	: Kanäle der Vornetzeinheit, Schlichteinheit usw.
D1 und D2	: Dosierpumpen für die Vornetzung, Beschlichtung usw.
P1 und P2	: Einspritzvorrichtung der Vornetzung, Beschlichtung usw.
H1 und H2	: Heizschlauch zur Erhitzung der Vornetzflotte, Schlichteflotte usw.
VB	: Vornetzbad
BE	: Beschlichtungseinheit
TZ	: Trockenzone
LT	: Lufttrockner mit Heiz- und Drehzahlregelung
K1 und K2	: Zylinder zur Konditionierung
V	: Ventilator mit Drehzahlregelung
LD1 bis LD4	: Leitdrähte zur linearen Führung des Fadens
MR1	: Mikrorohr zur Messung der Eingangsrauhigkeit des Fadens vor der Websimulation
DG1 und DA1	: Druckgeber bzw. Druckaufnehmer von MR1
WS	: Websimulation
MT1 und MT2	: Metallstifte für die Metall/Garn-Scheuerung; zwischen MT1 und MT2 erfolgt die Fadenumschlingung und damit auch die Garn/Garn-Scheuerung
MR2	: Mikrorohr zur Messung der Ausgangsrauhigkeit des Fadens nach der Websimulation
DG2 und DA2	: Druckgeber bzw. Druckaufnehmer von MR2

Versuchsvorbereitung, Prüfbedingungen und Einstellungen des QST:

- Vor der Prüfung wird der gesamte Prüfstand gereinigt und getrocknet.
- Die Kettgarnprobe wird vor der Prüfung mindestens 6 Stunden im Normklima gelagert.
- Das Raumklima am Prüfstand ist immer konstant ($rLF = 65 \pm 5\%$, $22 \pm 2,5$ °C).
- QST inkl. Steuergeräte, Sensoren und Computer einschalten und zwei Stunden aufwärmen lassen.
- Aus dem DAB-View das Programm „unipolar“ aufrufen, dann eine gewünschte Messdatei aus dem Messsystem Dasy Lab 6.0 auswählen:
 - (1) Nur Vernetzung (Abb.1: 1 bis 11)
 - (2) Vernetzung und Beschlichtung (Abb.1: 1 bis 19)
 - (3) Nur Beschlichtung (Abb.1: 11 bis 19)
 - (4) Beschlichtung und Websimulation (Abb.1: 11 bis 38)
 - (5) Nur Scheuern (Abb.1: 23 bis 33) oder
 - (6) QST-Komplettprogramm: Vernetzung, Beschlichtung, Websimulation (Abb.1: 1 bis 38).
- Vor dem Einführen des Fadens in das Mikrorohr (MR) sollte der Luftdruck (1 kPa) in beiden Druckaufnehmern überprüft werden.
- Einlegen des Fadens in Fadenlaufrichtung (vgl. Pfeile in Abb.1), danach die erforderlichen Parameter einstellen.
- Beschlichtungstemperaturen über den Temperaturregler einstellen (SK und H) sowie die Beschlichtungsgrade und die Flottenaufnahme mittels Dosierpumpe (D) auf die gewählte Flottenkonzentration einstellen.
- Einstellung der Trocknungstemperatur über den Regler des Lufttrockners (LT).
- Die Fadenzugspannung (σ_f) bei der festgelegten Fadengeschwindigkeit (v) wird über die gesamte Prüfzeit in allen Einheiten (S1 bis S7) konstant gehalten: 15 cN ist optimal.
- Auswahl der Scheuerfrequenz (f) sowie des Scheuermittels (Edelstahlstift: ST1 und ST2)
- Kanal (d_k für SK) und Mikrorohrdurchmesser (D_r für MR) auswählen.

Nach der Einstellung der genannten Parameter in der Software lässt man das Messgerät mindestens 15 min. arbeiten. Während der Auswertung werden zur Vermeidung von Messfehlern mindestens 20.000 Werte (6,6 min) erfasst. Jeder Versuch wird mindestens zwei Mal wiederholt.

Anhang 2: Benetzungsverhalten von Garnen mit Chitosan- und Vergleichsschlichterezepturen

1. Versuchsziele

Ziele der Untersuchungen zur Flottenaufnahme waren

- die Bestimmung der Flottenaufnahme von Chitosan-Schlichte in Abhängigkeit von Temperatur und Quetschdruck sowie
- die Ermittlung des Benetzungsvermögens und der Schlichtepenetration bei vorgewetzten Garnen.

2. Versuchsdurchführung

Im Einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

- Messung der Oberflächenspannung der Versuchsflotten
- Ermittlung von Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Garn und Flüssigkeit
- Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit über eine dynamische Benetzungsmessung
- Praxisversuch auf der Technikumschlichtmaschine.

2.1 Messung von Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten



Abb. A1: Messgerät K14, Krüss GmbH, Hamburg

Allgemeine Prüfungsvorbereitung

Die sehr empfindliche Mikrowaage muss wie folgt vorbereitet werden:

- Mikrowaage nivellieren
- Ring, Platte und Faserhalter reinigen

- Ring oder Platte mit VE-Heizwasser reinigen, danach mittels Bunsenbrenner bis zum Rotglühen erhitzen, damit Schlichtemittel oder Fremdschubstanz sicher entfernt sind
- Ring, Platte oder Faserhalter mit Mikrowaage senkrecht überhängen lassen
- PC, Messgerät und Steuergerät anschließen
- Steuergerät einschalten und installieren.

2.2 Ermittlung der Oberflächenspannung der Versuchsflotten

Die Ermittlung der Oberflächenspannung mittels Tensiometer K 14 erfolgte an der PC-gesteuerten Mikrowaage. Zur Überprüfung der Messwerte wurden die Messungen der Oberflächenspannung sowohl mittels der klassischen Du Noüy Ringmethode (gemessen wird die Kraft einer vom Ring hochgezogenen Flüssigkeitslamelle: Abb. A2) und zum anderen mittels Wilhelmy-Plattenmethode (gemessen wird die Kraft, die sich durch die Benetzung der senkrecht aufgehängten Platte ergibt: Abb. A3) überprüft.

Du Noüy Ringmethode:

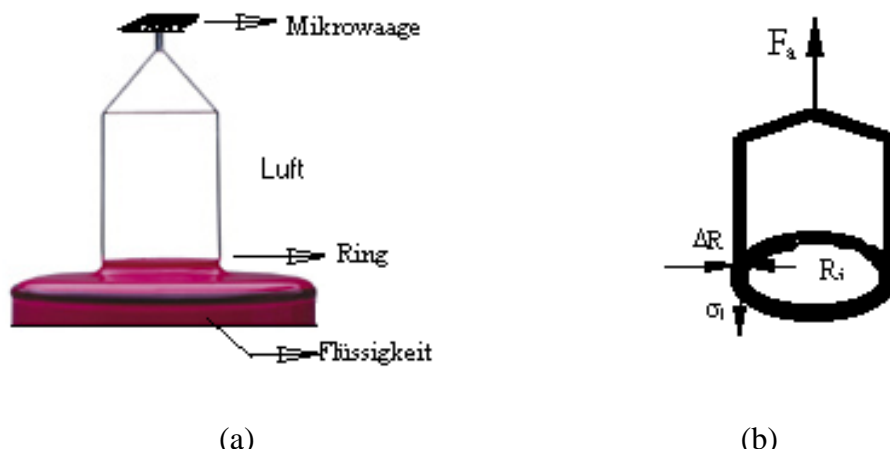


Abb. A2: Du Noüy Ringmethode;

(a) Messende Phasen (b) Messprinzip der Oberflächenspannung

Die Messung erfolgt durch die Berechnung der Grenzflächenspannung nach Gl. (1)

$$F_a = \frac{l_b \sigma_g}{F_k} = \frac{2\pi(R_i + R_a)\sigma_g}{F_k} \quad (1)$$

mit

F_a = maximale angreifende Kraft am Ring

F_k = Korrekturfaktor

l_b = benetzte Länge

R_i = Innenradius des Rings

R_a = Außenradius des Ring = $R_i + \Delta R$

σ_g = Grenzflächenspannung

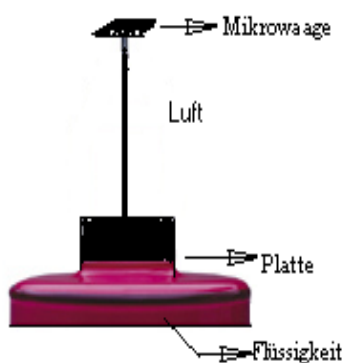
Im Prozessor des Tensiometers K14 wird nach HARKINS und JORDAN (Gleichung 2) automatisch korrigiert:

$$F_k = 0,725 + \sqrt{\frac{0,01452\sigma_l}{\frac{1}{4}l_b^2(D-d)} + 0,04534 - \frac{1,679}{\frac{R}{r}}} \quad (2)$$

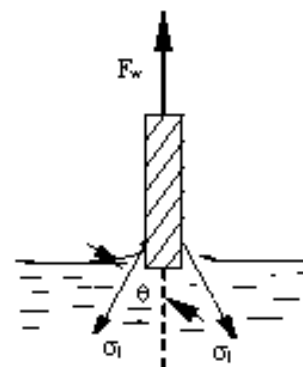
Nach der Messvorbereitung werden im PC folgende Parameter eingestellt:

- Messmodule (Add-Ins) kalibrieren
- Messprogramm wählen: SFT (surface tension)
- Name der Messung : Verzeichnis der Messung
- Name der Flüssigkeit : z.B. Chitosan
- Dichte und Temperatur der Flüssigkeit: müssen vorher gemessen werden
- Ring auswählen : Krüss Standard Ring
- Erkennung : 6 mm/min; Empfindlichkeit: 0,005 g
- Durchsuchung : 6 mm/min; Empfindlichkeit: 0,005 g
- Messung : 3 mm/min; Empfindlichkeit: 0,001 g
- Eintauchtiefe : 3 mm und Rückfahrt 10 %
- Korrektur : Harkins & Jordan

Wilhelmy Plattenmethode:



(a)



(b)

Abb. A3: Wilhelmy Plattenmethode;

(a) Messprinzip (b) allg. Messprinzip der Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung berechnet sich nach Gleichung 3

$$P_w = \sigma_l l_b \cos \theta \quad (3)$$

mit

P_w = gemessene Kraft

θ = Kontaktwinkel

Die Messung ist Du Noüy Ringmethode ähnlich, jedoch sollten folgende Parameter variiert werden:

- Messprogramm wählen: SFT-Platte (Surface tension)
- Dichte und Temperatur der Flüssigkeit: müssen vorher gemessen sein
- Platte auswählen : Krüss Standard Platte
- Erkennung : 6 mm/min; Empfindlichkeit : 0,01g
- Eintauchtiefe : 2 mm
- Werte : 10 mal usw.

Dynamische Kontaktwinkelmessung von Garnen

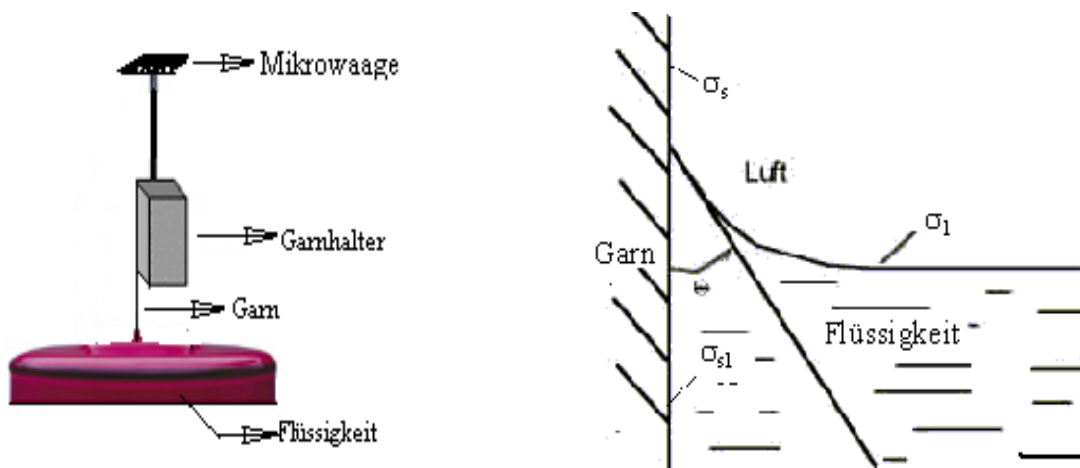


Abb. A4: Dynamische Kontaktwinkelmessung und Messung der Grenzflächenspannung zwischen Garn und Schlichteflotte (Prinzipskizze);
a) Probenaufhängung in Mikrowaage über bekannter Flüssigkeit
b) Messprinzip

Die Kontaktwinkelmessung erfolgte über PC, Messgerät und Steuergerät. Die Messung bzw. das Messprinzip entsprechen der Abb. 4. Es ergibt sich

$$F_{IE} = \sigma_l \cdot P \cdot \cos \theta \quad (4)$$

mit

F_{IE} : Kraft (Gewicht) in mN

P : Benetzungslänge in $\mu\text{m} = \pi \cdot d = \pi \cdot \text{Garndurchmesser}$ in μm

θ : Kontaktwinkel in $^\circ$

σ_l : Oberflächenspannung in mN/m

Die dynamische Kontaktwinkelmessung am Tensiometer K 14 erfolgte bei 22°C und 0,1 mm/min. Nach Aufhängen des Probenträgers an die Mikrowaage beginnt der PC-gesteuerte Versuchsablauf; zuvor werden folgende Parameter eingestellt:

- 1) Name der Messung: Bw-Ringgarn
- 2) Fasergeometrie: Rund
- 3) Garndurchmesser (für Rund): von Mikroskop
- 4) Eintauchlänge bzw. benetzte Länge: 2 mm
- 5) Garneintauchgeschwindigkeit: 0,1 mm/min; Empfindlichkeit: 1E-4 g
- 6) Garnherausziehgeschwindigkeit: 0,1 mm/min; Empfindlichkeit: 1E-4 g
- 7) Flüssigkeitsarten: Name
- 8) Oberflächenspannung der Flüssigkeit: von Abb. 4
- 9) Dichte und Viskosität der Flüssigkeit: vorher gemessen
- 10) Polarität: unbekannt
- 11) Temperatur: 22°C

Als Vornetzflotte wurde Wasser mit einer 0,25%-igen Schlichtemittellösung eingesetzt.

3. Versuchsmaterial

Folgende Garne und Schlichtemittel wurden in die Untersuchungen einbezogen:

Bw-Ringgarn 20 tex , CTS1, STR A.26, PVA 28-99, PAC D.3 und Wachs1

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Benetzung der Chitosanlösung an der Oberfläche von Bw-Garnen wird von der Grenzflächenspannung (σ_{SL}) bestimmt und das Adhäsionsvermögen von der Grenzflächenadhäsionsarbeit (W_a), wie Abb. 5. zeigt.



Abb. A5: Grenzflächenadhäsionsarbeit zwischen Faser und Schlichte

$$\sigma_{SL} = \sigma_s - \sigma_L \cos \theta \quad (\text{GL 5) (Youngschen Gleichung)}$$

$$W_a = \sigma_L (1 + \cos \theta) \quad (\text{GL 6) (Young-Dupre' Gleichung)}$$

Die Adhäsionsarbeit zwischen den Chitosanmolekülen hängt von der Kohäsionskraft bzw. der Oberflächenspannung (σ_l) ab. (GL 5) und (GL 6) zeigen, dass die Grenzflächenspannung sowie die Adhäsionsarbeit zwischen Faser und Schlichteflotte für eine bestimmte Faser von der Oberflächenspannung (σ_L) der Flüssigkeit und vom Kontaktwinkel (θ) beeinflusst werden. Die Interpretation dieser Ergebnisse mit Hilfe (GL 5) und (GL 6) führt zur Grenzflächenspannung (σ_{SL}) und zur Adhäsionsarbeit W_a . Die Grenzflächenspannung (σ_{SL}) ist maximal, wenn die Oberflächenspannung von Flüssigkeit (σ_L) und Kontaktwinkel minimal sind oder die Oberflächenspannung vom Festkörper (σ_s) maximal ist (GL 5). Die Adhäsionsarbeit (W_a) ist maximal, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit (σ_L) maximal oder der Kontaktwinkel (θ) minimal sind.

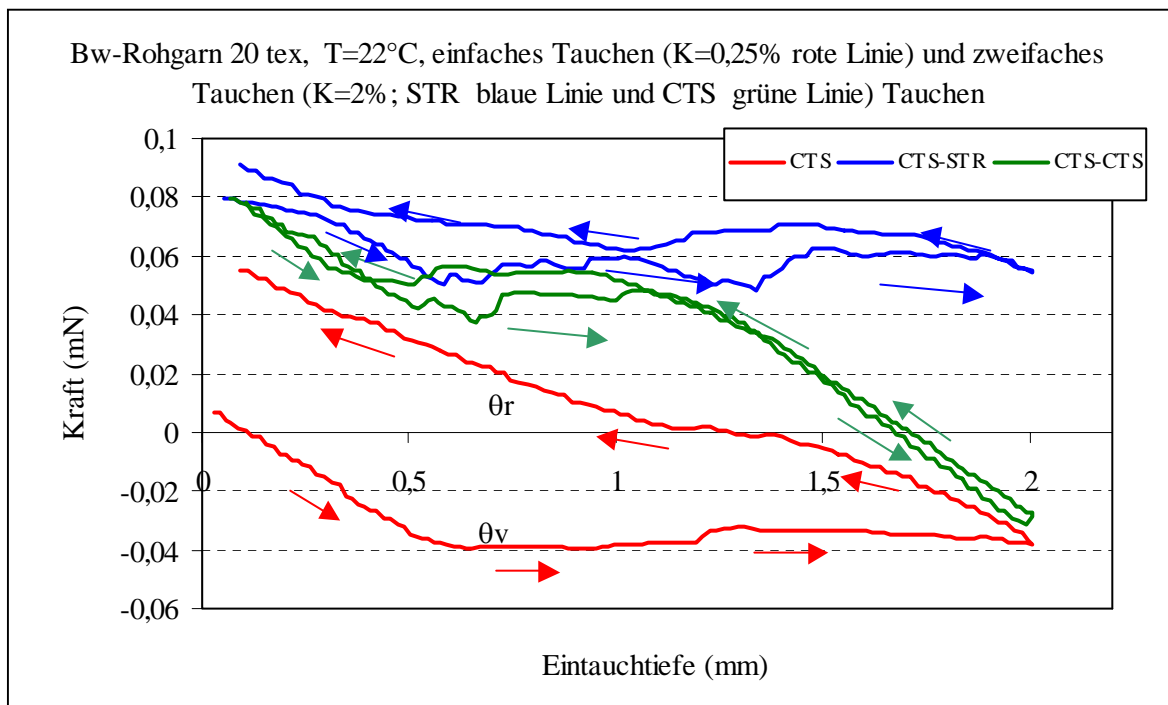


Abb. A6: Grenzflächenwechselwirkung zwischen Bw-Ringgarn und Schlichteflotten aus Chitosan und Stärke

Je niedriger die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten ist, desto kleiner sind die Kontaktwinkel und umgekehrt (Abb. 8.35).

Die Kraftmessungen beim Eintauchen und beim Herausziehen des Garnes aus der Schlichteflotte geben Hinweise auf die Benetzungsfreudigkeit bzw. auf mögliche Schwierigkeiten bei der Flottenapplikation im Schlichtetrog.

Die Analysen werden neben dem einfachen Tauchen in eine Schlichteflotte durch mehrfaches sequentielles Tauchen in verschiedenen Schlichteflotten ergänzt, um mögliche Potentiale für die Optimierung zu finden.

Abb. A6, A7 & A8 zeigen die Ergebnisse der Modellprüfung beim Eintauchen des einzelnen Bw-Garns in die Flotten aus Chitosan, Wachs und Wasser. In Abb. A6 (Vornetzung mit Chitosan) (CTS) taucht das Garn zunächst in die Chitosanlösung, danach einmal in Stärkelösung (CTS-STR) und noch einmal in Chitosanlösung (CTS-CTS).

Der größere Fortschrittswinkel ($\theta_v = 110^\circ$) von Bw-Ringgarn in der Chitosanlösung ist darauf zurückzuführen, dass Chitosan mit Bw-Ringgarn eine sehr viel langsamere Quellung sowie eine geringe Benetzung zeigt. Die große Quellungshysterese von Bw-Ringgarn mit Chitosanlösung ist ein Beleg für die stärkere Grenzflächenspannung zwischen Cellulose und Chitosan. Diese Grenzflächenspannung ist stärker als die van-der-Waal'schen Kräfte und die Grenzflächenspannung zwischen den Molekülen in der Chitosanlösung [38].

Das mit Chitosan vorgenetzte Garn zeigt die niedrigste Quellungshysterese mit der Chitosanflotte (Abb. A6). Die Grenzflächenwechselwirkung in wässriger Lösung zwischen CTS-CTS (grüne Linie) ist niedriger als sie zwischen CTS-STR (blaue Linie) sein könnte. Werden diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Flottenaufnahme (Abb.29a) verglichen, sieht man, dass sich durch den niedrigeren Anteil von Chitosan in der Vornetzflotte die Flottenaufnahme in der Schlichteflotte nicht steigert. Bedingt durch die größere Wechselwirkung zwischen CTS-STR erhöht sich jedoch die Flottenaufnahme, wenn ein größerer Anteil von Chitosan in der Vornetzflotte vorliegt.

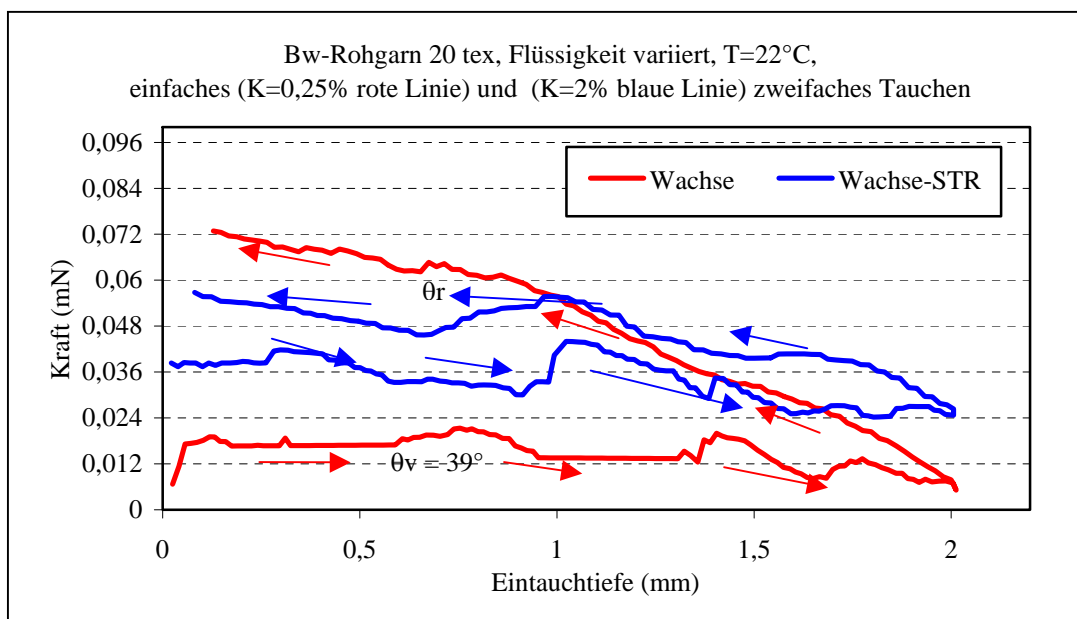


Abb. A7: Abnahme der Flottenaufnahme (FA) nach der Vornetzung mit Wachs1

Wachs1 ist ein temperaturunabhängig mit Chitosan und Stärke mischbares Wachs. Der niedrigere Kontaktwinkel ($\theta_v = 39^\circ$, $\theta_r = 0^\circ$ von Abb. A7) von Bw-Ringgarn mit Wachs ist darauf zurückzuführen, dass Wachs auf Bw-Ringgarn eine sehr hohe Benetzung zeigt. Die sehr große Kontaktwinkelhysterese zeigt, dass Bw-Ringgarn beim Schlichten mit einem höheren Wachsanteil ein hohes Aufnahmevermögen hat (Effekt hoher Rauheit bzw. Quellung) und somit ein sehr geringer Rückzugswinkel gemessen wird. Nach zweifachem Tauchen zeigt sich eine niedrigere Quellung des vorgernetzten Garns als beim einfachen Tauchen. Dabei ist die Grenzflächenwechselwirkung durch die Wachsvornetzung begrenzt.

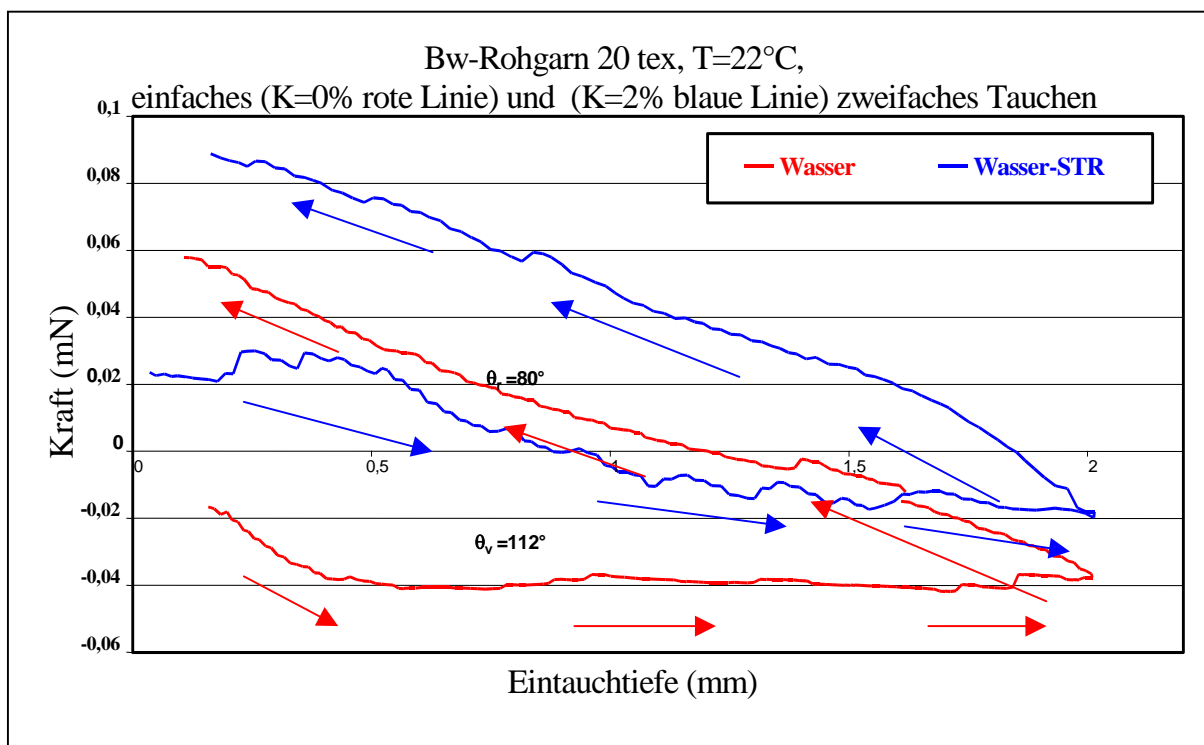


Abb. A8: Grenzflächenwechselwirkung zwischen Bw-Ringgarn, Wasser und Stärke

Wasser wirkt auf das Bw-Rohgarn (Abb. A8) ähnlich wie Chitosan bei einfachem Tauchen. Beim zweifachen Tauchen jedoch vermindert sich die Grenzflächenspannung. Die größere Quellungshysterese entsteht aus der Kapillarwirkung der Poren, die zwischen den Fasern entstehen. In der Praxis (Abb. 8.29 b) quillt die Bw-Faser in der Vornetzflotte, anschließend werden durch den Quetschdruck und die Fadenspannung die Zwischenräume zwischen den Fasern ausgeglichen. Außerdem gibt es keine Wechselwirkung mit der Fremdsubstanz. Das Wachs1 hat eine geringere Oberflächenspannung und zeigt eine hohe Benetzung des Bw-Ringgarns (Abb. 8.35), sodass die Flottenaufnahme nach der Vornetzung mit Wachs geringfügig größer ist als bei der Vornetzung mit Chitosan (Abb. 8.29 a).

5. Bewertung und Schlussfolgerungen

1. Chitosan zeigt gegenüber Bw-Garn im Vergleich zu Standardschlichtemittel das höhere Adhäsionsvermögen. Die Bindung zwischen Chitosan und Stärke/Zellulose ist größer als zwischen zwei Chitosanmolekülen. Dies kann beim Schlichten zu einer höheren Flottenaufnahme führen, die durch die Erhöhung des Quetschdrucks ausgeglichen werden kann.
2. Aus den kombinierten Tauchversuchen sind Rückschlüsse auf das Vornetzen beim Schlichteprozess zu ziehen. Die Zugabe von Chitosan im Vornetzabteil führt aufgrund der hohen Affinität von CTS zu Baumwolle nicht zu einer Verschleppung von Chitosan in den Schlichtetrog. Die CTS-Moleküle verbleiben vielmehr nahezu vollständig auf der Faseroberfläche.
3. Die höhere Oberflächenspannung von Chitosan führt mit Bw-Garn zu einer geringeren Benetzung. Diese kann bei der Verarbeitung problematisch sein. Durch die Mischung insbesondere mit Wachs, aber auch mit Stärke, PVA oder PAC, kann die Oberflächenspannung auf einen günstigen Wert gesenkt werden.

Anhang 3: Ermittlung des Fadenschlusses von Filamentgarnen durch mechanische und optische Analyse mittels Kompressionsmikroskopie

1. Versuchsziele

Ziele der Untersuchungen waren

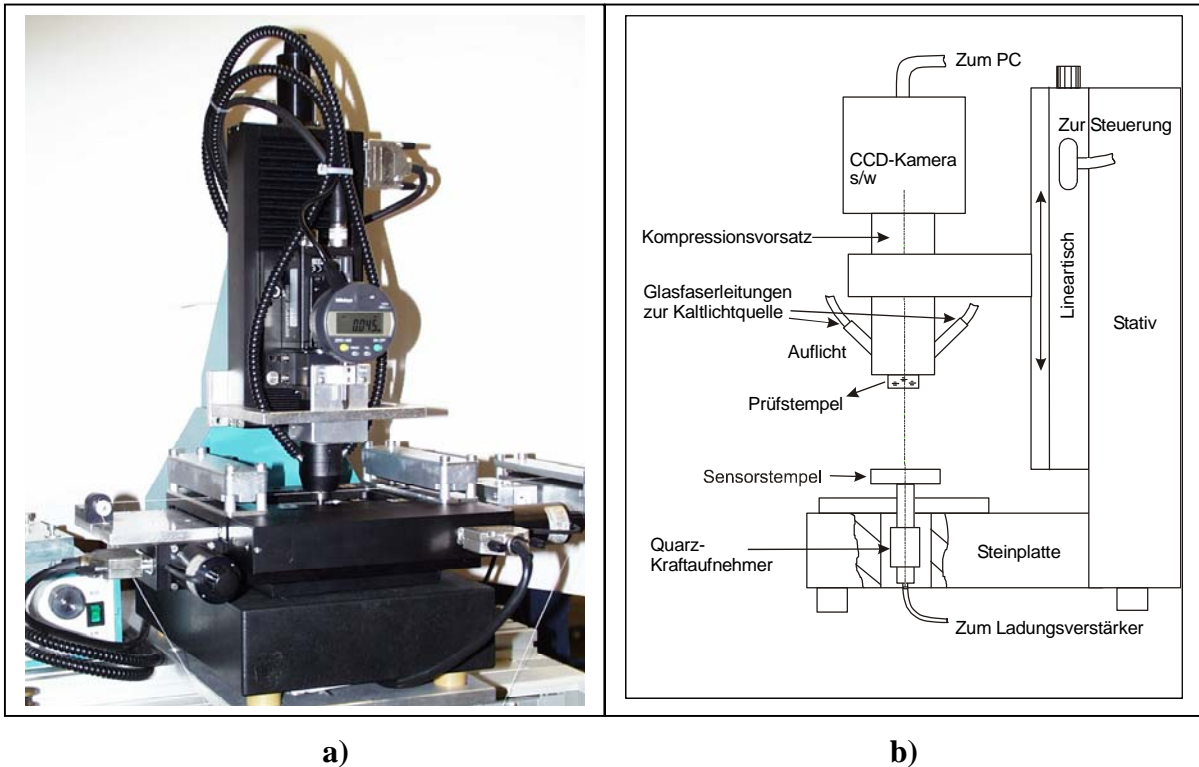
- die Ermittlung des Kompressionsverhältnisses von Rohgarn und beschlichteten und belasteten Filamentgarnen unter dem Kompressionsmikroskop mit Hilfe eines Kraft-/Wegdiagramms bei Variation der Druckkraft (z.B. 10-20-40-60-80-100 N) und vorgegebener Fadenspannung (z.B. 0 bis 200 N) und
- die Erfassung der Veränderungen der Garnstrukturen sowie des Fadenöffnungsgrades nach definierter Belastung des Garnes am QST mittels der CCD-Kamera des Mikroskopes.

Beurteilungskriterien waren

- das Webverhalten sowie die Scheuerbeständigkeit von Filamentgarnen bei bestimmten Scheuertouren am QST (Art der Belastung),
- das Klebevermögen zwischen den Filamenten bzw. die Adhäsionsarbeit der Schlichtemittel sowie
- der Grad des Fadenschlusses.

2. Versuchseinrichtung

Für die Versuche stand ein Prüfstand des ITV Denkendorf zur Verfügung, der aus einem Reibwertprüfstand mit angeschlossenem Kompressionsmikroskop (KM) bestand:



a)

b)

Abb. A9: Kompressionstest (Kompressibilität des Garnes)

a) ITV-Kompressionsmikroskop

b) Messprinzip

Das Kompressionsmikroskop (KM) (Abb. A9a) war in einen Reibwertprüfstand der Fa. Honigmann eingebaut. Der Gesamtaufbau besteht aus folgenden Bauteilgruppen:

1. Stationäre Teile auf der Basisplatte:

- Kraftwertaufnehmer des Sensorstempels
- Ladungsverstärker für den Piezo-Kraftaufnehmer (steuerbar über PC)
- Sensorstempel (reflektierender Prüfstempel) zur Führung der Prüfmaterialien

2. Bewegliche Teile (in X-Richtung mit dem Lineartisch verbunden):

- Pneumatische Klemmvorrichtung zum Aufbau einer definierten Fadenspannung durch zwei bewegliche und eine stationäre pneumatische Klemme

3. Bewegliche Teile (in Z-Richtung mit dem Lineartisch verbunden):

- Kaltlichtlampe und Steuereinheit des Linearschlittens zur Steuerung und Überwachung des Kompressionsmikroskops
- Austauschbare Kompressionsoptik für Garn- oder Flächenware (zylindrisch)
- CCD-Kamera für die Bildaufnahmen
- Messuhr, d.h. Piezo-Kraftmesssystem mit 1 μ Messgenauigkeit
- Joy-Stick für den Handbetrieb des Linearschlittens.

Außerdem besteht der Reibwertprüfstand aus zwei Fadenzugkraftmessstellen für eine gleichmäßige Fadenspannung und ein Fadenabzugsgerät für den automatischen Abzug des Garns. Zur vollautomatischen Steuerung bzw. Datenerfassung zur Messung sind 4 serielle Schnittstellen des Computers verbunden mit

1. Kompressionsmikroskop
2. Messkarte
3. Bildaufnahmekarte
4. Prüfprogrammen.

Zur Automatisierung, Messwerterfassung und Regelung werden die Programme TESTPOINT 3.0 der Fa. KEITHLEY sowie das Bildverarbeitungssystem Windows Optimas eingesetzt.

4. Versuchsdurchführung

Vor der Messung am KM wird die erforderliche Menge Garn (ca.100 m) auf eine Spule gewickelt und in die Klemmvorrichtung des Honigmann-Gerätes sowie in den Sensorstempel der pneumatischen Klemmvorrichtung eingelegt. Danach wird in folgenden Schritten vorgegangen:

- Aufbau kontrollieren, Kompressionsmikroskop, Messkarte und Bildaufnahmekarte einschalten
- eine Stunde aufwärmen lassen
- geeignete Kompressionsoptik auswählen
- mit dem Joy-Stick einen Mindestabstand zwischen den Linsen halten
- Nullpunkt abgleichen, um die Prüfung zu beginnen
- Messuhr auf Null setzen.

Anschließend werden am PC die folgenden Parameter eingestellt:

- Anzahl der Messungen und Fadentransportlänge/Messung
- Maximale Druckkraft (z.B. 150 dtex bei Garnfeinheit 20 N)
- Fadenzugkraft (0-200 N)
- Probebezeichnung
- Bildaufnahme.

Die Messung wird durch Drücken der Start-Taste eingeleitet und erfolgt automatisch. Die Dokumentation erfolgt über eine Datei im Excel-Format. Die Bildaufnahmen werden ebenfalls als Dateien gespeichert.

Anhang 4: BSB-Bestimmung nach DIN EN 29408

Der (aerobe) biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) wurde mit dem Sapromat-Gerät der Fa. Voith nach DIN EN 29408 über einen Zeitraum von 28 Tagen ermittelt und der biologische Abbau nach 5 Tagen (BSB_5) und 28 Tagen (BSB_{28}) berechnet. Die Abwasserproben (250 ml) werden mit der Nährlösung und dem Inokulum versetzt, verdünnt und im Sapromat gemessen. Der Ansatz der Nährlösung für 1000 ml erfolgt durch

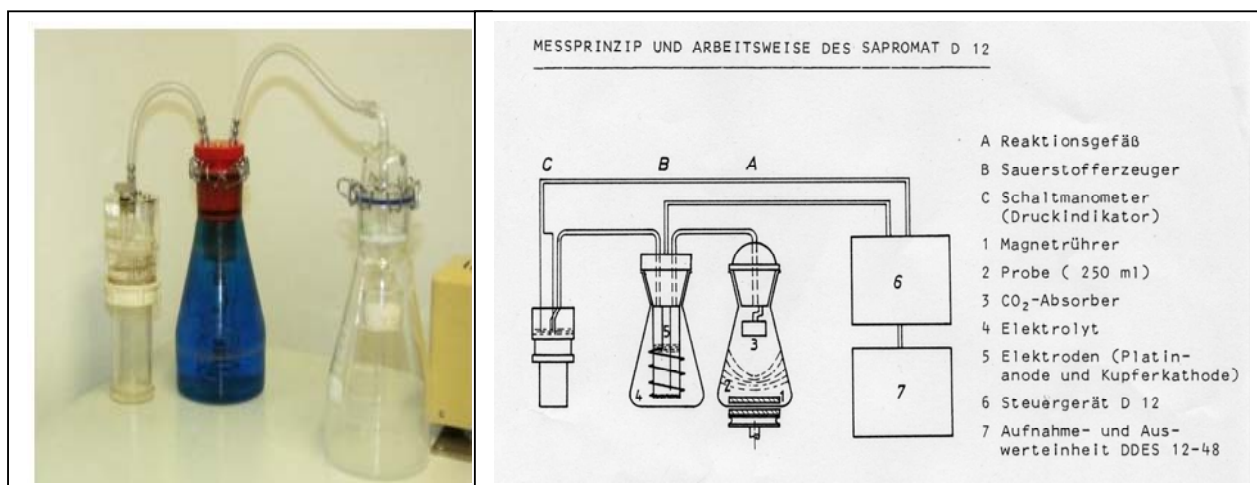
a) Mineralsalze:

- Kaliumdihydrogenphosphat: 8,5g,
- Dikaliumhydrogenphosphat: 21,75g,
- Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat: 33,4g
- Amoniumchlorid: 0,5g.

und Spurenelemente:

- b) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$: 27,5g,
- c) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: 22,5g,
- d) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$: 0,25g.

Die Zutaten werden jeweils in destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde bei allen Proben auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt.



a)

b)

Abb. A10: a) Sapromat
 b) Messprinzip des Sapromat-Gerätes

Pro Messreihe werden neben der eigentlichen Testlösung noch weitere Gefäße befüllt:

1. Blindwertprobe: Die Probe soll den BSB des Inokulums (Klärschlamm) erfassen. Dazu werden die Lösungen a) mit 10 ml, sowie b), c), und d) mit je 1 ml in dieser Reihenfolge zugegeben, dann mit dest. Wasser auf 1000 ml verdünnt

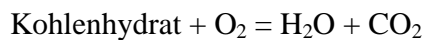
2. Testlösung:

Die Prüfsubstanz wird mit Inokulum und der Nährlösung angesetzt.

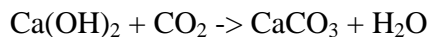
3. Referenzlösung:

Diese dient zur Kontrolle des biologischen Abbaus durch eine bekannte Substanz, z.B. Natriumbenzoat.

Versuchsdurchführung: Die Proben werden im Reaktionsgefäß (A) mit Magnetprüher (1) in die Flaschenaufnahme gestellt. Der O₂-Generator (B) beliefert das Reaktionsgefäß (A) mit Sauerstoff. Im Reaktionsgefäß findet die biochemische Reaktion statt:



Der Absorber (3) absorbiert das entstandene CO₂ durch Ca(OH)₂



Das Schaltmanometer (C) regelt die O₂-Lieferung in das Reaktionsgefäß (A), indem ein konstanter Druck durch das Steuerungsgerät (6) eingeregelt wird. Die Ergebnisse werden im angeschlossenen Rechner (7) ausgewertet.

Anhang 5: Bestimmung des CSB nach DIN 38409 H41 - 1 (Dr. Lange)

Prinzip:

Oxidierbare Stoffe reagieren mit schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in Gegenwart von Ag_2SO_4 als Katalysator. Die Grünfarbe des Cr^{3+} wird photometrisch (UV-Spektroskopie) ausgewertet.

Als Prüfgerät wurde das Gerät Lange Cadas 200 UV-VIS Spektralphotometer verwendet.

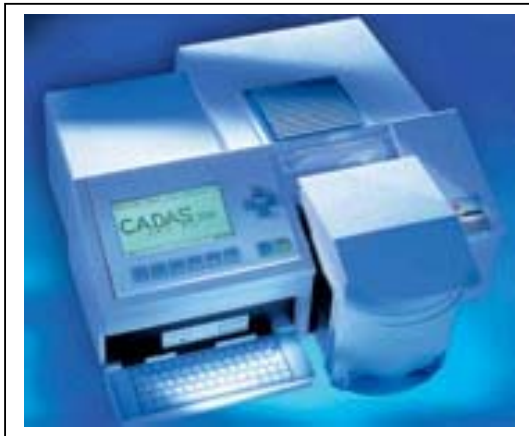


Abb. A11: LANGE CADAS 200 UV-VIS Spektralphotometer

Durchführung:

- Testküvette (mit Handelslösung) schütteln, um den Bodensatz in Schwebe zu bringen.
- Jeweils 2 ml Proben pipettieren (verschiedene Konzentrationen: CSB 0 - 2000 mg/l)
- Proben verschließen und schütteln
- 2 Stunden erhitzen auf $148^{\circ}C$
- abkühlen auf Raumtemperatur
- Testlösung sowie Standardlösung (für die Überprüfung der Messung, z.B. Kaliumhydrogenphosphat) in der UV-Spektroskopie prüfen, in CADAS einsetzen
- Das CADAS ermittelt über UV-Spektroskopie automatisch den CSB-Wert (mg/l).

Anhang 6: TOC-Bestimmung Nach DIN 38409 EN 1484

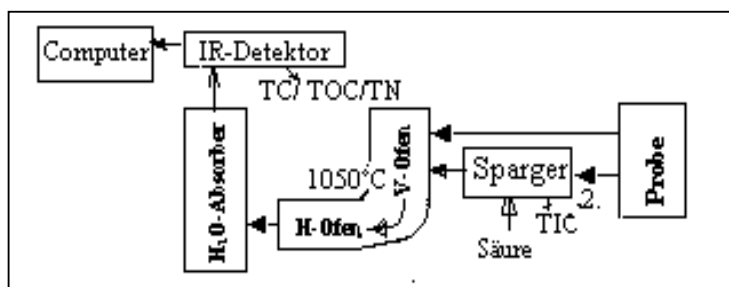
Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) einer organischen Substanz wurde mit Hilfe des TOC-Messgerätes der Fa. Elementar bestimmt (Type highTOC nach DIN 38409 EN 1484). Die Messung erfolgt durch die Verbrennung des Kohlenstoffs der organischen Verbindungen. Die Oxidation wird durch thermische Verbrennung im Ofen erreicht.



a)

b)

c)



d)

Abb. A12: Quantitative Bestimmung des TOC durch IR-Detektor

- a) Computer zu Ermittlung und Dokumentation der Messergebnisse
- b) HighTOC Messgerät mit IR-Detektor
- c) Testproben mit automatischem Probenwechsler
- d) Ablaufskizze der TOC-Messung

Durchführung (siehe Ablaufskizze d):

- Die Probe wird im Gerät in zwei Teile aufgeteilt.
- Ein Teil wird zur Verbrennung (TC bei 1050°C) direkt in den Ofen gegeben (Vorgang 1)
- Der zweite Teil wird dem Sparger zur TIC-Messung (gesamte anorganische Kohlenstoff) vorgelegt, anschließend erfolgt die Verbrennung (TOC) im Ofen (Vorgang 2)
- Im H₂O-Absorber wird der Dampf entzogen.
- Der IR-Detektor misst den gesamten Kohlenstoff (TC bzw. TOC) und Stickstoff (TN).

Die Auswertung und Dokumentation der Messergebnisse von TC, TOC, TN und TIC erfolgt im angeschlossenen Rechner.

Anhang 7: Aufbau und Prinzip der UF-Anlage

Für die Ultrafiltrationstests wurde eine Anlage der Fa. Berghof, Eningen eingesetzt.

Technische Daten der Ultrafiltrationsanlage

- Mobile UF-Anlage
- Sperrwassergeschützte Umwälzpumpe
- 4 Module mit je einer Rohrmembran
- Ölbeheizter Wärmetauscher
- Arbeitsbehälter (100 l)
- Spülbehälter (60 l)
- Membranfläche (0,4 m²)

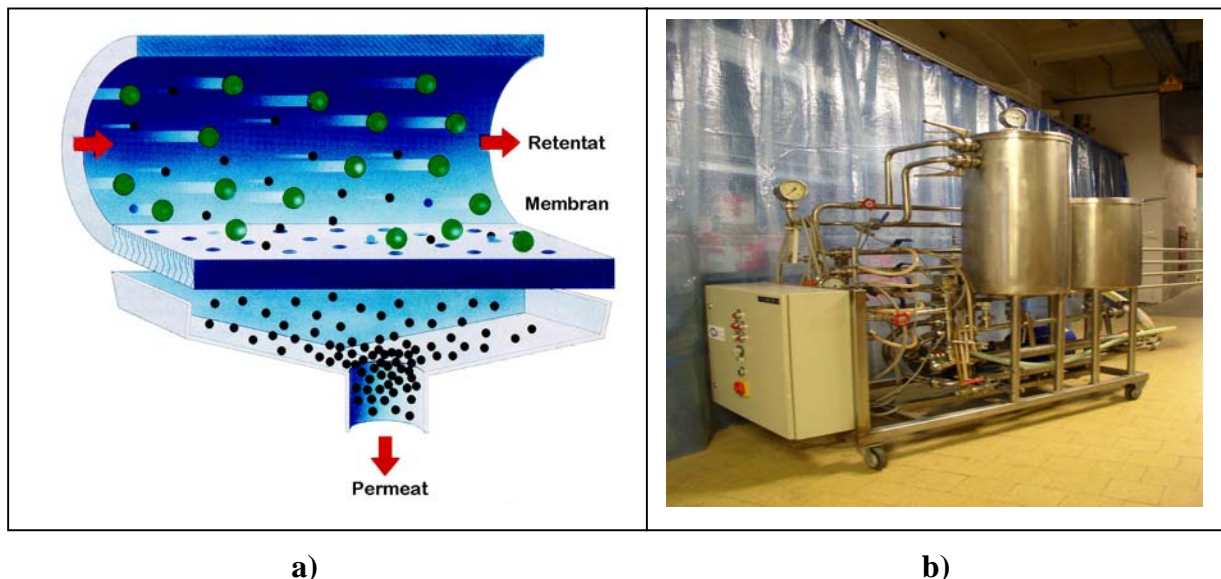


Abb. A13: Prinzip und Aufbau der UF-Anlage

a) Prinzip der Ultrafiltration [56]

b) Mobile UF-Anlage (Fa. Berghof)

Prinzip der Ultrafiltration (UF): Die UF ist ein Membranverfahren mit der Fähigkeit, die Schlichtemittelmoleküle in gelöster Form entsprechend der Größe der Moleküle vom Wasser und von den Salzen zu trennen. Die Molekulargewichte variieren in einem Bereich von 1.000 bis 1.000.000 Da. Dabei werden große Moleküle der recyclebaren Schlichteflotte auf einer Seite der Membran konzentriert (Retentat), kleine Moleküle (Permeat) passieren die Membran. Die eingesetzten Ultrafiltrationsmembranen sind aus synthetischen Polymeren oder keramischen Materialien hergestellt.

Die Permeatleistung hängt von folgenden Parametern ab:

- Cut-off (Porengröße der Membrane): gibt die minimale Molmasse des Schlichtemittelsubstrats an, die von der Membran zurückgehalten wird.
- Permeatleistung: ist der Durchfluss durch die Membranhaut; er ist weitgehend proportional zum Eingangsdruck, der Flottentemperatur, des Cut-offs, der Zeit und steht in umgekehrter Proportionalität zur Flottenkonzentration.

Die Versuche am ITV Denkendorf wurden mit CMCTS bei einem Eingangsdruck von 7 bar und einem Ausgangsdruck von 3 bar und bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt.

Bei 4 Modulen in Reihe entspricht dies einem Druckabfall pro Modul von $\Delta P = 1$ bar.

Anhang 8: Bestimmung der bekleidungsphysiologischen Eigenschaften von Geweben bei Einsatz von Chitosan

1) Feuchtaufnahme von Chitosan in Form von Pulver/Granulat und als Film:

Die Feuchtaufnahme des reinen Chitosan als Pulver/Granulat und des Films wurde bei einem konstanten Deacetylierungsgrad $DA = 85\%$ analysiert. Die Bestimmung erfolgte bei einer Temperatur von $T = 22$ bzw. 24 °C, die relative Luftfeuchte rLF wurde in 4 Stufen variiert: 0 %, 45 %, 65 % und 80 %.

Der Versuchsablauf war wie folgt:

a) Feuchtaufnahme von Pulver bzw. Granulat :

- Das Pulver bzw. Granulat wurde zuerst 24 h bei $T = 105$ °C im Trockenschrank getrocknet, anschließend 2 Stunden in Exsikkator abgekühlt und dann gewogen. Der Ausgangswert entspricht dem Gewicht bei der relativen Luftfeuchte von 0 %. Anschließend wurden die Proben wieder im Exsikkator aufbewahrt.
- Das Pulver bzw. Granulat wurde im Anschluss im Klimaschrank bei $T = 22$ °C und den höheren relativen Luftfeuchten über 48 h klimatisiert und anschließend gewogen.
- Von jedem CTS-Granulat der jeweiligen Type wurden zwei Proben geprüft.

b) Prüfung der Feuchtaufnahme der Filme

- Vom CTS-Granulat wurden jeweils eine 200 ml Lösung angesetzt.
- Mit der ITV-Methode wurden je zwei Filme ($60 \mu\text{m}$) hergestellt, getrocknet und konditioniert.
- Die fertigen Filme wurden 24 h bei $T = 90$ °C im Trockenschrank getrocknet, 2 Stunden im Exsikkator abgekühlt, dann gewogen und dieser Wert als Referenz bei der relativen Feuchte von 0 % angesetzt.
- Der Film wurde im Anschluss im Klimaschrank bei $T = 22$ °C und den höheren relativen Luftfeuchten über 48 h klimatisiert und gewogen.
- Von den verschiedenen CTS-Typen wurden je zwei Proben geprüft.

2) Prüfung der Feuchteaufnahme chitosanbehandelter Garne

- Die Kettgarne wurden am QST beschlichtet
- 24h im Normklima klimatisiert
- gewogen
- 12 h bei $T = 105 \text{ °C}$ im Trockenschrank getrocknet
- getrocknete Garne wurden 1 Stunde in den Exsikkator gelegt und danach zurückgewogen

3) Reibkoeffizient am F-meter (ITV)

Die Messung des Reibkoeffizienten erfolgte am F-meter der Firma Rothschild Instrument, Zürich. Dort wird unter definierten Spannungsverhältnissen der Reibwiderstand gegenüber Metall oder Keramik ermittelt. In dieser Arbeit erfolgte die Messung an einem Metallstift.

4) Luftdurchlässigkeit

Die Luftdurchlässigkeit der verschiedenen Gewebe (beschlichtet und unbeschlichtet) wurden nach DIN EN ISO 9237 gemessen.

Luftdurchlässigkeit (LD): $LD = \frac{Q_v}{A}$; wobei Q_v = Durchflussmenge, A =Gewebebefläche

Eine kreisförmige Messprobe wird auf die Messplatte aufgebracht. Bei der Messung wird der Luftstrom bei einer konstanten Druckdifferenz ermittelt.

5) Wärmeleitfähigkeit

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ durch ein Gewebe erfolgt über die Analyse des Wärmeflusses zwischen zwei unterschiedlich temperierten Platten nach DIN 52612. Die Wärmeleitfähigkeit kann aus der Formel

$Q_w = A/d \lambda (T_2 - T_1)$ berechnet werden.

Dabei sind

A: die Fläche, durch die die Wärme hindurchtritt

d: die Distanz, die die Wärme durch das Material zurücklegen muss

T_2 bzw. T_1 : die Temperaturen auf den beiden Seiten, zwischen denen der Wärmefluss stattfindet.

6) Elektrostatische Eigenschaften

Die elektrostatische Aufladung von Textilien wird i.d.R. als unangenehm empfunden. Zur quantitativen Charakterisierung dieser Eigenschaft stehen am ITV mehrere Prüfmethoden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeiten erfolgten Analysen an beschlichteten Garn als auch an Geweben. Die Vergleiche erfolgten an Rohware, an beschlichteter und entschlichteter Ware.

a) ESV-Messung am ITV-ESV-Messgerät

Das elektrostatische Verhalten (ESV) bestimmt bei technischer Anwendung der Gewebe deren Neigung zur elektrischen Aufladung. Diese hat einen Einfluss auf die Hautsensorik und Trageeigenschaften. Das elektrostatische Verhalten wurde nach DIN EN 1149-3 mit Hilfe einer Feldstärkemessung durch ein Mikro-Influenz-Feldmeter erfasst [57]. Die Aufladung des Fadens ergibt sich

- durch die Fadenreibung
- mit Hilfe von Corona-Elektroden.

b) Elektrischer Durchgangswiderstand und Oberflächenwiderstand

Die Widerstandsmessungen erfolgten nach DIN EN 1149-1:

Der Oberflächenwiderstand des Stromflusses wird zwischen zwei auf der Oberfläche des Prüflings angebrachten Elektroden ermittelt. Der Widerstand gegen den Stromfluss durch den Prüfling hindurch wird mit zwei gegenüber liegenden Elektroden ermittelt und als Durchgangswiderstand bezeichnet.

c) Triboelektrisches Verhalten (ITV-TEV-Methode)

Die reibungsinduzierte elektrostatische Aufladung wird mit Hilfe einer gebrauchsnahen, anwendungsbezogenen Prüfung nach ITV-TEV-Methode ermittelt: Die streifenförmige, unter Last hängende Meßprobe wird unter definierten Bedingungen an einem Polyethylenstab-Paar einmal gerieben, wobei sie sich auflädt. Das daraus resultierende Aufladungsniveau und die Entladungsgeschwindigkeit der Probe werden mit Hilfe eines Influenz-Feldmeters gemessen.

Das ESV kann richtungs- und seitenabhängig sein. Deshalb erfolgt die Prüfung bei Bedarf getrennt für Längs(Kett)- und Quer(Schuss)-Richtung sowie für "Oberseite" und "Unterseite".

Als Kenngrößen werden verwendet:

- die Aufladung E_0 in kV/m zum Abschluss des Reibvorgangs (Zeit $t_e = 0$ s),
- die Restladung E_{10} in kV/m zur Zeit $t_e = 10$ s,
- die Restladung E_{30} in kV/m zur Zeit $t_e = 30$ s,
- die Zeit $t(0,1 E_0)$ in s bis zu einer Restladung von 10 % des E_0 -Wertes.

Standard-Versuchsbedingungen:

Abstand Feldmeter-Stirnfläche/Probe:	55 mm
Belastung der Probe:	130 cN
Prüfklima:	23 ± 1 °C / 50 ± 5 % rel. Feuchte
Anzahl Messproben:	3 je Richtung

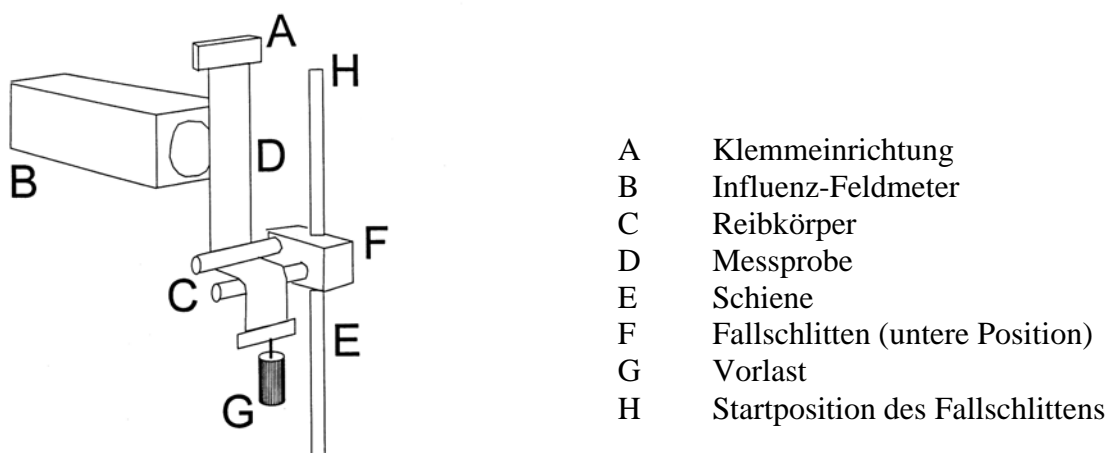


Abb. A14: Schematische Darstellung des ITV-TEV-Verfahrens zur Messung des triboelektrischen Verhaltens einer Stoffprobe

Anhang 9: Modifikation von Chitosan zur Wasserlöslichkeit:

Nr.	Modifikation	Erforderliche Chemikalien	Endprodukt
1	Andocken von Acrylsäure an Chitosan	Acrylsäure + Kalium-Persulfat	Chitosan-Acrylat Verbund
2	Wechselwirkung zwischen Glucomannan und Chitosan	Glucomannan	Glucomannan-CTS
3	Wechselwirkung zwischen Natriumalginat und Chitosan	Natriumalginat	Natriumalginat-CTS
4	Additionsreaktion	Epoxy succinic Säure	N-[(3'-Hydroxy-2',3'-Dicarboxy)ethyl]Chitosan
5	Cynoethylation von CTS	Acrylonitril	Cynoethyl-CTS
6	Bilden eines Chitosan-Heperin Komplexes	Deaminiertes Heperin (fest) 100 unit/mg, Heperin Natrium (flüssig) 5000/ml	CTS-Heperin Komplex
7	Preparation des N-Carboxyethylchitosan- Äthylesters	Et-acrylsauer+EtOH	N-carboxyethyl-Chitosan-Äthylester
8	Carboxylbutylation	Mono chloro butyric-Säure	Carboxylbutyl-Chitosan
9	N-Butylation	Butric anhydride	Butyl-Chitosan
10	Einfache Acetylierung	MeSO ₃ H+CH ₃ COCl	N-O-Acetylchitosan
11	Durch Aufreinigung von Aminen in der C ₂ -Stelle von Chitosan	Aceton, Trialkylamine, HCl	CTS-NH ₂ .
12	statistische Chitosan-Copolymere mit folgenden hydrophilen Gruppen: -NH ₂ , -NH-CO-CH ₃ , -NH-CH ₂ -PO(OH) ₂ , -N=(CH ₂ -PO ₃ H ₂) ₂ , -NH-CH ₂ COOH.	Phosphorsäure, Formaldehyde, Glyoxylsäure,	Unterschiedlich substituiertes Chitosan-Copolymer
13	PEG-Graft- CTS	PEG, Enzyme, HCl, NaOH, CTS	PEG-CTS-Polymerisationsprodukt

Weitere mögliche Chitosanderivatisierung sind: Carboxymethylchitosancarbonsäure, Hydroxymethylchitosan, Hydroxyethylchitosan, Hydroxypropylchitosan, Hydroxymethylpropylchitosan.

Falls Chitosan mit geringer Menge (ca. 2%) zu anderen bereits wasserlöslichen Schlichtemitteln zugegeben wird, kann aufgrund der guten Erfahrungen mit Stärke eine ausreichende Gesamtwasserlöslichkeit erwartet werden. Umweltfreundliche Mischungen ergeben sich mit naturbasierten Schlichtemitteln wie Johannisbrotgummi, Guar-Gummi, Konjac.

13 Lebenslauf

Lebenslauf von Abu Bakr Siddique

- | | |
|-------------------|---|
| 01. 01. 1966 | Abu Bakr Siddique, geboren in Joypurhat, Bangladesch als Sohn von Saber Ali Fakir, Chef-Lehrer und Begründer von Molamgaryhat High School. |
| 1972 – 1975 | Grundschule, Molamgaryhat. |
| 1976 – 1983 | Mittelschule/Abitur, Bogora/Joypurhat |
| 1984 – 1992 | Studium des Maschinenbau an der Technischen Universität (BUET: Bangladesh University of Engineering and Technology), Dhaka, Bangladesch zum Abschluss als Bachelor of Science in Mechanical Engineer (B.Sc.) |
| 1999/4 – 1999/9 | Deutsch-Kollegs am Inter DaF. e.V. des Hader-Institut an der Uni-Leipzig (DSH) |
| 1999/10 – 2001/12 | Studium der Textiltechnik an der Technischen Universität Dresden zum Abschluss als Diplomingenieur/Master of Science in Textile Engineering (M.Sc.) |
| 1992/9 – 1994/4 | Ingenieur in der Textilspinnereiindustrie, SMC Spinnerei, Dhaka. |
| 1994/5 – 1994/10 | Ingenieur in der Textilveredlungsindustrie, SDDIQUE TEXTILE Weberei/Färberei, Dhaka. |
| 1994/11 – 1999/3 | Ingenieur in der Textilspinnereiindustrie, BEXIMCO, Dhaka. |
| 2002/1 – 2005/12 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Textil- und Verfahrenstechnik in Denkendorf, Deutschland. |