

Eine kritische Analyse der Chlor/Hercosett-Filzfreiausrüstung als Grundlage für ein alternatives chlorfreies Verfahren

Der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
vorgelegte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Jochen Salber
aus Bardenberg, jetzt Würselen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hartwig Höcker
Universitätsprofessor Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. Helmut Zahn
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2001

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Berichte aus der Chemie

Jochen Salber

**Eine kritische Analyse der
Chlor/Hercosett-Filzfreiausrüstung
als Grundlage für ein alternatives
chlorfreies Verfahren**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Salber, Jochen:

Eine kritische Analyse der Chlor/Hercosett-Filzfreiausrüstung
als Grundlage für ein alternatives chlorfreies Verfahren /

Jochen Salber. Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2001

ISBN 3-8322-0951-4

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 3-8322-0951-4

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 auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. H. Höcker am Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen in der Zeit von Januar 1996 bis Oktober 2001 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hartwig Höcker für die interessante Aufgabenstellung sowie die wissenschaftliche und persönliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Helmut Zahn danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Die drei Lebensalter des Menschen

da da

bla bla

ga ga

Walter Vogt

Allen Lebewesen, von denen ich etwas gelernt habe

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung und Problemstellung

1	Einleitung	1
1.1	Die Wollfaser	4
1.1.1	Die Wollfaser als Differenzierungsgebilde der Schafshaut.....	4
1.1.2	Der morphologische und chemische Aufbau der Wollfaser.....	7
1.1.2.1	Der Cortex	7
1.1.2.2	Der Zellmembrankomplex.....	10
1.1.2.3	Lipide des Zellmembrankomplexes	12
1.1.2.4	Aufbau der Cuticula.....	14
1.2	Die Filzeigenschaften der Wolle	16
1.3	Die Antifilzausrüstung.....	17
2	Problemstellung	24

B Ergebnisse und Diskussion

1	Analytische Betrachtung der Chlor/Hercosett-Filzfreiausrüstung	29
1.1	Topographische, morphologische, chemische und physikalische Veränderungen an industriell ausgerüsteten Wollfasern nach jedem degradativen Prozessschritt.....	30
1.1.1	Chlorbehandlung.....	30
1.1.1.1	Untersuchung von Topographieänderungen mittels der Raster- elektronen- und der Rasterkraftmikroskopie chlorbehandelter Wollfasern.....	46
1.1.1.2	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung industriell mit Chlor behandelte Wolle	67
1.1.1.3	Elektrokinetische Untersuchungen an unbehandelte und chlorbehandelte Wolle	153
1.1.2	Neutralisation und Sulfitbehandlung chlorbehandelte Proben aus Prozess A und B.....	163

1.1.2.1	Untersuchung von Topographieänderungen mittels REM und RKM chlor- und sulfitbehandelter Wollfasern	165
1.1.2.2	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung industriell sulfitbehandelter Wolle mittels verschiedener spektroskopischer und nasschemischer Verfahren	168
1.1.2.3	Elektrokinetische Untersuchungen an unbehandelter, chlor- und sulfitbehandelter Wolle	183
1.2	Untersuchungen zu den Ursachen des Materialverlustes chlorbehandelter Wollfasern	187
1.3	Applikation von Hercosett-Harzen und deren Wechselwirkung mit der Wollfaser	194
2	Mechanistische Untersuchungen zur Chlorbehandlung von Proteinmaterial	205
2.1	Reaktionen von Humaninsulin mit wässrigen, sauren Chlorlösungen bei pH 1.5-2.0	209
2.1.1	Reaktionsverfolgung mittels RP-HPLC	209
2.1.2	Untersuchung eines stark hydrophoben Niederschlages nach Reduktion mit Ascorbinsäure	215
2.2	Reaktionen N-terminal geschützter Threonin- und Serin-Derivate mit wässrigen, sauren Chlorlösungen bei pH 1.5-2.0	228
3	Ursachen der Bildung chlororganischer Verbindungen bei der Chlor/Hercosett-Filzfreiausrüstung und alternativer, chlorfreier Verfahren	232
C	Experimenteller Teil	
1	Chemikalien, Polymere und Materialien	243
2	Mikroskopische Methoden	245
2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	245
2.2	Rasterkraftmikroskopie (RKM)	245

2.3	Fluoreszenzmikroskopie	246
2.4	Bildanalytische Lichtmikroskopie	246
3	Spektroskopische Verfahren	246
3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	246
3.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	247
3.3	Konfokale Laser Raman Mikrospektroskopie	248
3.4	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	249
4	Massenspektrometrie	249
4.1	Matrix-unterstützte-Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit- Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS, <i>Matrix-Assisted-Laser- Desorption/Ionization-Time-of-Flight Mass-Spectrometry</i>).....	249
4.2	Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC – MS)	251
5	Chromatographische Verfahren	252
5.1	Dünnschichtchromatographie	252
5.2	RP-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC)	253
5.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	254
6	Aminosäureanalyse	255
7	Ultrafiltration	255
8	Elektrochemische Methoden	256
8.1	Elektrokinetische Messungen	256
8.2	Partikelladungsdetektion	256
8.3	Polarographie	257
9	Protein- und peptidchemische Methoden	259
9.1	Synthese von N,N'-Bisacetyl-L-cystin-bismethylamid	259
9.2	Peptidsynthese an fester Phase	259

9.3	Enzymatischer Abbau carboxyterminaler Aminosäuren mit Carboxypeptidase A (CPA).....	259
D	Anhang	260
E	Literatur	275

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

18-MEA	18-Methyleicosansäure
Abb.	Abbildung
a st	antimetrische Streckschwingung
a.u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten)
ACM	N,N'-Bisacetyl-L-cystin-bismethylamid
AFM	Atomic Force Microscopy
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
aq	aqua
ASA	Aminosäureanalyse
ATR	Attenuated Total Reflectance (abgeschwächte Totalreflexion)
BCM	N,N'-Bis(benzyloxycarbonyl)-L-cystin-bismethylamid
C.S.I.R.O.	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CCE	Cuticle Cell Envelope
CPA	Carboxypeptidase A
DCCA	Dichlorisocyanursäure
DCM	Dichlormethan
DFE	Directional Frictional Effect (richtungsabhängiger Reibungseffekt)
Gl.	Gleichung
FAST	Fragment Ion Analysis and Structural Time-of-Flight
FMOG	9-Fluorenylmethoxycarbonyl
FWHM	Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite)
GC	Gaschromatographie
Ge	Germanium (-Kristall)
GPC	Gelpermeationschromatographie
GT	Gefriertrocknung
HGT	glycin- und tyrosinreiche Proteine
HM	Hilfsmittelgehalt
HT	Hitzetrocknung
IEP	isoelektrischer Punkt
IF	(Keratin-)Intermediärfilament
IFAP	Intermediärfilament assoziierte Proteine
IR	Infrarot
IRE	Interne Reflexionselemente
IRS	Internal Reflectance Spectroscopy
IWS	International Wool Secretariate
IWTO	International Wool Textile Organization

KAP	Keratinassoziierte Proteine
KIF	Keratin-Intermediärfilament
KLRM	Konfokale Laser-Raman-Mikrospektroskopie
KRS-5	Mischkristall Thalliumiodid/bromid
LC	Flüssigkeitschromatographie
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
MALDI-TOF	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization-Time-of-Flight (Matrix-unterstützte-Laser-Desorptions-Ionisations-Flugzeit)
min	Minute
MIR	Multiple Interne Reflexionstechnik
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-tert.-butylether
MW	Mittelwert
NA	Numerische Apertur
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanzspektroskopie)
PAE	Polyamidepichlorhydrin-Harz
PCD	Particle Charge Detector (Partikelladungsdetektor)
Poly-Dadmac	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PPT	Precision Processes Textiles
PSD	Post Source Decay
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RKM	Rasterkraftmikroskopie
RP-HPLC	„reversed phase“- Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
s st	Symmetrische Streckschwingung
SD	Standardabweichung
Tab.	Tabelle
TDM	4,4'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan
TEAP	Triethylammoniumphosphat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thioglykolsäure
TM	Trockenmasse
VD	Vertical Distance (vertikaler Abstand)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
ZMK	Zellmembrankomplex

Symbole

v	Valenzschwingung
ν_0	Erregerfrequenz
ϵ_{H_2}	Standardelektrodenpotential für Wasserstoff
ν_s	Schwingungsfrequenz
ΔZ	Tiefenauflösung
c_0	Anfangskonzentration
d_p	depth of penetration (Informationstiefe)
E_{kin}	kinetische Energie
$h\nu_0$	Erregungsenergie, Rayleigh-Strahlung
$h\nu_R^-$	„Stokessche“ Raman-Streuung
$h\nu_R^+$	„Anti-Stokessche“ Raman Streuung
$h\nu_s$	Schwingungsenergie
I	Intensität
K_c	konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante
δ	laterale Auflösung; Deformationsschwingung (IR- bzw. Raman-Spektroskopie)
Nd	Neodym
n_x	Brechungsindex
rH	Wasserstoff-Redoxexponent
S_0	Energetischer Grundzustand
S_1	Erster angeregter Zustand
λ	Wellenlänge
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
z	Defokussierung

Zusammenfassung

Die ständige Nachfrage nach pflegeleichten und maschinenwaschbaren Textilien aus Wolle und wollreichen Fasermischungen für den Damen- und Herren-Bekleidungssektor führte in den letzten Jahren zu einer steigenden Produktion an maschinenwaschbarer Wolle. Derzeit werden etwa 75 % aller Filzfreiausrüstungen auf der Stufe des Kammzugs nach dem kontinuierlichen Chlor/Hercosett-Verfahren durchgeführt. Trotz der jahrelangen praktischen Anwendung dieses Filzfreiverfahrens treten während der Ausrüstung immer wieder Probleme auf. Zu diesen Problemen gehören Vergilbung, unerwünscht hohe Materialverluste, Inhomogenitäten der degradativen Vorbehandlung, daraus resultierend inhomogene Harzfilme und das Verkleben von filzfrei ausgerüsteten Kammzügen während der Färbung. Ein weiterer erheblicher Nachteil resultiert aus der Bildung großer Mengen an adsorbierbaren organischen Chlorverbindungen (AOX), die im Verlaufe der Ausrüstung vom Faserverbund abgelöst werden und ins Prozessabwasser gelangen. Aufgrund der vom Gesetzgeber erlassenen Richtlinien hinsichtlich der AOX-Belastung von Abwässern ist die Filzfreiausrüstung von Wolle mit wässrigen Chlorklösungen mittelfristig zu ersetzen.

Obwohl das Chlor/Hercosett-Verfahren bereits vor etwa 40 Jahren entwickelt wurde, sind die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen und die für den Filzfreieffekt verantwortlichen Fasermodifizierungen nur unzureichend bekannt. Dies ist umso bedauerlicher, da die Entwicklung chlorfreier Ausrüstungsalternativen eine genaue Kenntnis der bei der sauren Chlorbehandlung und der anschließenden alkalischen Sulfitbehandlung ablaufenden Reaktionen voraussetzt. Vor diesem Hintergrund ist zu verstehen, dass alle bisher entwickelten, nasschemischen Verfahrensalternativen hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit und bezüglich des erreichten Filzfreieffektes keine ernstzunehmenden Alternativen zur Chlor/Hercosett-Ausrüstung darstellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war einerseits die Ursachenklärung der geschilderten Nachteile des Chlor/Hercosett-Verfahrens und andererseits die Aufklärung der bestehenden mechanistischen Lücken zur Wirkungsweise der beiden degradativen Behandlungsschritte - Chlor- und Sulfitbehandlung - während des Chlor/Hercosett-Filzfreiverfahrens.

Die topographischen, chemischen und physikalischen Veränderungen der Wollfaser, die während einer Chlorbehandlung erfolgen, sind erheblich abhängig von der Zusammensetzung der wässrigen Chlorklösung. Bisher wird in der Praxis mit dem Parameter „Aktivchlor“ gearbeitet, der allerdings nichts über das Konzentrationsverhältnis von molekularem Chlor zu undissoziierter hypochloriger Säure beim jeweils vorliegenden pH-Wert aussagt; zwei Verbindungen, die infolge ihrer differenzierten physikalischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlich reagieren. Auf der Basis älterer Arbeiten wird unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine Gleichung formuliert, die eine bessere Näherung der tatsächlichen Zusammensetzung einer wässrigen Chlorklösung bei gegebenem pH-Wert wiedergibt. Die daraus resultierenden $c(\text{Cl}_2)/\text{pH}$ - und $c(\text{HOCl})/\text{pH}$ -Kurven sind charakteristisch für die Reaktantenverhältnisse in den Chlorbehandlungsbädern der beiden untersuchten Prozesse A und B. In Praxisversuchen werden außerdem verfahrenstechnische Unterschiede zwischen den Chlorbehandlungen A und B festgestellt, die ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Chlorbehandlung haben.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden unbehandelte und chlorbehandelte Wollfasern der Prozesse A und B untersucht. Dabei zeigten die unbehandelten und chlorbehandelten Wollfasern des Prozesses A eine erhebliche Oberflächenkontamination. Hierbei handelt es sich um Fettsäureethoxylate, die bei der Kammzugherstellung als Präparationsmittel eingesetzt werden. Die eindeutige Identifizierung gelang aus Extraktionsrückständen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Derartig starke Verunreinigungen konnten auf Wollfasern des Prozesses B mittels REM nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich der REM-Abbildungen chlorbehandelter Wollfasern beider Prozesse zeigte, dass die Oberfläche der kontaminierten Fasern stärker und ungleichmäßiger erodiert aussah. Eine wesentlich ungleichmäßigere Schuppenkantendegradation wurde außerdem durch Sektionsanalyse mittels Rasterkraftmikroskopie (RKM) bei den chlorbehandelten Wollfasern des Prozesses A nachgewiesen. Ebenso fiel der Materialabtrag infolge Chlorbehandlung an den Schuppenkanten der kontaminierten Wollfasern nicht signifikant aus. Die Verringerung der Schuppenkantenhöhe an Wollfasern des Prozesses B verlief dagegen sehr gleichmäßig und signifikant.

Weitere RKM-Untersuchungen an im Labor chlorbehandelten Wollen zeigten im Vergleich mit den chlorbehandelten Wollfasern des Prozesses A, dass die dort infolge der Oberflächenkontaminationen gewählten Behandlungsbedingungen wesentlich stärker gewesen sein müssen als vom Ausrüster angegeben wurde. Aufgrund des relativ großen Messaufwandes wurde die RKM bisher nur zur qualitativen und quantitativen Untersuchung einzelner exemplarisch ausgesuchter Fasern genutzt. Durch die Vermessung der Schuppenkantenhöhe einer größeren Proben-gesamtheit konnten hier Behandlungsunterschiede an chlorbehandelten Wollfasern zweier verfahrenstechnisch unterschiedlich geführter Prozesse aufgeklärt werden. Derartige Inhomogenitäten werden von den Ausrüstern bislang bestritten, bestenfalls wird darauf verwiesen, dass diese während der weiteren Verfahrensschritte wieder ausgeglichen werden.

Durch den Einsatz der oberflächensensitiven Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wurde gezeigt, dass sich derartig massive Verunreinigungen der Substratoberfläche nach erfolgter Chlorbehandlung ebenfalls auf die Elementzusammensetzung der Wollfaseroberfläche auswirken. Auch hier zeigte sich, dass Einzelmessungen, wie bisher üblich, Unterschiede hinsichtlich der Ausrüstungs-homogenität nicht herausstellen. Zusätzlich zu den Übersichtsspektren wurden hochaufgelöste Elementspektren aufgenommen. In den chlorbehandelten Wollfasern beider Prozesse wurde erwartungsgemäß oxidiertes Schwefel bestimmt. In beiden Fällen handelte es sich dabei um Cystinoxide und Cysteinsäure. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Oxidationsreaktionen des Schwefels während der Chlorbehandlung in Prozess A zumindest in den ersten 10 nm der Wollfaser-oberfläche intensiver verlaufen sind als in Prozess B.

Aus den IR-ATR-Spektren der chlorbehandelten Proben beider Prozesse ging hervor, dass die Oxidation des Wollcystins auch in tieferen Schichten stattfindet. Diesbezüglich kann im Falle der Chlorbehandlung keineswegs von einer oberflächensensitiven Reaktion gesprochen werden. Im Gegensatz zu vielen Literaturdarstellungen ist eine eindeutige Differenzierung zwischen Cystinmonoxid und Cysteinsäure in Wolle anhand der Spektren nullter Ordnung nicht möglich. Weiterhin wurde deutlich, dass Cystindioxide in den tieferen Schichten keine Bedeu-

tung haben. Aus den IR-Spektren ging ebenfalls hervor, dass die Intensitäten der Banden bei 2930 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} , die für die aliphatischen Ketten der Lipide charakteristisch sind, infolge der Chlorbehandlung stark abnehmen. Eine halbquantitative Spektrenauswertung machte deutlich, dass die Cysteinsäure-Bildung im Oberflächenbereich 0 bis $0.65\text{ }\mu\text{m}$ in den Wollproben A und B etwa gleich groß ausfällt.

Als infrarotkomplementäre Methode wurde die konfokale Laser-Raman-Mikrospektroskopie als Kopplung zwischen Mikroskopie und Spektroskopie erstmalig zur Untersuchung chlorbehandelter Wollfasern eingesetzt. Vorteile dieser Methode sind eine erhöhte Bandenauflösung, eine gleichzeitige Erfassung von Cystinbrücken und deren Oxidationsendprodukt Cysteinsäure sowie eine variable laterale und konfokale Auflösung. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden nicht nur qualitative Unterschiede zwischen unbehandelten und chlorbehandelten Wollfasern der Prozesse A und B aufgezeigt, sondern in Kombination mit etablierten nassanalytischen Verfahren wie Aminosäureanalyse und Polarographie ebenfalls quantitative Aussagen mit relativ hohen Korrelationskoeffizienten erzielt. Es wurde der Nachweis erbracht, dass mittels Raman-Spektroskopie auf der Basis von Kalibrationskurven schnelle und quantitative Cystindisulfid- und Cysteinsäure-Bestimmungen durchgeführt werden können. So wurde festgestellt, dass die Chlorbehandlung am Zwickel-Foulard nicht nur zu einer stärkeren Abnahme an Cystindisulfid und einer Zunahme des Cysteinsäuregehaltes, sondern insbesondere zu einer wesentlich gleichmäßigeren oxidativen Vorbehandlung führt.

Neben der Abnahme der Anzahl an Cystinbrücken in der Wollcuticula spielt die Bildung von oxidierenden Gruppen während der Chlorbehandlung in unterschiedlichen morphologischen Schichten der Wollfaser eine bedeutende Rolle. Durch die Entwicklung einer polarographischen Methode zur selektiven Quantifizierung von N-Chloraminen und N-Chloramiden in Lösung und in Feststoffen konnte festgestellt werden, dass es sich bei den mittels Iodometrie ermittelten Oxidationsgruppengehalten im wesentlichen um (N-Cl)-Verbindungen handelt. In chlorbehandelter Wolle des Prozesses A wurden signifikant größere (N-Cl)-Mengen gefunden als in entsprechenden Wollfasern des Prozesses B. Die Bildung von Cysteinsäure und Cystinoxiden spielt mengenmäßig verglichen damit eine eher untergeordnete Rolle.

Die Untersuchungen zeigten, dass ein Zusammenhang zwischen der verfahrenstechnischen Durchführung der Chlorbehandlung und der chemischen Zusammensetzung der Chlorbäder einerseits und der Menge an gebildeten N-Chlor-Verbindungen andererseits besteht.

Während der Chlorbehandlung von Wolle entstehen mehr oder weniger große Mengen an Cystinoxiden, die bislang als hydrolyselabile Vorstufen der Sulfen-, Sulfin- und Sulfonsäuren angesehen wurden. Dabei gibt es bisher lediglich Hinweise auf die Existenz von Cystinmonoxiden und unsymmetrischen Cystindioxiden. Eine Kombination aus Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) und IR-KBr-Spektroskopie ermöglicht die lückenlose Aufklärung der Produkte, die aus einer Oxidation eines Modellcystins mit Perameisensäure hervorgehen. Aus dem chromatographischen Verhalten und den IR-Banden wurde auf die Existenz eines symmetrischen Cystindioxids geschlossen. Die Bildung symmetrischer Cystindioxide infolge einer sauren Chlorbehandlung wurde ebenfalls an einem Modellprotein nachgewiesen. Diese Oxidationsprodukte konnten jedoch aufgrund der Komplexität der erhaltenen IR- oder Raman- Spektren an Wolle nicht detektiert werden.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse müssen die bisher formulierten Mechanismen der Reaktionen von Cystindisulfiden mit wässrigen, sauren Chlorklösungen kritisch überprüft werden. Außerdem resultieren hieraus erhebliche Konsequenzen für den Reaktionsablauf nachfolgender reduktiver Behandlungen.

Aminosäureanalysen an unbehandelten und chlorbehandelten Wollfasern beider Prozesse belegten, dass es in Abhängigkeit von den Behandlungsbedingungen zu deutlichen Unterschieden in der Aminosäurezusammensetzung der Wollen vor und nach saurer Chlorbehandlung kommt. Diese Unterschiede betreffen weniger die Cysteinsäure als vielmehr die Aminosäuren Threonin, Serin und Tyrosin. Dabei wiesen die chlorbehandelten Wollfasern des Prozesses A eine starke Abnahme an Threonin und Serin auf. Außerdem wurden in diesen Proben keine Chlortyrosine gefunden. In den entsprechenden Wollfasern des Prozesses B traten weniger die Abnahmen an Threonin und Serin in den Vordergrund als vielmehr ein sehr starker Verlust an Tyrosin. Dabei korrelierte die Tyrosin-Abnahme keineswegs mit der Bildung an Chlortyrosinen. Bei der Schwefelbilanzierung chlorbehandelter Wollen trat

das Problem eines Schwefelverlustes auf. Durch die Untersuchung von Extrakten industriell und im Labor chlorbehandelter (pH-Einstellung u.a. mit Salzsäure) Wollen mittels Raman-Spektroskopie wurde anorganisches Sulfat nachgewiesen.

Die elektrokinetischen Messungen führten für unbehandelte und chlorbehandelte Wollproben beider Prozesse zu ähnlichen ζ /pH-Kurven. Nur eine quantitative Ladungsanalyse mit Hilfe eines Partikelladungsdetektors (PCD) führte zu stark abweichenden Ergebnissen zwischen den Proben A und B. Die Unterschiede in den negativen Oberflächenladungen der unbehandelten und chlorbehandelten Wollfasern beider Prozesse verdeutlichen den Einfluss der Oberflächenkontaminationen der unbehandelten Wollproben aus A für die Generierung von negativen Ladungsträgern auf der Faseroberfläche.

Die Bedeutung der Verfahrensführung (Siebtrommel oder Zwickel-Foulard) während der Chlorbehandlung, die chemische Zusammensetzung des Behandlungsbades ($c(\text{Cl}_2)$ /pH- und $c(\text{HOCl})$ /pH-Kurven) und die Beschaffenheit der unbehandelten Wolle (Oberflächenkontamination, Restfettgehalt) haben einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Chlorbehandlung und die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Änderungen. Die dabei generierten (N-Cl)-Verbindungen haben ihrerseits große Auswirkungen auf den Verlauf der anschließenden alkalischen Behandlung, die bislang völlig außer Acht gelassen wurden. N-Chlorierte Peptidbindungen der Wollproteine in oberflächennahen Schichten werden dabei alkalisch hydrolysiert. Diejenigen in tieferen morphologischen Schichten werden gar nicht oder nur teilweise erfasst unabhängig von der Höhe der Sulfitkonzentration. Hierin liegt die Ursache für Kammzugverklebungen, die während des Färbevorganges von filzfrei-ausgerüsteten Wollfasern (Chlor/Hercosett) in heißen, alkalischen Behandlungsflotten entstehen. Die von chlorbehandelter Wolle aufgenommene Sulfitmenge ist nicht ausschließlich abhängig von der Menge an erzeugten (N-Cl)-Verbindungen wie polarographische Untersuchungen zeigten. Fälschlicherweise wird die Sulfitbehandlung von Wolle bei alkalischem pH-Wert nach wie vor als Sulfitolyse bezeichnet, in deren Verlauf es zu einer erhöhten Thiol- und Bunesalz-Bildung kommt. Die Bunesalz-Bildung ab pH 8 ist allerdings verschwindend gering wie mittels IR-ATR-Spektroskopie und Polarographie gezeigt wurde. Außerdem belegen Extraktions-

experimente, dass weniger die Sulfityolyse und die Erhöhung der Ionenkonzentration als vielmehr die pH-Wert-Erhöhung für den Materialverlust verantwortlich ist.

Durch C-terminale, enzymatische Endgruppenanalyse an extrahierten Wollprotein-gemischen chlorbehandelter Wolle des Prozesses B konnte die von Makinson postulierte selektive Peptidbindungsspaltung hinter 3,5-Dichlorotyrosyl-Resten widerlegt werden.

Es wurden Hinweise dafür gefunden, dass die Anbindung des applizierten Polyaminamidepichlorhydrin-Harzes (PAE) nicht nur über ionische Wechselwirkungen mit der Wollfaseroberfläche erfolgt sondern außerdem über die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Carboxylat- und Cysteinylsulfonat-Gruppen der Wolle und den Azetidinium-Gruppen des Hercosett-Harzes. Die Auswirkungen der Oberflächenkontaminationen der Wollfasern des Prozesses A und der daraus resultierenden inhomogen verlaufenden degradativen Vorbehandlungen machen fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an vollständig filzfrei ausgerüsteten Wollfasern deutlich.

Aufgrund des sehr komplexen morphologischen und chemischen Aufbaus der Wollfaser sind signifikante analytische Ergebnisse bezüglich chemischer Änderungen an Wolle selbst nur schwierig oder gar nicht zu erhalten. Daher wurden Chlorbehandlungen an Insulin als Modellprotein durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Auswirkungen der Behandlungen mit wässrigen, sauren Chlorlösungen von mehreren Parametern abhängig sind. Von größter Bedeutung sind die Parameter Verhältnis von Proteinkonzentration zum Konzentrationsverhältnis an molekularem Chlor und hypochloriger Säure sowie die Reaktionstemperatur. Die sehr komplexen Reaktionsgemische wurden teilweise durch aufwändige chromatographische Verfahren aufgetrennt und anschließend mittels MALDI-TOF-MS analysiert oder bei unzureichender Trennungsqualität direkt auf Probenträger zur massenspektrometrischen Analyse präpariert. Ein Vergleich der Massenspektren zeigte, dass einige Sequenzen bzw. Sequenzbereiche der beiden Humaninsulin-Ketten in modifizierter oder nicht modifizierter Form häufiger auftraten als andere. Dabei traten auch Spaltungen des Proteinbackbones hinter sowie vor nicht chlorierten Tyrosyl-Resten auf. Besonders interessant ist die Erkenntnis, dass die vier Tyrosyl-Seitenketten des

Humaninsulins hinsichtlich einer Kernchlorierung völlig unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Wesentlich häufiger trat die Oxidation der Tyrosyl-Seitenkette zum Chinon-System auf. Während der Chlorbehandlung wurde ein Fragment erzeugt, das durch Spaltung zwischen Y^{A19}/C^{A20} in der A-Kette und hinter L^{B15} sowie C^{B19} der B-Kette entsteht. Durch die Einführung der on-target Derivatisierung wurde der Nachweis der Seitenketten-Oxidation des Tyrosins erbracht. Außerdem lieferte eine Fragmentationenanalyse des zugehörigen m/z-Peaks erstmalig einen Beweis für die Bildung von symmetrischen Cystindioxyden während der sauren, wässrigen Chlorbehandlung eines cystinhaltigen Proteins.

Durch Chlorbehandlungen N-terminal geschützter Serin- und Threonin-Derivate wurde deren Seitenketten-Oxidation zu den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen nachgewiesen. Deren Derivatisierbarkeit mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen wurde am Beispiel des chlorbehandelten Fmoc-Threonins nachgewiesen.

Derartige Reaktionen laufen mit großer Wahrscheinlichkeit auch in Wolle während einer Chlorbehandlung ab und sind vermutlich primär für die Vergilbung der Wolle während dieser Reaktion verantwortlich. Hierfür spricht die Tatsache, dass sämtliche Fragmente, die während einer Chlorbehandlung von Humaninsulin gebildet werden und über Tyrosyl-Reste verfügen, die zum p-Chinon-System oxidiert wurden, eine Gelbfärbung aufweisen. Die Bildung von p-Chinon-Gruppen einerseits und von 2-Oxo-glycyl- und 2-Methyl-2-oxo-glycyl-Seitenketten andererseits in Wolle während einer sauren Chlorbehandlung wurde indirekt durch Umsetzung von Wolle mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen.

Ein wesentlicher ökologischer Nachteil des Chlor/Hercosett-Verfahrens sind die zum Teil erheblichen Mengen an absorbierbaren organischen Chlorverbindungen (AOX), die in den Flotten vorkommen. In der Wolle konnte bislang das 3,5-Dichlorotyrosin als einzige chlorierte Aminosäure nachgewiesen werden. Diese Verbindung stellt aber nur einen Bruchteil des in den Flotten gefundenen AOX dar. Die in der Wolle gebildete Menge an 3,5-Dichlorotyrosin ist außerdem abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Es wurde gezeigt, dass nach der alkalischen Sulfitbehandlung kein 3,5-Dichlorotyrosin in der Wolle verbleibt. Letztere Verbindung wurde

auch nur in den Sulfitflotten gefunden. Daher muss die bisherige Annahme, dass die während der Filzfreiausrüstung von Wolle auf Basis des Chlor/Hercosett-Verfahrens gebildeten AOX-Mengen hauptsächlich infolge der Chlorierung von Wollbestandteilen wie Proteinen und Lipiden entstehen, revidiert werden. Allein die Chlorbehandlung der im ersten Prozessschritt eingesetzten Netzmittel führte in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zur Bildung erheblicher Mengen an AOX und leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LHKW)

Die von Guise et al. bereits Anfang der neunziger Jahre vorgeschlagene Alternative auf Basis einer Peroxosulfat/Sulfit-Vorbehandlung wurde in den vergangenen Jahren durch PPT zur Praxisreife gebracht. Durch den Einsatz eines Aktivators für Peroxomonosulfat kann dessen Reaktivität so weit gesteigert werden, dass eine der Chlor- und Sulfitbehandlung vergleichbare Menge an negativen Ladungsträgern (Cysteinylsulfonyl-Gruppen) auf der Wollfaseroberfläche erzeugt wird. Laut Ellis von PPT werden mit dieser Verfahrensweise Filzfreieffekte erzielt, die mit denen des klassischen Chlor/Hercosett-Verfahrens vergleichbar sind. Die bei einem Filzfreiausrüster durchgeführten Praxisversuche nach dem PPT-Verfahren führten allerdings zu AOX-Mengen, die mit denen des klassischen Verfahrens vergleichbar und bisher nicht erklärbar sind. Die vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, dass Peroxomonosulfat in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Konzentrationen und damit Gleichgewichtslage, pH-Wert, Temperatur und Katalysator) Chlorid zu Chlor oxidiert und somit indirekt für die Bildung von AOX verantwortlich ist. Wird ein für Carot typischer Oxidationskatalysator eingesetzt, verstärkt dieser die Bildung von AOX erheblich.