**Grundlagenuntersuchungen zur Stofftrennung und
Färbung von faserbildenden Polymeren in verdichtetem
Kohlendioxid**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Gerhard – Mercator – Universität Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Andreas Werner Schmidt

aus

Monheim am Rhein

Referent : Prof. Dr. E. Schollmeyer

Korreferent : Prof. Dr. D. Döpp

Datum der mündlichen Prüfung : 23.10.2002

Berichte aus der Chemie

Andreas Schmidt

**Grundlagenuntersuchungen zur
Stofftrennung und Färbung von faserbildenden
Polymeren in verdichtetem Kohlendioxid**

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schmidt, Andreas:

Grundlagenuntersuchungen zur Stofftrennung und Färbung von
faserbildenden Polymeren in verdichtetem Kohlendioxid/

Andreas Schmidt. Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Duisburg, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-0965-4

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0965-4

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Die vorliegende Arbeit wurde im Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West e.V. in Krefeld unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schollmeyer angefertigt.

Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Schollmeyer für die interessante Themenstellung sowie für die wissenschaftliche Förderung und Anteilnahme an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. Döpp gilt mein Dank für das Interesse an dieser Arbeit und für die Übernahme des Korreferates.

Frau Dr. E. Bach danke ich herzlich für die vielen fördernden Diskussionsbeiträge, für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung und Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. J. Föhles vom Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e.V. gilt mein Dank für die Aminosäureanalysen.

Herrn Dr. J. Schwerdtfeger von Büsing & Fasch Reinigungssysteme GmbH & Co. KG (ehemals Büsing & Fasch GmbH & Co. KG) danke ich für die Bereitstellung der Tenside und Tensidmischungen.

Der Firma BINDER Kletten-Haftverschluß-Systeme GmbH danke ich für das zur Verfügung-stellen einiger ihrer im Forschungsstadium befindlichen reaktiven Dispersionsfarbstoffe.

Den Herren Priv.-Doz. Dr. R. Zimehl, Priv.-Doz. Dr. D. Knittel, Dr. E. Cleve und Dr. H.-J. Buschmann danke ich für viele interessante Diskussionsbeiträge.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West e.V. danke ich für die freundliche und offene Aufnahme sowie für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft während der Anfertigung dieser Arbeit.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für die Unterstützung während des Studiums.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin für die Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole in alphabetischer Reihenfolge

δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
Abb.	Abbildung
aromat.	aromatisch(e)
C.I.	Colour Index
cm^{-1}	Wellenzahl
CPI	Cleaning Performance Index
Deform.	Deformationsschwingungen
DIN	Deutsche Industrienorm
ECE	normiertes Echtheitsgewebe
EO	Ethylenoxid-Einheit(en)
F_{max}	Höchstzugkraft
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
h	Stunde
$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$	protonische Kernmagnetresonanzspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
m	Multipllett
min	Minuten
PER	Perchlorethylen
PTB	1-tert.-Butyloxy-2-propanol
REM-Aufnahmen	rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen
s	Sekunden, Singulett
SNV	Schweizer Normen-Vereinigung
TMS	Tetramethylsilan
UV-VIS-Spektroskopie	Ultraviolett-Visible-Spektroskopie
Valenz	Valenzschwingungen
vinyl.	vinylisch(e)
Vol.-%	Volumenprozent

INHALTSVERZEICHNIS

1.	KURZÜBERBLICK	5
2.	EINLEITUNG	7
2.1.	Zielsetzung	9
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	11
3.1.	Materialien und Chemikalien	11
3.1.1.	Materialien für die Untersuchungen zur Stofftrennung in Kohlendioxid	11
3.1.2.	Chemikalien und Materialien für das Färben in Kohlendioxid	13
3.1.3.	Materialien für die Untersuchungen zur Faserschädigung in Kohlendioxid	15
3.2.	Verwendete Meßgeräte	16
3.3.	Verwendete Anlagen	18
3.3.1.	Linitest+	18
3.3.2.	Konstruktion des Laborwaschautoklaven	19
3.3.3.	Rührautoklav mit einem Volumen von 400 ml	20
3.3.4.	Färbeautoklav mit einem Volumen von 1700 ml	20
3.4.	Durchführung der Experimente zur Stofftrennung in Kohlendioxid	22
3.4.1.	Reinigen von textilen Materialien in flüssigem Kohlendioxid	22
3.4.1.1.	<i>Qualitative Löslichkeitsuntersuchungen von Tensiden in Kohlendioxid</i>	22
3.4.1.2.	<i>Reinigungsversuche im Linitest+</i>	22
3.4.1.3.	<i>Reinigungsversuche im Waschautoklaven</i>	23
3.4.1.4.	<i>Auswertung des Reinigungseffektes</i>	23
3.4.2.	Desinfizieren von mit E. Coli kontaminiertem Baumwollgewebe in flüssigem Kohlendioxid	24
3.4.2.1.	<i>Experimentelle Durchführung der Desinfektion in Wasser</i>	24
3.4.2.2.	<i>Experimentelle Durchführung der Desinfektion in flüssigem Kohlendioxid</i>	24
3.4.2.3.	<i>Analyse des desinfizierenden Effektes</i>	25
3.5.	Durchführung der Experimente zum Färben von faserbildenden Polymeren in überkritischem Kohlendioxid	26
3.5.1.	Modifizierung von Baumwolle mit dem Reaktivanker 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin	26
3.5.1.1.	<i>Modifizierung von Baumwolle in Aceton als Lösungsmittel</i>	26
3.5.1.2.	<i>Modifizierung von Baumwolle in Wasser als Lösungsmittel</i>	26
3.5.1.3.	<i>Analyse der mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin modifizierten Baumwolle</i>	27

3.5.2.	Färben der mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin modifizierten Baumwolle in überkritischem Kohlendioxid	27
3.5.3.	Synthesen der Farbstoffe zum Färben von Naturfasern in überkritischem Kohlendioxid	27
3.5.3.1.	<i>Modifizierung von C.I. Disperse Yellow 23 mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin</i>	27
3.5.3.2.	<i>Modifizierung von C.I. Disperse Yellow 23 mit 2-Bromacrylsäure</i>	28
3.5.3.3.	<i>Darstellung von C.I. Disperse Yellow 23 mit Vinylsulfon als Reaktivanker</i>	28
3.5.4.	Färben mit reaktiven Dispersionsfarbstoffen in überkritischem Kohlendioxid ohne Zirkulation	29
3.5.5.	Färben mit reaktiven Dispersionsfarbstoffen in überkritischem Kohlendioxid mit Zirkulation	29
3.6.	Untersuchungen zur Faserschädigung in überkritischem Kohlendioxid	30
3.6.1.	Behandlung der textilen Materialien in überkritischem Kohlendioxid	30
3.6.2.	Chemische Untersuchungen zur Faserschädigung	30
3.6.3.	Untersuchungen zum Schrumpfverhalten der Gewebe	31
3.6.4.	Analyse der Zusammensetzung der Aminosäuren	31
4.	<u>UNTERSUCHUNGEN ZUR STOFFTRENUNG IN FLÜSSIGEM KOHLENDIOXID</u>	33
4.1.	<u>CHEMISCH-REINIGEN IN FLÜSSIGEM KOHLENDIOXID</u>	33
4.1.1.	Stand der Forschung und Zielsetzung	33
4.1.2.	Reinigungsuntersuchungen in reinem Kohlendioxid	35
4.1.2.1.	<i>Reinigungsversuche im Laborwaschautoklaven</i>	35
4.1.2.2.	<i>Einfluß der Menge Kohlendioxid auf den Waschprozeß</i>	37
4.1.2.3.	<i>Einfluß der Mechanik auf den Waschprozeß</i>	38
4.1.3.	Vergleich konventioneller Lösemittel	39
4.1.4.	Einsatz von Kosolventien für das Chemisch-Reinigen in Kohlendioxid	41
4.1.5.	Einsatz von Tensiden für das Chemisch-Reinigen in Kohlendioxid	42
4.1.5.1.	<i>Löslichkeitsmessungen von Tensiden in flüssigem Kohlendioxid</i>	42
4.1.5.2.	<i>Reinigungsexperimente mit Tensidmischungen</i>	46
4.1.6.	Reinigungsuntersuchungen mit Exxate 700	49
4.1.7.	Untersuchungen mit Tensiden, die mit Kohlendioxid wechselwirken	51
4.1.8.	Zusammenfassung	53
4.2.	<u>DESINFIZIEREN IN FLÜSSIGEM KOHLENDIOXID</u>	55
4.2.1.	Stand der Forschung und Zielsetzung	55

4.2.2.	Ergebnisse der Desinfektionsexperimente in Wasser	56
4.2.2.1.	<i>Mit Wasser / Peressigsäure</i>	56
4.2.2.2.	<i>Mit 2-Propanol</i>	57
4.2.2.3.	<i>Mit Desinfektionsmittel</i>	57
4.2.3.	Ergebnisse der Desinfektionsexperimente in flüssigem Kohlendioxid	59
4.2.3.1.	<i>Mit Kohlendioxid / Wasser</i>	59
4.2.3.2.	<i>Mit 2-Propanol</i>	60
4.2.3.3.	<i>Mit Desinfektionsmittel</i>	61
4.2.4.	Zusammenfassung	62
5.	<u>FÄRZEN VON FASERBILDENDEN POLYMEREN IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID</u>	63
5.1.	<u>FÄRZEN VON BAUMWOLLE, MODIFIZIERT MIT 2,4,6-TRICHLOR-1,3,5-TRIAZIN IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID</u>	63
5.1.1.	Stand der Forschung und Zielsetzung	63
5.1.2.	Modifikation von Baumwolle mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin	68
5.1.2.1.	<i>Einfluß der Tensidkonzentration auf die Gewichtszunahme der Baumwolle</i>	68
5.1.2.2.	<i>Einfluß der eingesetzten Menge 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin auf die Gewichtszunahme der Baumwollproben</i>	69
5.1.2.3.	<i>Kontrolle der Modifizierung von Baumwolle mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin</i>	71
5.1.3.	Färben von Baumwolle, modifiziert mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin	72
5.1.3.1.	<i>Färben von Baumwolle, modifiziert in Aceton</i>	74
5.1.3.2.	<i>Färben von Baumwolle, modifiziert in Wasser</i>	75
5.1.3.3.	<i>Färben von Polyester</i>	77
5.1.3.4.	<i>Weitere Färbeergebnisse von modifizierter Baumwolle</i>	78
5.1.4.	Zusammenfassung	80
5.2.	<u>FÄRZEN VON NATURFASERN IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID MIT REAKTIVEN DISPERSIONSFARBSTOFFEN</u>	83
5.2.1.	Stand der Forschung und Zielsetzung	83
5.2.2.	Charakterisierung der reaktiven Dispersionsfarbstoffe	85
5.2.3.	Färben in überkritischem Kohlendioxid	87
5.2.3.1.	<i>Färbeergebnisse mit C.I. Disperse Yellow 23, modifiziert mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Farbstoff 1)</i>	87
5.2.3.2.	<i>Färbeergebnisse mit C.I. Disperse Yellow 23, verestert mit 2-Bromacrylsäure (Farbstoff 2)</i>	90
5.2.3.3.	<i>Färbeergebnisse mit C.I. Disperse Yellow 23 mit Vinylsulfon (Farbstoff 3)</i>	99

5.2.4.	Färbungen mit reaktiven Dispersionsfarbstoffen auf Vinylsulfonbasis	106
5.2.4.1.	<i>Färbeergebnisse mit Farbstoff 4</i>	107
5.2.4.2.	<i>Färbeergebnisse mit Farbstoff 5</i>	110
5.2.4.3.	<i>Färbeergebnisse mit Farbstoff 6</i>	113
5.2.5.	Zusammenfassung	114
6.	UNTERSUCHUNGEN ZUR FASERSCHÄDIGUNG IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID	115
6.1.	Stand der Forschung und Zielsetzung	115
6.2.	Schädigung von Synthefasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	117
6.2.1.	Chemische Untersuchung von Synthefasern	117
6.2.2.	Thermo-mechanisches Verhalten von Synthefasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	117
6.2.2.1.	<i>Schrumpfverhalten von Synthefasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid</i>	117
6.2.2.2.	<i>Kraft-Dehnungsmessungen von Synthefasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid</i>	119
6.3.	Schädigung von zellulosischen Fasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	123
6.3.1.	Chemische Untersuchungen von Zellulosefasern	123
6.3.2.	Thermo-mechanisches Verhalten von Zellulosefasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	123
6.4.	Schädigung von Proteinfasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	128
6.4.1.	Chemische Untersuchungen von Proteinfasern	128
6.4.2.	Thermo-mechanisches Verhalten von Proteinfasern nach einer Behandlung in überkritischem Kohlendioxid	129
6.5.	Zusammenfassung	134
7.	ZUSAMMENFASSUNG	137
8.	LITERATUR	140
9.	LEBENS LAUF	151