

Prüfung von Textilien

Bestimmung der Grenzviskosität von Cellulosen
Grundlagen

DIN

54 270

Teil 1

Testing of textiles; determination of the limit-viscosity of celluloses, principles

Essai des textiles; détermination de la viscosité limite des celluloses, principes

1 Zweck

Wegen der Abhängigkeit vieler technisch wichtiger Eigenschaften der Cellulose-Fasern vom Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) kommt der Messung dieser Größe sowohl beim Cellulose-Erzeuger als auch in der weiterverarbeitenden Industrie grundlegende Bedeutung zu.

Die Bestimmung des DP ist auch heute noch eine sehr schwierige Aufgabe, die nur mit großem Aufwand an Gerät und Zeit und nicht völlig eindeutig lösbar ist. Bei allen Verfahren (Osmose, Ultrazentrifuge, Lichtstreuung, Viskosität) sind aus verschiedenen Gründen für die Berechnung des DP spezielle Annahmen zu machen, die jeweils nur für ein Verfahren und eine bestimmte Untersuchungssubstanz optimal gültig sein können.

Von den möglichen Verfahren zur DP-Bestimmung kommt z. Z. für technische Zwecke nur die viskosimetrische Methode in Frage. Sie erfordert mit Abstand den geringsten Aufwand und ist am schnellsten auszuführen. Dementsprechend bestehen in den meisten Ländern nationale Normen, in denen der DP über eine Messung der Lösungsviskosität bestimmt wird und die sich hinsichtlich der verwendeten Geräte, der Auswertebeziehungen und des Benutzerkreises erheblich voneinander unterscheiden.

2 Grundlagen

2.1 Es wird die spezifische dynamische Viskosität von Lösungen endlicher Konzentration bestimmt. Die Meßergebnisse werden auf eine Lösung der Konzentration Null extrapoliert. Dies kann rechnerisch oder zeichnerisch nach den bereits bekannten und verwendeten Beziehungen (Martin, Schulz-Blaschke usw.) geschehen. Dabei wird als Ergebnis die Grenzviskositätszahl (GVZ) gewonnen.

2.2 Die Messung erfolgt in Kapillarviskosimetern beliebiger Konstruktion (Ostwald-, Ubbelohde-, Freiflußviskosimeter o. ä.). Es ist auch möglich, mit je-einem Viskosimeter für Lösemittel und Lösung zu arbeiten (z. B. Schott-Döhrig-Viskosimeter). Bei Einhaltung bestimmter Meßbedingungen bleiben dann die Ergebnisse vom Viskosimetertyp praktisch unbeeinflusst.

2.3 Bis zur Stufe der Grenzviskositätszahl sind Messung und Auswertung ausreichend genau definiert. Die anschließende Berechnung des DP aus der GVZ stützt sich dagegen auf Annahmen und Formeln, die je nach Herkunft der Formeln und Art der Cellulosen, die

bevorzugt gemessen werden, sehr individuelle Unterschiede aufweisen und damit für das gleiche Material häufig zu völlig anderen DP-Graden führen.

Es wird deshalb empfohlen, sich vom DP auf die GVZ umzustellen. Wenn die Konzentrationen in g/ml in die Rechnung eingesetzt werden, ergeben sich Grenzviskositätszahlen in der gleichen Größenordnung wie die bisherigen DP-Werte, was die Umstellung erheblich erleichtern dürfte. Gegen die Berechnung des DP aus der Grenzviskositätszahl ist nichts einzuwenden, sofern sie zusätzlich zu der Angabe der Grenzviskositätszahl als eigentlicher Ergebnisgröße erfolgt.

Der Vorteil der Verwendung des jeweils national- oder branchenüblichen Viskosimetertyps sowie die Angabe des Meßergebnisses als Grenzviskositätszahl, womit auch der Anschluß an die Ergebnisse von Wissenschaft und Forschung gewährleistet wird, sollte es ermöglichen, eine weltweite einheitliche Bestimmung dieser wichtigsten Kenngröße der Cellulose durchzusetzen.

3 Anwendungsbereich

In DIN 54 270 Teil 2 bis Teil 4 werden drei Alternativverfahren aufgeführt, die den oben angegebenen Bedingungen genügen und auf Cellulosen aller Polymerisationsgrade anwendbar sind.

DIN 54 270 Teil 2 (Cuen-Verfahren) dürfte z. Z. noch für alle nicht vernetzten Cellulosen beliebigen Polymerisationsgrades die Standardmethode sein.

DIN 54 270 Teil 3 (EWNN^{mod(NaCl)}-Verfahren) empfiehlt sich durch die besondere Luftunempfindlichkeit von Lösemittel und Lösung sowie deren physiologische Unbedenklichkeit gegenüber der Äthylendiaminlösung in DIN 54 270 Teil 2. Nachteilig ist lediglich die starke Quellkraft des EWNN¹⁾ bei der Messung von Cellulosen hoher Grenzviskositätszahl, z. B. Rohbaumwolle, die u. U. ein Lösen unter Kühlung erfordert. Diese Methode ist bereits in der Schweiz genormt.

DIN 54 270 Teil 4 (Nitratverfahren) ist eine Spezialmethode für die Messung an bestimmten vernetzten Cellulosen, die nach den beiden vorgenannten Verfahren nicht löslich sind. Mit dieser Norm wird u. a. den Bedürfnissen der Textilindustrie Rechnung getragen, wo häufig sogenannte „hochveredelte Cellulosen“ zur Messung anfallen, die durch Quervernetzung in Cuen bzw. EWNN nicht löslich sind und nur durch Säurehydrolyse der Vernetzungen löslich gemacht werden können. Da auch die schonendsten Säurebehandlungen zur Lösung der Vernetzungen in der Regel einen Abbau der Cellulose mit sich bringen, empfiehlt sich hier

Fortsetzung Seite 2

Erläuterungen Seite 2

Fachnormenausschuß Materialprüfung (FNM) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
Textilnorm, Normenausschuß Textil und Textilmaschinen im DIN

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

die Anwendung von DIN 54 270 Teil 4, da sauer verseifbare Vernetzungen bei der Nitrierung mitgespalten werden und bei sauberem Arbeiten keine praktisch bedeutsame Veränderung des Polymerisationsgrades eintritt.

In Fällen, in denen die Vernetzungen nicht spaltbar sind (z. B. bei Vorliegen bifunktioneller Reaktivfarbstoffe), kann der DP bzw. die Grenzviskositätszahl nicht bestimmt werden.

Anmerkung: Die nach den verschiedenen Verfahren (Cuen-, EWNN- und Nitratverfahren) erhaltenen Grenzviskositätswerte weichen erheblich voneinander ab und sind deswegen auch nicht direkt miteinander vergleichbar.

4 Begriffe

Konzentration c der im Lösemittel gelösten Probenmenge in g/ml, bezogen auf den ofentrockenen Zustand

Durchflußzeit t_0 des reinen Lösemittels in s

Durchflußzeit t der Lösung in s

$$\text{Relative Viskosität } \eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0}$$

$$\text{Relative Viskositätsänderung } \eta_{\text{rel}} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\text{Viskositätszahl } \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c}$$

$$\text{Grenzviskositätszahl (GVZ) } [\eta] \text{ in ml/g} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c} \right)$$

Anmerkung: Die relative Viskositätsänderung wurde früher auch spezifische Viskosität η_{spez} genannt.

Die Viskositätszahl wird auch Staudinger-Funktion J genannt.

Die Grenzviskositätszahl wird auch Staudinger-Index J_0 genannt.

Weitere Einzelheiten siehe DIN 1342 „Viskosität newtonscher Flüssigkeiten“.

Schrifttum

- [1] Jayme, G.; El-Kodsi, G.: „Melliand“ **53** (3/1972), S. 248—250
- [2] Jayme, G.; El-Kodsi, G.: „Das Papier“ **24** (1970), S. 410—414 und S. 501—509

Anhang A

In der Praxis wird vielfach die Angabe des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) gewünscht.

Für die Berechnung des DP aus der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ gibt es verschiedene Formeln. Eine der gebräuchlichsten ist die von Houwink:

$$\text{DP}^a = K \cdot [\eta], \text{ wobei } K \text{ eine Konstante ist, die empirisch zu ermitteln ist.}$$

Zur Berechnung von Durchschnittspolymerisationsgraden ist zu bemerken, daß hierdurch keine über den Vergleich der Grenzviskositätszahlen zweier Proben hinausgehende Aussagen erhalten werden, sofern die Muster nicht nahezu polymereinheitlich oder die Verteilungen ihrer Polymerisationsgrade bekannt sind. Diese Bedingungen sind bei technisch verwendeten Cellulosen, insbesondere bei Fertigfabrikaten, in aller Regel nicht erfüllt. Die Berechnung des DP liefert deshalb nur formale Zahlenwerte, die von den wahren Werten meist erheblich abweichen und stellt im Grunde nur eine Fortschreibung der Grenzviskositätszahlen in ein anderes Einheitensystem dar. Dies gilt ganz besonders für den Vergleich abgebauter (geschädigter) Proben mit ungeschädigten Ausgangsmustern.

Vor einem Übergang auf Durchschnittspolymerisationsgrade sollte man sich deshalb anhand der Literatur über die Zusammenhänge, die Problematik der Bestimmung sowie die Werte und den Geltungsbereich der Konstanten in den oben angeführten bzw. anderen gebräuchlichen Umrechnungsformeln informieren.

Erläuterungen

Der Arbeitsausschuß C 9 f „Textilchemische Prüfverfahren und Fasertrennung“ hat die vorliegende Norm erarbeitet.

Im Oktober 1964 konstituierte sich am Institut für Cellulose-Chemie in Darmstadt ein Arbeitskreis aus Vertretern der Forschung, der Materialprüfung und der verschiedenen Cellulose herstellenden und verarbeitenden Industrien. Ziel der Arbeit war, die Möglichkeit der Erstellung mehr oder weniger für alle Interessenten anwendbarer und gleich aussagekräftiger Normvorschriften zu prüfen und ggfs. solche zu erstellen und für die nationale wie internationale Normung vorzuschlagen. Um die Arbeit auf möglichst breiter Basis durchführen zu können, wurden Mitarbeiter aus der DDR, Finnland, Frankreich, Österreich, Schweden und der Schweiz gewonnen.

Die Ergebnisse wurden zunächst dem Unterkomitee SC 5 „Zellstoff“ des Technischen Komitees TC 6

„Papier“ der International Organization for Standardization (ISO) eingereicht, ohne daß es dort bisher zu einer internationalen Einigung und Annahme des Cuen- und EWNN-Verfahrens gekommen wäre. Das in DIN 54 270 Teil 4 genormte Nitratverfahren steht in ISO/TC 6/SC 5 nicht zur Diskussion, da es für Zellstoff, Papier und Pappe nicht geeignet ist. Aufgrund dieser Situation in ISO/TC 6 wurden von den Vertretern der einschlägigen deutschen Industrie für den Bereich Papier, Pappe und Zellstoff als Rohstoff für Papier und Pappe Bedenken gegen eine Normung vor Abschluß der Arbeiten in ISO/TC 6 erhoben. Da andererseits die Textilindustrie die Verfahren benötigt, mußte vorläufig darauf verzichtet werden, den Anwendungsbereich von DIN 54 270 Teil 1 bis Teil 3 auch auf das Gebiet Papier, Pappe und Zellstoff als deren Rohstoff zu erweitern.