

BEITRÄGE ZUR WASSERABWEISENDEN AUSTRÜSTUNG VON GEWEBEN AUS ZELLULOSE MITTELS METALLSEIFEN

Von B. VÁRKONYI

Kolloidchemisches Laboratorium der Universität Szeged

und

T. SZÉLL

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. April 1959)

Die hydrophobierende Wirkung verschiedener Metallseifen sowie der Einfluß der Reihenfolge und der Konzentration der Imprägnierbäder wurde an Geweben aus Baumwolle untersucht. Es wurde festgestellt, daß die stärkste hydrophobierende Wirkung durch Aluminium-, Kupfer-, Zink- und Bleiseifen erreicht werden kann. Imprägniert man die Gewebe zuerst mit einer Natriumseifenlösung und sodann in einem nachfolgenden Bade mit einer Metallsalzlösung, so erhält man einen günstigeren Effekt. Es wurde ferner gefunden, daß die Hydrophobierung auch vom Molverhältnis der metallseifenbildenden Komponenten abhängt, und daß die Hydrophobität der Gewebe je höher sein wird, desto mehr man die Bildung von Metallseifen höherer Basizität sichert.

Es ist bekannt, daß die Benetzungsfähigkeit der Oberflächen von festen Körpern mit dem Randwinkel (α) gekennzeichnet werden kann, den die am Rande des die Oberfläche des festen Körpers benetzenden Flüssigkeitstropfens gelegte Tangente mit der festen Oberfläche bildet [1].

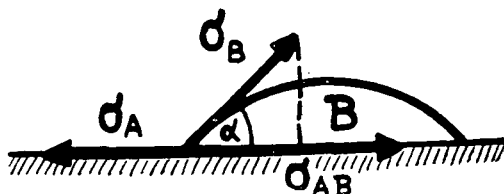


Fig. 1.

Der Wert dieses Randwinkels wird durch die zwischen dem festen Körper und dem Gas bestehende Oberflächenspannung (σ_A), durch die zwischen der Flüssigkeit und dem Gas bestehende Oberflächenspannung (σ_B), sowie durch die zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit bestehende Grenzflächenspannung (σ_{AB}) bestimmt.

Aus der Fig. 1 geht hervor, daß im Falle eines Gleichgewichtes

$$\sigma_A = \sigma_{AB} + \sigma_B \cos \alpha \quad \text{und} \quad \cos \alpha = \frac{\sigma_A - \sigma_{AB}}{\sigma_B}.$$

Die Differenz $\sigma_A - \sigma_{AB}$ gibt die Benetzungsspannung (Adhäsionsspannung) an. Handelt es sich um eine lyophile Oberfläche, so ist $\sigma_A - \sigma_{AB} > 0$ bzw. bleibt der Randwinkel α kleiner als 90° , während im Falle einer lyophoben Oberfläche $\sigma_A - \sigma_{AB} < 0$ ist, bzw. bewegt sich der Wert des Randwinkels über 90° .

Die Benetzungsfähigkeit von festen Körpern kann man durch Änderung der Oberflächenspannung des Netzmittels bzw. der Benetzungsspannung beeinflussen. Nachdem aber reines Wasser eine konstante Oberflächenspannung besitzt, hat man bei der wasserabweisenden Ausrüstung der Geweben ausschließlich die einzige Aufgabe, die Benetzungsspannung in solchen Maße herabzusetzen, daß $\sigma_A - \sigma_{AB} < 0$ sei.

Zu diesem Zweck werden die hydrophilen Gewebenoberflächen mittels Behandlung mit apolaren Substanzen (wie Paraffin, Wachse, Metallseifen, usw.) oder durch chemische Wechselwirkungen (wie Veresterung bzw. Verätherung) hydrophobiert [2]—[5].

In der vorliegenden Mitteilung beschäftigen wir uns mit einigen Problemen des Zweibadverfahrens mit Metallseifen.

Obwohl diese Methode schon seit langer Zeit angewendet wird, blieben einige Probleme noch ungenügend aufgeklärt.

Es schien interessant die folgenden Fragen näher zu untersuchen:

1. Welche Unterschiede zeigen sich in der Hydrophobität der bei der Gegenwirkung der verschiedenen Natriumseifen und Metallsalze entwickelten Metallseifenschichten?

2. Was für ein Zusammenhang besteht zwischen der Hydrophobität der imprägnierten Geweben und der Reihenfolge der Imprägnierung mit den verschiedenen metallseifenbildenden Komponenten?

3. In welchem Maße sich die Hydrophobität der Geweben mit der Konzentration der angewandten Lösungen der metallseifenbildenden Komponenten erhöht?

1. Hydrophobität der mit verschiedenen Metallseifen ausgerüsteten Geweben

Bei der Darstellung von wasserunlöslichen hydrophoben Metallseifen benötigt man einerseits ein im Wasser gut lösliches Salz irgendeiner seifenbildenden organischen Säure, andererseits aber auch ein mehrwertiges Metallion.

Im Laufe unserer Versuche wurden an der Oberfläche des Gewebes¹ die Stearate, Naphthenate bzw. Resinate einiger mehrwertigen Metalle auf solche Weise hergestellt, daß die Geweben nach einem Imprägnieren mit Lösungen von Natriumstearat, Natriumnaphthenat bzw. Natriumresinat von 2,5% Konzentration 20 Minuten lang bei $80-85^\circ\text{C}$ getrocknet, sodann mit einer 2,5%-igen Metallsalzlösung behandelt wurden. Die Geweben wurden in jedem Versuch mit der Hand, auf gleiche Weise, für je 10 Sekunden in die Imprägnierbäder von $20-22^\circ\text{C}$ eingetaucht. Dann ließ man die überschüssige Flüssigkeit abtropfen und trocknete die Gewebemuster in einem Trocken-

¹ Bei den vorliegenden Versuchen wurden immer Muster aus gefärbtem Baumwollleinwandgewebe gleicher Qualität, mit einem Bedeckungsfaktor von 105,8% angewandt.

schrank von 110° C. Nachdem wurde die Wasserdichtheit der imprägnierten Gewebemuster mit einem SCHOPPERSchen Apparat gemessen. Die Höhe der angewandten Wassersäule wurde in jedem Fall mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/min vergrößert. Die gefundenen Werte (als Höhen der Wassersäule) sind für die mit verschiedenen Metallseifen ausgerüsteten Gewebemuster in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I
Wasserdichtheiten der mit verschiedenen Metallseifen
ausgerüsteten Geweben
(ausgedrückt in cm der Wassersäulen)

Angewandtes Metallsalz	Angewandte Seife		
	Natrium- stearat	Natrium- naphthenat	Natrium- resinat
Aluminiumazetat	63	50	58
Aluminiumformiat	56	50	55
Aluminiumchlorid	45	35	43
Zinksulfat	46	33	44
Kupfersulfat	43	42	53
Bleinitrat	42	35	48
Kalziumchlorid	46	20	24
Bariumchlorid	40	24	23
Mangan(II)sulfat	40	30	38
Nickelsulfat	40	30	39
Kadmiumsulfat	37	22	39
Kobalt(II)nitrat	37	29	35
Eisen(II)chlorid	36	33	41
Chrom(III)chlorid	35	31	37
Strontiumchlorid	30	14	38
Zinn(II)chlorid	20	18	24
Titan(III)chlorid	17	16	38
Wismutnitrat	15	13	3
Antimon(III)chlorid	15	16	25

Aus den Angaben der Tab. I geht hervor, daß die Hydrophobität der entwickelten Metallseifenschicht sowohl von der Qualität der metallseifenbildenden organischen Säuren wie auch von der Qualität der angewandten mehrwertigen Metallionen beeinflusst wird. Die höchsten Wasserdichtheiten (Wassersäulenwerte) wurde mit jenen Gewebemustern erhalten, die wir mit Aluminium-, Kupfer-, Blei- bzw. Zinkseifen imprägnierten.

Überdies beeinflusst die Qualität der metallseifenbildenden Komponenten noch verschiedene, praktisch wichtige Eigenschaften der Oberflächenschicht, wie z. B. die Adhäsion zur Zellosoberfläche, die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Biagsamkeit, Elastizität, usw.), die Waschechtheit, die durch Einwirkung von Licht und Wärme hervorgerufene Alterung und nicht allzuletzt die Schutzwirkung gegen Verschimmeln und Fäulnis.

2. Hydrophobität von Geweben, die durch in verschiedener Reihenfolge angewandten Bäder ausgerüstet wurden

Es ist eine schon längst bekannte Erfahrung, daß die Reihenfolge der Imprägnierbäder das Maß der Hydrophobität der Geweben stark beeinflusst. Wird nämlich ein Gewebe zuerst in einer Seifenlösung und nachfolgend in einem zweiten Bad mit einer Metallsalzlösung imprägniert (gerade Reihenfolge), so erhält man ein Produkt von wesentlich besserer Hydrophobität als im entgegengesetzten Falle (umgekehrte Reihenfolge).

Es wurden Versuche mit der Zielsetzung durchgeführt, das Maß zu bestimmen, mit welchem die Hydrophobität der Geweben bei Anwendung der umgekehrten Reihenfolge herabgesetzt wird. Die diesbezüglichen Versuchangaben sind in der Tabelle II angeführt.

Tabelle II
Wasserdichtheiten der mit verschiedenen Reihenfolgen angewandten Bädern ausgerüsteten Geweben (ausgedrückt in cm der Wassersäulen)

Metallseifenbildende Komponenten		Gerade Reihenfolge	Umgekehrte Reihenfolge
2,5% Natriumstearat	+ 2,5% Aluminiumchlorid	45	31
5% Natriumstearat	+ 5% Aluminiumchlorid	65	43
5% Natriumstearat	+ 5% Aluminiumazetat	68	44
5% Natriumstearat	+ 5% Aluminiumformiat	58	40
2,5% „gemischte Natriumseife“ ²	+ 5% Aluminiumformiat	53	33
5% „gemischte Natriumseife“	+ 10% „gemischtes Metallsalz“ ³	47	30
20% „gemischte Natriumseife“	+ 20% „gemischtes Metallsalz“	37	25
30% „gemischte Natriumseife“	+ 30% „gemischtes Metallsalz“	37	25

Wie aus den Ergebnissen der Tab. II ersichtlich, sind die Wasserdichtheiten (Wassersäulenwerte) beim Imprägnieren in umgekehrter Reihenfolge stets mit ungefähr 30—40% niedriger. Das ist offenbar dadurch herbeigeführt, daß die Hydrophobität der Oberfläche durch den im zweiten Bade auf die Oberfläche angeführten Seifenüberschuß vermindert wird.

Durch Änderung der Reihenfolge der Imprägnierung verändert sich nicht nur die Hydrophobität sondern auch der Griff des Gewebes, es wird nämlich etwas härter, wenn man die Imprägnierung in umgekehrter Reihenfolge durchführt. Dies ist offenbar mit der Entwicklung von wasserunlöslichen basischen Metallsalzen verbunden.

² Die „gemischte Natriumseife“ bestand aus einem Gemisch von Natriumstearat, Natriumnaphthenat und Natriumresinat in Verhältnis von 1:1:1 (g), mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 260.

³ Das „gemischte Metallsalz“ bestand aus einem Gemisch von Aluminiumazetat, Kupfersulfat und Zinksulfat in Verhältnis von 1:1:1 (g), mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 242.

Es wurden Waschversuche vorgenommen, um den Einfluß der Reihenfolge der Imprägnierbäder auf das Maß der Dauer der Ausrüstung zu bestimmen. Bei diesen Versuchen wurden Gewebemuster angewandt, die wir vorangehend mit einer 5%-igen „gemischten Natriumseifenlösung“ und mit einer 10%-igen „gemischten Metallsalzlösung“ imprägnierten. Nach Ausrüstung wurden die Probestücke in einer 0,5%-igen Seifenlösung eine Minute lang bei 45° C gewaschen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle III zusammengefaßt und auf Fig. 2 graphisch dargestellt.

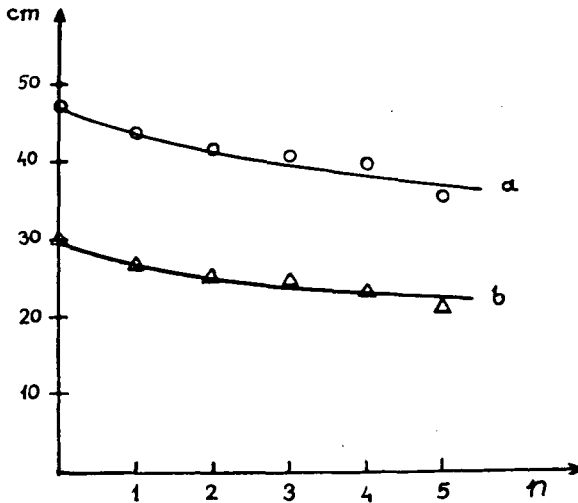


Fig. 2. Änderung der (in cm Wassersäule ausgedrückten) Wasserdichtheitswerte mit der Zahl der Waschungen (n). a: Bäder in gerader Reihenfolge angewandt; b: Bäder in umgekehrter Reihenfolge angewandt

Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen an, daß auf Einwirkung des Waschprozesses die auf zwei verschiedenen Wegen hergestellten Metallseifenschichten eine Peptisierung in demselben Maße erleiden, und daß Unterschiede nur in den Hydrophobität der Oberfläche vorliegen.

Tabelle III

Änderung der Wasserdichtheitswerte der durch in verschiedener Reihenfolge angewandten Bäder ausgerüsteten Geweben mit der Zahl der Waschungen

Anzahl der Waschungen	Wasserdichtheit ausgedrückt in cm Wassersäule	
	Gerade Reihenfolge	Umgekehrte Reihenfolge
0	47	30
1	44	27
2	42	26
3	41	25
4	40	24
5	36	22

3. Änderung der Hydrophobität der Geweben mit der Konzentration der Imprägnierlösungen

In unseren weiteren Versuchen untersuchten wir, wie die durch die Höhe der Wassersäule ausgedrückte Wasserdichtheit mit der Konzentration der metallseifenbildenden Komponenten abhängig ist. Für diesen Zweck imprägnierten wir die Gewebemuster zuerst mit einer „gemischten Natriumseifenlösung“ geeigneter Konzentration, sodann in einem zweiten Bad mit einer „gemischten Metallsalzlösung“. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle IV bzw. Fig. 3 dargestellt.

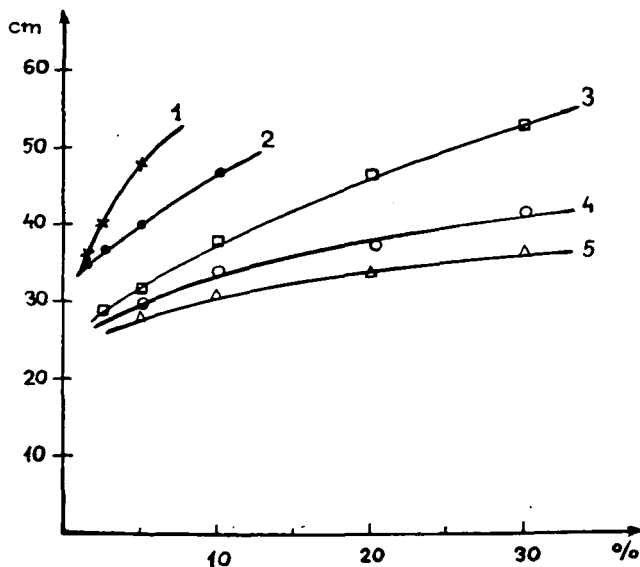


Fig. 3. Änderung der (in cm Wassersäule ausgedrückten) Wasserdichtheitswerte mit der Konzentration der seifenbildenden Komponenten

Wie die angeführten Versuchsergebnisse zeigen, erhöht sich die durch die Höhe der Wassersäule ausgedrückte Wasserdichtheit mit der Konzentration der Metallsalzlösungen in jedem Fall bei konstanter Seifenkonzentration, während eine Verminderung mit der Erhöhung der Konzentration der Seifenlösungen bei einer konstanten Metallsalzkonzentration beobachtbar ist.

Nachdem in unseren vorliegenden Versuchen die durchschnittlichen Molekulargewichte der in der Reaktion teilnehmenden Natriumseifen und Metallsalzen beinahe dieselben waren, ist das Verhältnis der Konzentrationen an Natriumseifen und Metallsalzen dem Molverhältnis annähernd gleich. So kann aus Fig. 3 unmittelbar abgelesen werden, daß z. B. bei einem Molverhältnis 1:1 von Seife zu Metallsalz ungefähr die gleichen Werte für Wassersäulen erhalten werden, unabhängig von der Menge der entstandenen Metallseifen, d. h. von der Dicke der hydrophoben Metallseifenschicht. Zahlenmäßig ausgedrückt: gibt es z. B. bei 2,5% „gemischter Natriumseifenlösung“ und 2,5%

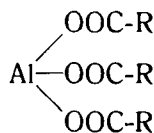
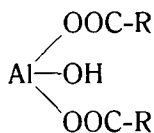
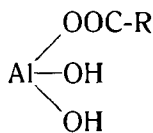
„gemischter Metallsalzlösung“ eine Wassersäule von 40 cm, während bei 30% Natriumseife und 30% Metallsalz die Höhe der Wassersäule 37 cm betrug. Wenn jedoch das Molverhältnis der Seife zu Metallsalz unter 1 bleibt, so erhöhen sich die erhaltenen Werte der Wassersäulen, gleichfalls unabhängig von der Menge der entstandenen Metallseife. Bei 10% Seife und 20% Metallsalz ergab sich z. B. eine Wassersäule von 47 cm Höhe, bei 2,5% Seife und 5% Metallsalz dagegen eine Wassersäule von 48 cm Höhe.

Tabelle IV

Änderung der (in cm Wassersäule ausgedrückten) Wasserdichtheitswerte der durch in gerader Reihenfolge angewandten Bäder ausgerüsteten Geweben bei erhöhender Konzentration der seifenbildenden Komponenten

Nr	Konzentration der „gemischten Natriumseifenlösung“	Konzentration der „gemischten Metallsalzlösung“					
		1,5%	2,5%	5%	10%	20%	30%
1	2,5%	36	40	48	—	—	—
2	5%	35	37	40	47	—	—
3	10%	—	29	32	38	47	53
4	20%	—	—	30	34	37	42
5	30%	—	—	28	31	34	37

Mehrwertige Metallionen sind fähig, in einem wäßrigen Medium mit den seifenbildenden organischen Säureradikalen Metallseifen verschiedener Basizität und verschiedener Assoziationsstruktur zu bilden. Im Falle von Aluminiumsalzen und Natriumstearat können z. B. — in Abhängigkeit von dem angewandten Molverhältnis — die folgenden Aluminiumseifen entstehen (es ist jedoch fraglich, ob die „Triseife“ wirklich darstellbar sei):



wo $R = C_{17}H_{35}$ ist.

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Geweben über je höheren Hydrophobizität verfügen, desto stärker die Entwicklung von Metallseifen höherer Basizität gesichert wird.

Literatur

- [1] Buzágh, A.: Kolloidika. I. (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1951) S. 269.
- [2] Chwala, A.: Textilhilfsmittel (Springer Verlag, Wien, 1939).
- [3] Weiss, F.: Spezial- und Hochveredlungsverfahren der Textilien aus Zellulose (Springer Verlag, Wien, 1951).
- [4] Keppler, R.: Textil-Praxis 9, 577 (1954); 9, 646 (1954).
- [5] Taral, A.: Ind. Textile No. 809, 280 (1954); No. 810, 364 (1954); No. 813, 583 (1954); No. 813, 659 (1954).