

Interkordsa GmbH
Mühlhausen

**Entwicklung eines umweltgerechten Verfahrens zur Aufarbeitung
von Faserabfällen in der Cordproduktion**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az. 22562 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Ramazan Yasbay (Interkordsa GmbH),
Christian Tiller (SURA Instruments GmbH),
Marlies Günther (INNOVENT e.V. Technologieentwicklung)

Februar 2006

© Interkordsa GmbH
Am Alten Bahndamm 7
D99974 Mühlhausen

Tel.: 0 36 01 / 88 40 · Fax: .: 0 36 01 / 88 41 23

Interkordsa GmbH
Mühlhausen

**Entwicklung eines umweltgerechten Verfahrens zur Aufarbeitung
von Faserabfällen in der Cordproduktion**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az. 22562 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Ramazan Yasbay (Interkordsa GmbH),
Christian Tiller (SURA Instruments GmbH),
Marlies Günther (INNOVENT Technologieentwicklung)

Februar 2006

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



| | | | | | |
|------------------------------|---|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| Az | 22562 | Referat | 22/2 | Fördersumme | 112.616,00 € |
| Antragstitel | Entwicklung eines umweltgerechten Verfahrens zur Aufbereitung von Faserabfällen in der Cordproduktion | | | | |
| Stichworte | Verfahren; Abfall; Faser | | | | |
| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) | | |
| 12 Monate | 25.01.05 | 25.01.06 | 1 | | |
| Zwischenberichte: | alle 6 Monate Kurzbericht | | | | |
| Bewilligungsempfänger | Interkordsa GmbH Am Alten Bahndamm 7 99974 Mühlhausen | | | Tel | 03601/884-140 |
| | | | | Fax | 03601/884-123 |
| | | | | Projektleitung | Herr Ramazan Yasbay |
| | | | | Bearbeiter | Chr. Tiller SURA Instruments |
| | | | | | Marlies Günther INNOVENT |
| | | | | | Ramazan Yasbay Interkordsa |
| Kooperationspartner | INNOVENT e.V. Jena, SURA Instruments GmbH, Jena | | | | |

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Mit diesem Projektvorhaben wird die Einführung einer neuen, umweltentlastenden Technologie zum Spleißen (Verbinden) von Cordfäden angestrebt. Mit dem zu entwickelnden Verfahren könnten ca. 75 % des bisherigen Faserabfalls bei der Produktion von technischen Fäden vermieden werden.

Ziel ist es, mit einem produktionsintegrierten Verfahren Corde mit gespleißten Verbundstellen, welche bisher nicht weiter verwendet werden können und als Abfall entsorgt werden, weiter in der Produktion zu nutzen.

Bislang hergestellte Spleißverbindungen zeigen Mängel hinsichtlich Dickentoleranz und abstehender Einzelfilamente. In den nachfolgenden Dipprozessen kommt es daher zu einem wesentlich zu hohen Beschichtungsauftrag im Spleißbereich.

Durch ein zu entwickelndes Nachbehandlungsverfahren, welches direkt nach dem Spleißprozess erfolgt, soll die Qualität der hergestellten Spleiße wesentlich verbessert werden, so dass eine Anwendung für hochwertige Erzeugnisse der Reifen- und Riemenproduktion möglich wird.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das zu entwickelnde Verfahren beinhaltet eine partielle chemische Modifizierung des Cords im gespleißten Fadenabschnitt, welche es ermöglicht, eine mechanisch-thermische Umformung durchzuführen. Hierdurch soll, zum einen der Durchmesser des Faserabschnittes im Spleißbereich reduziert und zum anderen herausragende Einzelfilamente angelegt werden.

Durch die Modifizierung des zu behandelnden Cords mit einem Reagenz, welches auf den Spleißknoten dosiert wird, soll die im Anschluss stattfindende Umformung des Materials erleichtert und zugleich die Festigkeit im Knotenbereich gesichert werden. Der Lösungsweg umfasste, beginnend durch eine Literatur- und Patentrecherche, eine Entwicklung von geeigneten Chemikalien und Technologievarianten, die nach chemischen Aspekten Reaktionsmöglichkeiten der Polymere sowie Klebetechniken nutzt, um Modifizierungen der Faserabschnitte durchzuführen. Die Entwicklungsarbeiten orientierten sich dabei an zu prüfenden Festigkeits- und Oberflächenparametern für die Corde sowie an einer Integrationsfähigkeit des Verfahrens in den bestehenden Produktionsprozess. Innerhalb eines Projektjahres wurden zunächst für die Fasern Polyamid und Aramid geeignete Modellvarianten erarbeitet und das Verfahren für Polyamid bereits in der Praxis getestet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der Literatur- und Patentrecherche ergab keine bereits technisch realisierten Verfahren, welche die spezielle Problematik des Spleißprozesses in der Cordindustrie lösen können. Im Unterschied zur Textilindustrie werden in diesem Sektor der technischen Fäden ausschließlich Filamentgarne verarbeitet. Hinzu kommen die Anforderungen, welche der nachfolgende Dippprozess an die Qualität der Spleiße stellt. Verfahrenstechnisch ist diese Problemstellung bisher kaum untersucht. Innerhalb der Projektbearbeitung wurde deshalb versucht, ein Verfahren zu entwickeln, welches den folgenden Anforderungen genügt:

- Wirksame Reduktion des Spleißdurchmessers, Anlegen der Einzelfilamente
- keine Veränderung der Benetzbarkeit durch die Modifizierung der Spleißregionen
- keine Verringerung der Haftung der RFL
- wirksame Reduktion der Aufnahmemenge an RFL trotz erhöhter Filamentzahl im Spleißbereich
- kein wesentlicher Verlust an Flexibilität und Festigkeit im behandelten Spleißbereich

In den durchgeführten Handversuchen wurden geeignete Reagenzien zum Modifizieren der Fasern gesucht und nötige Prozessparameter ermittelt. Für Polyamid wurden eine Chemikalie gefunden, durch deren Benetzung eine mechanisch thermische Umformung der Faserabschnitte bei Temperaturen unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes des Materials möglich wird. Ein Geräteprototyp wurde entwickelt, welcher auf maschinellm Wege die Umformung reproduzierbar verwirklicht.

Das Modellgerät wurde bereits versuchsweise in der Produktion getestet. Durch seine leichte und mobile Bauweise wird eine optimale Integration des Verfahrens in den bestehenden Arbeitsprozess ermöglicht. Da Polyamid die Hauptmenge der zu verarbeiteten Garne ausmacht (ca. 50 % des gesamten Fasermaterials), wird durch die Anwendung des Verfahrens in der Firma eine wesentlich effizientere Materialnutzung möglich. Bereits in diesem Jahr wird mit einer Einsparung von 25 t an Polyamidfasern gerechnet. Damit könnten im Unternehmen die Aufwendungen für den Zukauf neuer Fasern um ca. 125-tausend € pro Jahr gesenkt werden.

Gleichzeitig kann durch diese Einsparung an Polyamid eine Entlastung der Umwelt erreicht werden. Neben der Vermeidung von Abfällen und der damit verbundenen Entsorgungsproblematik wird auch ein Beitrag zur Schonung unserer Ressourcen geleistet.

Eine Umformung von Aramidpleißen ist mit der gleichen Technologie nicht möglich. Die hohe Chemikalien- und Temperaturresistenz des Materials stellen andere Anforderungen an die Realisierung eines entsprechenden Verfahrens. Letztendlich wurde für dieses Material ein Klebeprozess zur Spleißumformung erarbeitet und ein entsprechend robuster Geräteaufbau realisiert. Versuche zur Praxiserprobung sind für das laufende Jahr geplant, da zur Zeit noch an der Fertigstellung der Anlage gearbeitet wird. Weitere Arbeiten zur Geräteentwicklung und Anpassungen an den industriellen Fertigungsprozess sind für dieses Verfahren noch erforderlich.

Mit einem Anschlussprojekt ist geplant, die beiden Verfahren weiter zu entwickeln und auszubauen, so dass auch eine Anwendung auch für Rayon- und Polyesterfasern möglich wird.

Besonderes Interesse an der Einführung des Verfahrens für Rayon wurde bereits von Seiten der Reifenindustrie als Hauptabnehmer dieser Garne signalisiert.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Behandelte Polyamidcorde wurden bereits bei Kunden positiv getestet. Es wurde die Freigabe erteilt, behandelte Polyamidcorde in der Produktion zu nutzen.

Es erfolgte eine Vorstellung des Gerätes bei Faserherstellern. Das Interesse an der Nutzung des Gerätes und Verfahrens in diesen Firmen ist groß.

Fazit

Die Bearbeitung des Projektes ermöglichte die Entwicklung eines produktionstauglichen Verfahrens zur Spleißnachbehandlung von **Polyamidcorden**. Eine Erprobung des Geräteprototyps erfolgt derzeit in der Firma.

Für **Aramid** ist die Geräteentwicklung noch nicht abgeschlossen. Klebeprozess und Gerätetechnik müssen noch angepasst und optimiert werden.

Die Übertragung des Nachbehandlungsprozesses auf **Rayon- und Polyestercorde** ist in einem weiteren Projekt geplant. Damit wäre es möglich, alle in der Cordproduktion anfallenden Fasern bzw. deren Spleißstellen uneingeschränkt zu nutzen.

Inhaltsverzeichnis

| | Seitenzahl | |
|-------|---|----|
| 1. | Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen und Tabellen | 3 |
| 2. | Verzeichnis von Begriffen und Definitionen | 4 |
| 3. | Zusammenfassung | 5 |
| 4. | Einleitung | 6 |
| 5. | Hauptteil | 10 |
| 5.1 | Literatur- und Patentrecherche | 10 |
| 5.2 | Herstellung von Spleißverbindungen | 12 |
| 5.3 | Vorversuche zur Auswahl geeigneter Reagenzien | 12 |
| 5.3.1 | Polyamid | 12 |
| 5.3.2 | Aramid | 15 |
| 5.4 | Technologieentwicklung | 20 |
| 5.4.1 | Technologieentwicklung Polyamid | 20 |
| 5.4.2 | Technologieentwicklung Aramid | 23 |
| 5.5 | Applikation der Reagenzien | 25 |
| 5.6 | Prüfung von Materialeigenschaften | 25 |
| 5.7 | Anwendung der Versuchsaapparaturen im Prozess | 27 |
| 5.8 | Beschichtung und Prüfung | 28 |
| 6. | Fazit | 28 |
| 7. | Literaturverzeichnis | 29 |

1. Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen und Tabellen

| | Seite |
|---|-------|
| Abb. 1: Spleißverbindungen (Aramidcorde) aus bisheriger Herstellung | 7 |
| Abb. 2: Spleißverbindungen (Aramidcorde) ohne weitere Behandlung, mit RFL beschichtet | 7 |
| Abb. 3: Polyamidgarn vor und nach der Behandlung der Spleißknoten | 16 |
| Abb. 4: Verklebung von Aramidspleißen mit verschiedenen Schmelzklebstoffen, Technora 1670 x 1 z 200 K119.518-1 | 17 |
| Abb. 5: Verklebung von Aramidspleißen mit verschiedenen Schmelzklebstoffen, Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1 | 17 |
| Abb. 6: Verklebung von Aramidspleißen mit Cyanacrylat (Fa. Stanger) | 17 |
| Abb. 7: Verklebung von Aramidspleißen mit Cyanacrylat (Fa. Stanger) und RFL- Beschichtung | 17 |
| Abb. 8: Verklebung von Aramidspleißen mit Neopren Latex, Beschichtung mit RFL | 18 |
| Abb. 9: Verklebung von Aramidspleißen mit Schmelzklebepulver modifizierter RFL | 19 |
| Abb. 10: Verklebung von Aramidspleißen mit Schmelzklebepulver modifizierter RFL, RFL beschichtet | 19 |
| Abb. 11: Verklebung von Aramidspleißen mit Epoxidharz modifizierter RFL | 19 |
| Abb. 12: Verklebung von Aramidspleißen mit Epoxidharz modifizierter RFL, RFL beschichtet | 19 |
| Abb. 13: Ansicht der internen Fadenhalterung mit mittig angeordneter Befeuchtungsöffnung | 20 |
| Abb. 14: Anschlussterminal für externe Steuerung, Druckluftversorgung sowie intern präzise aufbereitetem Feindruck | 21 |
| Abb. 15: Gesamtansicht des Innenaufbaus mit pneumatisch angetriebenen Heizplattenmodulen, Ventilinsel, Präzisionsdosierventil und Nachfülleinrichtung | 22 |
| Abb. 16: Klebeapparatur für Aramid, Darstellung der Spleißumformung | 24 |
| Abb. 17: Klebeapparatur, Ansicht der Umformeinheit | 24 |
| Abb. 18: Klebeapparatur und Antriebstechnik | 24 |
| Formel 1: PA6 | 13 |
| Formel 2: Abbauprodukte des PA | 13 |
| Formel 3: Kevlar | 15 |
| Tabelle 1: Materialeigenschaften von Polyamid nach der Behandlung | 25 |
| Tabelle 2: Materialeigenschaften von Aramid nach der Behandlung | 26 |
| Zeichnung 1: Versuchsanordnung zum Rollen der Spleiße unter Temperatureinwirkung | 14 |
| Zeichnung 2: Versuchsanordnung zum Kleben der Spleiße unter Temperatureinwirkung | 17 |

2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Spleißen

Verbinden von Fadenenden

Dipp

Beschichtungsvorgang durch einen Tauchprozess

RFL

Wasser basierendes System aus emulgiertem Resorcin-Formaldehydharz und Latex, welches durch einen Dippprozess appliziert und bei einer nachfolgenden Trocknung fest mit der Faseroberfläche verbunden wird

Imprägnierter Cord

Bezeichnung für Corde, welche bereits eine Beschichtung aufweisen

Reißkraft

Kraft, die zum Zerreißen der Fäden notwendig ist in N (Newton, Si Einheit $1\text{N} = 1\text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$)

Dehnung

Prozentuale Längenänderung der Fäden während des Zugversuches im Vergleich zur Ausgangslänge

3. Zusammenfassung

Ziel des Projektes war die Einführung einer neuen, umweltentlastenden Technologie zum Spleißen (Verbinden) von Cordfäden. Mit dem zu entwickelnden Verfahren sollten ca. 75 % des bisherigen Faserabfalls bei der Produktion von technischen Fäden vermieden werden. Bislang hergestellte Spleißverbindungen zeigen Mängel hinsichtlich Dickentoleranz und absteherer Einzelfilamente. In den nachfolgenden Dippprozessen kommt es daher zu einem wesentlich zu hohen Beschichtungsauftrag im Spleißbereich.

Innerhalb eines Projektjahres wurde zunächst an einer verfahrenstechnischen Lösung zur Nachbehandlung von Polyamid- und Aramidspleißen gearbeitet, um diese weiter in der Produktion nutzen zu können.

Die zunächst in Handversuchen nach allgemeinen chemischen Gesichtspunkten durchgeführten Versuche und gesammelten Erfahrungen ermöglichten die Entwicklung eines automatisch arbeitenden Gerätes zur Glättung der Verbundstellen von Polyamidcorden. Es umfasst eine automatische Dosiereinheit für das aufzubringende Reagenz sowie eine Umformeinheit zum Glätten und Verdichten der Faserabschnitte unter Temperatureinwirkung.

Durch das entwickelte Nachbehandlungsverfahren, welches direkt nach dem Spleißprozess erfolgt, kann für Polyamidkorde die Qualität der hergestellten Spleiße wesentlich verbessert werden. Die behandelten Spleiße weisen eine ausreichende Festigkeit und einen tolerierbaren Durchmesser auf. Zugleich kann ein zu hoher Beschichtungsauftrag im nachfolgendem Dippprozess vermieden werden.

Die Verwendung der gespleißten und nachbehandelten Corde für hochwertige Erzeugnisse der Reifen- und Riemenproduktion wurde bereits positiv getestet. Es ist geplant, das Verfahren bereits in diesem Jahr vollständig in die Produktion zu übernehmen. Damit könnte die derzeitige Abfallmenge an Polyamid deutlich reduziert und die geforderten 75 % erreicht werden.

Eine Umformung von Aramidspleißen ist mit der gleichen Technologie nicht möglich. Die hohe Chemikalien- und Temperaturresistenz des Materials stellen andere Anforderungen an die Realisierung eines entsprechenden Verfahrens. Letztendlich wurde für dieses Material ein Klebprozess zur Spleißumformung erarbeitet und ein entsprechender robuster Geräteaufbau realisiert. Versuche zur Praxiserprobung sollen noch dieses Jahr stattfinden.

Mit einem Anschlussprojekt ist geplant, die beiden Verfahren weiter zu entwickeln und auszubauen, so dass auch eine Anwendung für Rayon- und Polyesterfasern möglich wird. Damit wäre es möglich alle in der Cordproduktion anfallenden Fasern bzw. deren Spleißstellen uneingeschränkt zu nutzen.

Dieses Projekt (Az. 22562) wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt Osnabrück gefördert. Es wurde in Zusammenarbeit der Firmen Interkordsa GmbH Mühlhausen, SURA Instruments GmbH Jena sowie INNOVENT Technologieentwicklung Jena bearbeitet.

4. Einleitung

Mit diesem Projektvorhaben wird die Einführung einer neuen, umweltentlastenden Technologie zum Spleißen (Verbinden) von Cordfäden angestrebt.

Interkordsa stellt aus kommerziellen Garnen durch mehrstufiges Verdrillen Corde her. Entsprechend dem späteren Einsatzzweck werden die verdrillten Cordfäden danach in automatisch gesteuerten Veredlungsanlagen mit mehreren Dippstationen beschichtet, verstreckt und getrocknet. Für die Reifen- oder Riemenproduktion werden die Corde in Mischungen aus Resorcin, Formaldehyd und Latex (RFL) behandelt.

Um die Corde in einem kontinuierlichen Prozess beschichten und trocknen zu können, müssen die einzelnen Fäden zu unendlich langen verknüpft werden. Zu diesem Zweck werden die Fadenenden verspleißt. Die bislang hergestellten Spleißverbindungen zeigen jedoch Mängel, die zum einen durch die natürliche Verdopplung der Filamentzahl im Spleißbereich hervorgerufen werden und zum anderen führen abstehende Einzelfilamente aufgrund ihrer Kapillarwirkung in den nachfolgenden Dippprozessen zu einer Art Quellung des Materials. Eine Weiterverarbeitung ist daher nicht möglich. Die Spleißstellen müssen entfernt werden. Da zusätzlich bestimmte Rollenlängen für die Produktion beim Kunden gewickelt werden müssen und diese keine Spleißknoten enthalten dürfen, erhöht sich die Abfallmenge auf mehrere hundert Meter pro Rolle.

Ziel ist es, das Anfallen dieser Restrollen durch eine Nachbehandlung der Spleißstellen zu vermeiden. Das zu entwickelnde Verfahren soll eine partielle chemische Modifizierung des Cords im gespleißten Fadenabschnitt beinhalten, welche es ermöglicht, eine mechanisch-thermische Umformung durchzuführen. Hierdurch soll zum einen der Durchmesser des Faserabschnittes im Spleißbereich reduziert und zum anderen herausragende Einzelfilamente angelegt werden. Die Modifizierung soll jedoch nur die Faseroberfläche verändern und die anschließende Umformung keine vollständige Plastifizierung der Fasern darstellen, so dass die grundlegenden werkstofflichen Eigenschaften der Faserstränge erhalten bleiben.

Mit diesem neuen Verfahren wäre Interkordsa in der Lage, Cordmaterialien zu liefern, die sich trotz vorhandener Spleißverbindungen durch eine exzellente Qualität auszeichnen und auch für die Kunden keinerlei Risiko für nachfolgende Beschichtungen darstellen. Durch eine intensivere Materialnutzung im eigenen Unternehmen könnte damit auch die Konkurrenzfähigkeit des Unternehmens ausgebaut und Arbeitsplätze gesichert werden.

Für die Erfüllung dieser Aufgabe wurden in der ersten Projektphase (1. Teilprojekt, Laufzeit ein Jahr) verschiedene geeignete chemische und technologische Varianten zur Umsetzung des Verfahrens im Technikummaßstab erprobt und die Anwendung geeigneter Reagenzien zunächst für zwei Fasertypen (Polyamid und Aramid) getestet. Auf der Grundlage dieser ersten Projektphase soll in einem zweiten, im Anschluss zu beantragenden Teilprojekt eine Erweiterung der erarbeiteten Modelle auf die Fasern Polyester und Rayon durchgeführt werden sowie eine Geräteentwicklung unter Berücksichtigung aller technologischen Anforderungen und die endgültige Überführung des Verfahrens in die Produktion erfolgen.

Durch dieses Förderprojekt soll ein produktionsintegriertes Verfahren zur Behandlung gespleißter Corde entwickelt werden, wodurch eine deutliche Abfallreduzierung (75 % des bisherigen Abfalls) und damit eine Umweltentlastung in der Cordproduktion erreicht werden kann.

Jährlich könnten auf diese Weise ca. 100 t Faserabfall bei Interkordsa vermieden werden.

Der Anteil an nicht verwertbaren Faserresten in der Firma beträgt derzeit etwa 4 % des gesamten Fasermaterials (davon anteilig 13 % Rayon, 50 % Nylon, 36 % Polyester, 2 % Aramid).

Überträgt man diese Abfallmenge auf die gesamte Faserproduktion in Deutschland, sind die Abfallmengen beträchtlich (mehr als hundertfach höher).

In der Bundesrepublik Deutschland wurden 2002 insgesamt 936.000 t Chemiefasern hergestellt. Davon entfielen 187.000 t auf Polyamidgarne, 290.000 t auf Polyestergarne, 184.000 t auf zellulosische Fasern, 186.000 t auf Polyacryl und 89.000 t auf sonstige, zu denen auch die Aramidfaser gehört [IVC02/03]. Neben der Textilindustrie (Bekleidung und Heimtextilien) wird der im Maschinenbau und Automobilsektor (technische Einsatz) verwendete Faseranteil in Deutschland mit 44 % beziffert.

Diese Abfallmengen müssen entsorgt oder wiederverwertet werden.

Die Hauptmenge der beschichteten Cordabfälle wird derzeit auf Deponien entsorgt. Das betrifft hier bei Interkordsa die gesamten Mengen an beschichteten Polyester-, Polyamid- und Rayoncorden. Die Lauflängen dieser Garne sind für eine weitere Verwendung zu gering. Die Menge der verarbeiteten Aramidfasern dagegen beträgt anteilig nur sehr wenig (ca. 2 %). Aramidreste können derzeit mit Preisnachlass für Sondersortimente (Kurzfasern) verkauft werden. Mit dem neu zu entwickelnden Verfahren könnten diese Faserreste jedoch wieder ihren primären Einsatzzweck erreichen.

Nachfolgende Abbildungen beschreiben die zu verbessernde Situation. Verschieden verdrillte Aramidfäden mit unterschiedlicher Filamentanzahl wurden nach der gleichen Weise mit einem Luftspleißgerät der Fa. Enka Tecnika verbunden.

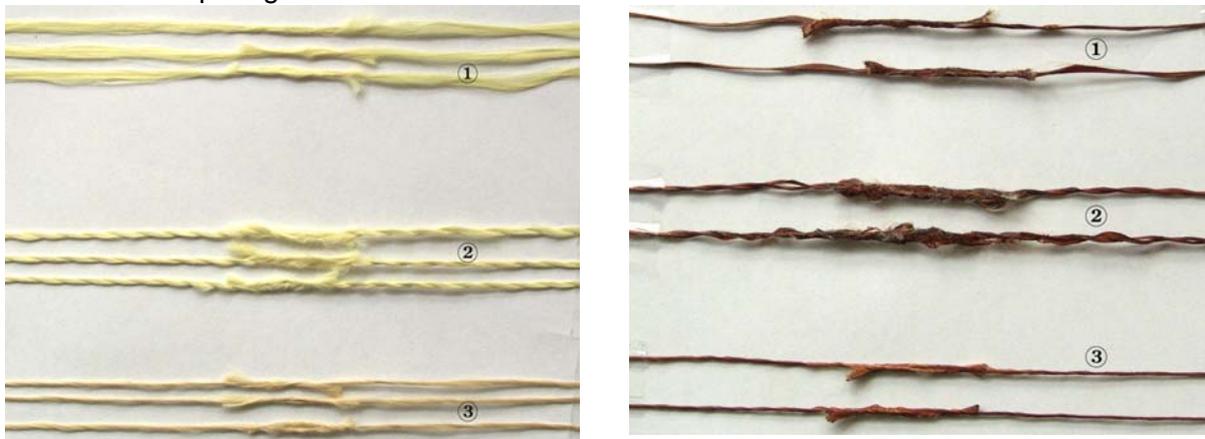


Abb. 1: Spleißverbindungen (Aramidcorde) aus bisheriger Herstellung

Abb. 2: Spleißverbindungen (Aramidcorde) ohne weitere Behandlung mit RFL beschichtet

| | |
|--|---|
| Twaron 1008 1680 x 1 T0 K119.513-0 | 1 |
| Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1 | 2 |
| Technora 1670 x 1 z 200 K 119.518-1 | 3 |

Es ist zu sehen, dass das unverdrillte Material (1) ebenso wie die niedrig verdrillte Variante (3) oder die hochverdrillte Faser in der Mitte (2) sehr starke Unregelmäßigkeiten im Spleißbereich aufweisen. Werden die so verspleißten Aramidcorde ohne eine weitere

Behandlung der Spleißstelle mit RFL gedippt, verstärkt sich der Effekt. Auftretende Fehler im Cord können folgendermaßen beschrieben werden:

Herausragende Faserenden haben sich durch die RFL-Aufnahme verdickt und verfestigt. Der gesamte Spleiß unterscheidet sich deutlich vom restlichen Faden. Es sind sehr drastische Übergänge im Spleißendbereich entstanden.

Solche Fehler im Material können von der weiterverarbeitenden Industrie, den Herstellern der Gummiartikel, nicht toleriert werden, da diese bei ihnen zu Produktionsstörungen in der Gummibeschichtung führen. Die Fäden laufen während der Gummibeschichtung durch enge Düsen, um einen gleichmäßigen Umhüllungsprozess zu erreichen. Fadenabrisse an der viel zu dicken Spleißstelle wären die Folge. Aus dieser Situation heraus würden Produktionsausfallzeiten von meist mehreren Stunden entstehen. Da begrenzte Reaktionszeiten der Gummimischungen eingehalten werden müssen, sind Harzansätze zu erneuern. Die Umweltbelastungen aufgrund unnötigen Entsorgungsaufwandes für nicht mehr brauchbare Harzansätze und nur z.T. fertiggestellte Artikel sind nur schwer kalkulierbar.

Gespleißte Corde können daher bislang nicht weiterverarbeitet werden, sondern die betreffenden Stücke müssen vom Hersteller der Cordfäden ausgesondert werden. Der Gummibeschichter erhält bislang nur Corde ohne Spleißstelle, welche mit hoher Garantie durch die Beschichtungsanlage laufen können und eine für das zu fertigende Erzeugnis entsprechende Länge besitzen.

Durch unterschiedliche Lauflänge der eingesetzten Garne entstehen am Ende kürzere Reststücke, die noch mehrere hundert Meter Länge besitzen, aber für Reifen- oder Riemencorde nicht mehr einsetzbar sind. Sie fallen aus produktionstechnischen Gründen jedoch erst nach Durchlaufen des gesamten Behandlungsverfahrens an und sind nur durch die enthaltene Spleißstelle für den Gummibeschichter unbrauchbar.

Durch die Anwendung eines neuen produktionsintegrierbaren Spleiß- und Nachbehandlungsverfahrens würde es möglich werden, dass diese Cordreste erst gar nicht mehr entstehen. Damit könnte effektiv zur Ressourcenschonung beigetragen werden.

Gegenüber einem vollständigen Recyclingverfahren wird in dem neuen Verfahren anstelle des gesamten Fadens nur die gespleißte Verbundstelle mit einer kleinen Menge Chemikalien behandelt und mechanisch umgeformt. Dabei kann mit sehr geringem Chemikalien- und Energieaufwand (ca. eine Spleißstelle von ca. 5 cm pro ca. 400 m Cordlauflänge) gearbeitet und die Entstehung von Abfallfäden von den bisherigen 4 % auf 1 % verringert werden.

Im Projektverlauf wurden für die Behandlung gespleißter Polyamidgarne bereits sehr gute Ergebnisse erzielt. Es wurde ein Prototyp erarbeitet, welcher die Spleißumformung reproduzierbar ermöglicht und erste Tests in der Produktion bestanden hat.

Mit der Anwendung des Verfahrens für Polyamid wird im kommenden Jahr eine starke Verringerung der Abfallmenge an Polyamid erwartet.

Hinzu kommt, dass bereits beim Herstellen der Fasern Umweltbelastungen reduziert werden können, da eine vollständige Materialnutzung eine Schonung der natürlichen Ressourcen bewirkt. Ein besonderer Schwerpunkt an dieser Stelle stellt das Verfahren zur Herstellung der Viskose dar, welches immer noch eine starke Belastung für die Umwelt bedeutet. Besonders für diese Fasergruppe ist eine Abfallvermeidung von hoher Umweltrelevanz (Belastung durch Schwefelkohlenstoff, Laugen, Salze, besonders auch Schwermetallsalze).

Im noch geplanten zweiten Projektabschnitt sollen die Untersuchungen zu Rayoncorden neben denen auf Polyester basierenden Typen im Mittelpunkt stehen.

Darüber hinaus ist ein Transfer des Verfahrens in die gesamte Cordindustrie geplant. Insbesondere hieraus ergeben sich besonders starke Effekte bei der Schonung der vorhandenen Ressourcen und der Verminderung der Schadstoffemissionen.

Der Lösungsweg sollte, beginnend durch eine Literatur- und Patentrecherche, eine Entwicklung von geeigneten Chemikalien und Technologievarianten beinhalten, die nach chemischen Aspekten Reaktionsmöglichkeiten der Polymere sowie Klebetechniken nutzt, um Modifizierungen der Faserabschnitte durchzuführen. Die Entwicklungsarbeiten orientierten sich dabei an zu prüfenden Festigkeits- und Oberflächenparametern für die Corde sowie an einer Integrationsfähigkeit des Verfahrens in den bestehenden Produktionsprozess.

5. Hauptteil

5.1 Literatur- und Patentrecherche

Entsprechend der vorgesehenen Arbeitsschritte wurde mit einer Literatur- und Patentauswertung das Wissen über technisch bereits untersuchte und zum Teil realisierte Verfahren zum Spleißen von Garnen vervollständigt. So sind beispielsweise neben dem Druckluftspleißen (Spleißen durch Luftverwirbelung der Garnenden) auch Verfahren unter Wärmezufuhr (Heißluft) oder mit Befeuchtung des Luftstromes beschrieben. Im einzelnen wurden folgende Verfahren ermittelt:

Druckluftspleißer

Durch in den Spleißkanal einströmende Druckluft werden die Filamente verwirbelt und um den Gegenfaden geschlungen. Derartige Verfahren werden auch in der Cordindustrie eingesetzt. Mit tragbaren Handgeräten bzw. leicht zu transportierenden Geräten werden die Fäden miteinander verbunden. Eine hohe Mobilität ist erforderlich, um die Vielfältigkeit der anfallenden Spleißaufgaben zu erfüllen. Stationäre Geräte, die speziell nur auf eine Garnsorte eingestellt werden, können hier kaum eingesetzt werden.

In Patentschriften werden neben verschiedene Strömungskanälen oder Fadenführungen auch Vorbereitungszonen, Prinzipien zum Parallelisieren der Einzelfilamente vor dem Verwirbeln [Vol83], [RH87], [ZM89], [MRZ89], [Mau92], [RZ81], [CZ88], mechanische Kämmelemente oder Riemchen und ein keilförmiger Spalt zum Ausdünnen der Fadenenden [Vog90] beschrieben, um ein möglichst optimales Erscheinungsbild der Spleißzonen sicherzustellen.

Mit technisch und mechanisch sehr aufwendigen Verfahren wird hier versucht, den Spleißbereich dünn zu gestalten. Diese Techniken eignen sich jedoch vorwiegend für Kurz- und Stapelfasern und wurden daher für die Textilindustrie entwickelt. Beim Einsatz von Filamentfäden und den wechselnden Anforderungen im Cordbereich führen diese Methoden jedoch nicht zum Erfolg.

Thermospleißer

Hier wird über eine Wärmequelle die einströmende Spleißluft erwärmt [Wir90].

Für diese Spleißmethode ist eine aufwendige Temperatursteuerung und eine spezielle Anpassung auf jeden Fadentyp erforderlich. Da mit ca. 5 bar Druckluft gespleißt wird, sind auch Sicherheitsmaßnahmen für die Arbeiter erforderlich, um eine Verbrennungsgefahr mit überhitzter Luft auszuschließen. Ein mobiler Geräteaufbau ist für dieses Spleißprinzip nur schwer zu realisieren.

Aquaspleißer bzw. Befeuchtung der Spleißluft mit verschiedenen Flüssigkeiten [CIS02]

Bei diesen Verfahren erfolgt eine Anreicherung der Spleißluft mit einer Flüssigkeit, die auf der Faser verbleibt bzw. auch durch eine anschließende Trocknung wieder entfernt werden kann. Durch dieses Prinzip soll die Geschmeidigkeit der Garne verbessert werden.

Da dieses Verfahren aber eine Verschmutzungsgefahr der Spleißanlage und auch des Fasermaterials durch Überschüsse in sich birgt, wurde versucht, auch Entsorgungsmöglichkeiten des Befeuchtungsmittels zu integrieren. Mittels Absaugdüsen können Überschüsse an Flüssigkeit entfernt werden.

Diese Verfahren stellen jedoch einen sehr hohen gerätetechnischen Aufwand dar und können auch die bestehende Problematik der Verdopplung der Filamentanzahl im Spleiß nicht beseitigen.

Derartige Verfahren zum Anlösen der Fasern mit einem geeignetem Lösemittel oder einen direkten Eintrag von Klebstoff während des Spleißprozesses zu nutzen könnte zwar eine wirksame Reduktion der Spleißausdehnung auch während der späteren Dippprozesse bewirken. Der Einsatz von Klebstoffen oder auch anlösenden Flüssigkeiten würde jedoch auch bei einem integrierten Absaugprozess in kurzer Zeit zum Verstopfen der Düsen und Verkleben der Anlage führen. Aufwendige Spülprozesse zur Erhaltung der Prozesssicherheit wären hier erforderlich. Eine nachträgliche Behandlung des Spleißes durch einen wie im Projekt beschriebenen Lösungsweg ist an dieser Stelle sehr viel einfacher zu realisieren und einem kombinierten Spleiß- und Klebprozess vorzuziehen.

Anlösen und Beseitigen des Schlichtemittels

Durch Ablösung bzw. Anlösen des Schlichtemittels [MM89] vor dem Rückdrehen und Verwirbeln soll hier eine bessere Verwirbelung der Filamente erreicht werden. Rückstände des alkalischen Mittels zum Anlösen verbleiben jedoch auf der Faser und können diese mit der Zeit schädigen. Zusätzlich ist die Verträglichkeit mit dem nachfolgenden Dipp zu prüfen.

Doppelspleiße [Fuj 90] oder auch Dreifachspleiße

Geräte zur Herstellung von Doppelspleißen sind im Handel verfügbar und werden auch in der Firma zum Spleißen dicker Corde verwendet. Aber auch die aus diesen Verfahren hergestellten Spleiße bedürfen einer Nachbehandlung, um die Aufnahme an RFL an dieser Stelle zu verringern.

Des Weiteren werden in der Literatur Verfahren zum Spleißen von Corden aus drei Fasersträngen beschrieben. Hierbei entsteht nach dem Rückdrehen der Windungen eine Spleißregion, die sich aus drei versetzt angeordneten Einzelspleißen zusammensetzt. Die Einzelspleiße sind hier [Way67] manuell verklebt. Nach dem Spleißen wird der Cord erneut verdrillt, so dass optisch nur wenig Dickenabweichung sichtbar wird. Diese Technik erfordert jedoch einen hohen Zeitaufwand und Anlagen- und Raumbedarf und ist daher nur schwer in den Prozess zu integrieren. Käufliche Geräte, welche dieses Verfahren nutzen, sind nicht bekannt.

Direkte Klebeverfahren

Des Weiteren existieren Verfahren zum direkten Verkleben der Garnenden ohne vorherige Verwirbelung der Filamente [DS68]. Es werden zwar Modellaufbauten beschrieben, aber mechanische Geräte sind im Handel nicht verfügbar.

Ziel des neuen Verfahrens ist es, die einfache und mobile Luftspleißtechnik ohne aufwendige Vorbereitung der Faserenden nutzen zu können, um die Faserstränge miteinander zu verbinden. Damit wird gleichzeitig eine bereits gute Grundfestigkeit der Faserverbindung erreicht. Mittels einfach zu handhabender Nachbehandlung wird im Anschluss eine optimale Spleißgeometrie geschaffen. Bedingung ist, dass das gute Benetzungsverhalten der Faser gegenüber der nachträglichen Beschichtung im Spleißbereich nicht verändert werden darf.

5.2 Herstellung von Spleißverbindungen

Es wurden für Polyamid und Aramid eine ausreichende Anzahl von Spleißverbindungen nach den praxisüblichen Verfahren hergestellt.

Die auftretenden Fehler wurden beurteilt und systematisch erfasst. Es erfolgte eine statistische Auswertung der Dimensionsstabilität der Spleißknoten. Auf Grundlage dieser Angaben erfolgte die Auslegung der Versuchsapparaturen hinsichtlich:

- Abmessungen für Heizplatten
- Abmessung der Druckplatten
- Haltevorrichtungen
- einzustellenden Spaltbreiten
- Dosiereinrichtung, Dosiermenge

Die Längenausdehnung der Spleiße liegt je nach verwendeter Blaskammer und Garnart zwischen 2,5 und 3 cm.

Für Spleiße mit dieser Ausdehnung wurde eine Behandlungsfläche von 5 x 10 cm als ausreichend eingeschätzt. Damit ist es möglich, auch Übergänge weich zu verformen.

Bisherige Spleißverbindungen weichen optisch im Durchmesser ca. um 50 % von der Ausgangsfaser ab. Zu realisierende Spaltbreiten sollten sich daher an der optischen Breite des Ausgangfadens orientieren. Variationsbreiten von 0,2 bis ca. 1 mm sollten für diese Zwecke ausreichend sein.

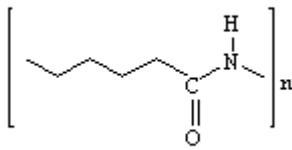
5.3 Vorversuche zur Auswahl geeigneter Reagenzien

Zu Beginn des Projektes wurden zunächst Untersuchungen zur Modifizierung der Fasern nach allgemeinen chemischen Aspekten durchgeführt. Dieses Arbeitspaket sollte sich auf bekannte chemische Reaktionen der Polymere stützen und Anhaltspunkte für die Geräteentwicklung sowie Verarbeitungstemperaturen und Chemikalienbeständigkeit der verwendeten Materialien liefern. Dazu wurden verschiedene Chemikalienmischungen hergestellt, die Fasern damit benetzt und Reaktionen unter Wärmeeinwirkung herbeigeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden durch Konzentration der Einsatzstoffe und Temperatur gezielt beeinflusst, um die gewünschte Plastifizierbarkeit mit minimalem Zeitaufwand zu erreichen.

5.3.1 Polyamid

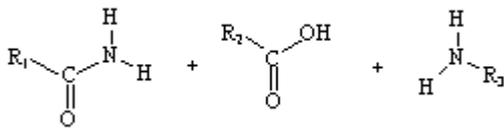
Bei Polyamiden handelt es sich um eine Gruppe voll synthetischer Faserstoffe aus linearen Makromolekülen, deren Kette eine Wiederholung der funktionellen Amidgruppe aufweist. Sie entstehen durch Polymerisation oder durch Polykondensation. Sie lassen sich nach ihrem Aufbau in zwei Gruppen einteilen. Typ 1 entsteht aus Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, Typ 2 entsteht aus Aminocarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten (in der Regel Lactamen) [SF96]. Markennamen sind Nylon, Perlon, Antron, Tactel, Kevlar, Meryl, Noval, Schwarzafil, Schwarzalon, Supplex und Sylkharesse.

Der bedeutendste Vertreter des Typs 2 ist Polyamid 6, welches aus dem Caprolactam gewonnen wird.



Formel 1: PA6

Polyamidfasern besitzen eine hohe Festigkeit mit hoher Dehnung. Bekannt ist aber auch ihre Quellfähigkeit im Wasser und ihre Instabilität gegen einige Säuren und UV-Strahlung. Folgende Abbauprodukte können bspw. durch den Kontakt mit Säuren entstehen:



Formel 2: Abbauprodukte des PA

Hydrolysereaktionen sind auch in Gegenwart von Basen und Aminen möglich. Derartige Abbaumechanismen können genutzt werden, um ein Verkleben der einzelnen Faserfilamente zu erreichen und gleichzeitig eine Verformbarkeit des Spleißbereiches bei niedrigeren Temperaturen, unterhalb der sonstigen Erweichungsgrenze von 170 - 210 °C beim aliphatischen PA zu ermöglichen.

Weiterhin sind auch verschiedene Lösemittel für Polyamid bekannt. Dazu zählen nicht nur Formamide, sondern auch verschiedene Lösemittelkombinationen. In [SF96] wird bspw. ein Gemisch aus Kresolen, Xylenolen und Phenolen für Polyamid-6.6 beschrieben.

Zur Behandlung gespleißter Polyamidgarne wurden im Projekt folgende Lösemittel getestet:

- Formamide
- Alkohole
- chlorierte Kohlenwasserstoffe
- organische Säuren
- verdünnte organische Säuren

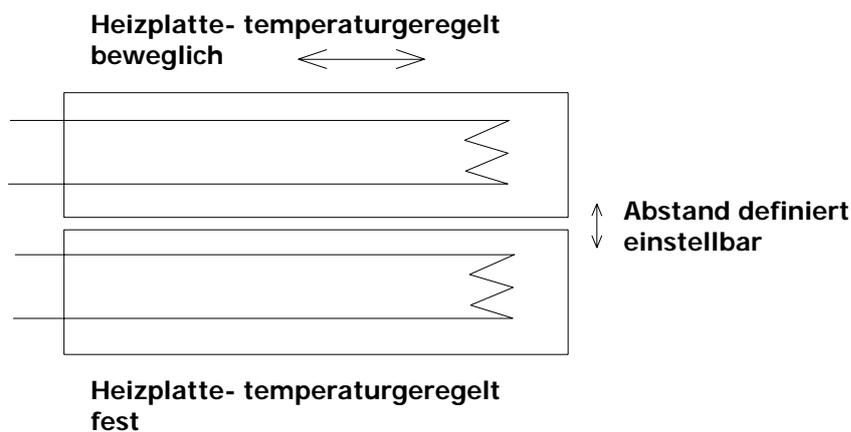
Des Weiteren wurden verschiedene Klebstoffe zum Anlegen der Fasern getestet:

- Epoxidharze
- Cyanacrylate
- Celluloseacetate
- RFL
- modifizierte RFL

Versuchsdurchführung und beginnende Technologieentwicklung

Für die Durchführung der Versuche wurde zunächst eine einfache Heizplatte bzw. auch ein Wärmeschrank verwendet. Da jedoch auf diese Weise keine Formgebung erreicht werden konnte, wurden zunächst einfache Hilfsmittel zum Rollen der Spleiße angefertigt.

Es wurde versucht, den Faden zwischen zwei planparallelen Platten, welche mit definierten Abstandshaltern ausgerüstet und gegeneinander beweglich waren, zu rollen. Nach erfolgter Eignungsüberprüfung wurden die Platten mit einem Heizungssystem ausgestattet, welches es erlaubte, Temperaturen bis 200 °C auf die Faser auszuüben.



Zeichnung 1: Versuchsanordnung zum Kleben der Spleiße unter Temperatureinwirkung

Die Dosierung der aufzubringenden Reagenzien erfolgte mittels Tropfpipette, später dann mit Eppendorfpipette, um die notwendigen Dosiermengen zu ermitteln.

Aus den erfolgten Vorversuchen wurde für Polyamid die geeignetste Variante ausgewählt und der entsprechende Gerätebau durch die SURA Instruments GmbH eingeleitet.

Nachfolgendes Bild beschreibt das Ergebnis, welches durch die Umformung von Polyamidspleißen unter Einwirkung des ausgewählten Reagenzes erzielt werden kann.

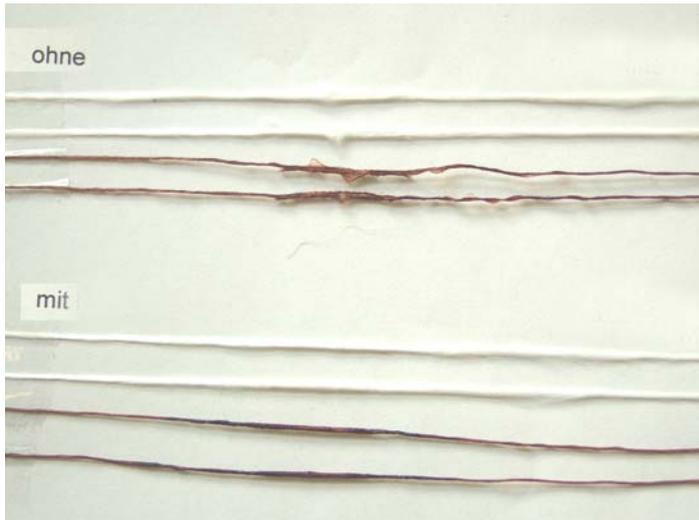


Abb. 3: Polyamidgarn vor und nach der Behandlung der Spleißknoten

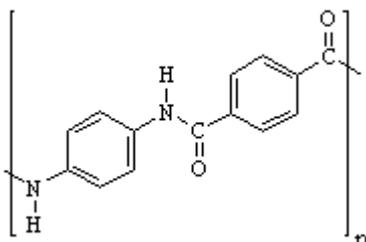
Für Polyamidgarne konnte bereits zu einem relativ frühen Zeitpunkt mit dem Bau eines Gerätes begonnen werden, da für diese Faser ein geeignetes Reagenz zur Umformung gefunden wurde. Die Spleiße erreichen nach der Umformung eine gute Festigkeit und kaum noch sichtbare Dickenunterschiede. Die Benetzung mit RFL und ihre Haftung wird durch die Behandlung nicht beeinträchtigt. Optimierungsversuche zur Reagenzkonzentration sowie Geräte- und Prozessparametern erfolgten entsprechend des Standes der späteren Geräteentwicklung.

5.3.2 Aramid

Die chemische Beständigkeit der aromatischen Polyamide, zu denen die Aramidfaser gehört, ist wesentlich höher. Es gibt zwei generelle Arten.

| | | |
|--------|--------------------------------|--|
| Nomex | Poly(m-phenylenisophthalamid) | hohe thermische und Flammenresistenz |
| Kevlar | Poly(p-phenylenterephthalamid) | hohe thermische und Flammenresistenz und außergewöhnliche Zugfestigkeit |

Zusätzlich existiert eine von Kevlar abgeleitete Copolymerfaser, bei deren Herstellung zusätzlich zum Poly(p-phenylenterephthalamid) 3,4-Diaminodiphenylether zugegeben wird. Sie ist unter dem Namen Technora bekannt. Sie besitzt aufgrund der Etherstrukturen eine höhere Flexibilität.



Formel 3: Kevlar (Fasernamen Twaron)

Aramid besitzt gegenüber dem aliphatischen Polyamid keinen Schmelzpunkt. Bei Temperaturen über 400 °C verkohlt die Faser und diese Schicht wirkt dann isolierend und schützt das darunter liegende Material vor Wärme- und Flammeneinwirkungen [Pie02].

Ob eine thermische Umformung des Materials unter Einwirkung von Säuren und Druck erreichbar ist sollte innerhalb des Projektes geprüft werden. Im so genannten Air-Gap-Verfahren wird die Faser als Komplex mit Schwefelsäure, welcher bei 70 °C schmilzt, versponnen [Bla73], [Bla75].

Im Gegensatz zum Spinnprozess, bei welchem dünne Fasern gebildet und in Spülbädern von Säure wieder frei gewaschen werden und so ihre ausgezeichnete Festigkeit erhalten, besteht für das zu entwickelnde Verfahren eine völlig andere Situation:

Wird der Spleiß mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt, sinkt die Festigkeit des behandelten Abschnittes durch die Komplexierung und damit verbundene Desorientierung der einzelnen Faserabschnitte stark herab. Die danach durchzuführende mechanische Umformung des Spleißes ist schwer zu realisieren. Hinzu kommt, dass eine Entfernung der Schwefelsäure mittels Wärmeeintrag nicht möglich ist. Hierzu sind aufwändige Spülbäder notwendig. Derartige Waschverfahren sind nur schwer in den Gesamtprozess der Spleißnachbehandlung integrierbar. Hinzu kommt, dass Säureeinschlüsse kaum vermeidbar sind und dadurch die Festigkeit des Fasermaterials sinkt.

Diese Methode der Spleißnachbehandlung konnte daher nicht weiter genutzt werden.

In der Literatur wurden einige Modifizierungsmöglichkeiten von Aramidfasern vorgestellt.

In [CH89] wird die Herstellung von Kevlar in N-Methylpyrrolidon und Calciumchlorid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid beschrieben.

Die Umformung der Spleiße in einer Lösung von Calciumchlorid in N-Methylpyrrolidon wurde untersucht. Hier konnten aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Eine thermisch-mechanische Umformung der Fasern in der Salzlösung mit entsprechend kurzer Reaktionszeit war nicht möglich. Auskristallisierendes Salz erschwerte die Versuche.

Aufgrund der hohen Toxizität von Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde die in [Pie02] beschriebene Umsetzung nicht näher untersucht. Das gesundheitliche Risiko für die Arbeiter wurde als zu hoch eingeschätzt, da eine ständige Absaugung für die abdampfenden Gase im Produktionsprozess nicht verfügbar ist.

Weiterhin stellen chemische Modifizierungsvarianten der Amidbindung Möglichkeiten dar, eine Veränderung des Spleißknotens zu ermöglichen. Dazu gehören die Umsetzung mit Chlorsulfonsäure, Isocyanaten [Pie02] oder auch mit Epoxidharzen. Des Weiteren könnte durch eine Oxidation zum Chinonimid durch ein geeignetes Oxidationsmittel eine anschließende Umsetzung bspw. mit einem Schmelzklebstoff auf Polyesterbasis oder auch mit phenolischen Substanzen ermöglicht werden.

Im Folgenden wurden deshalb verschiedene Klebprozesse untersucht, um den Durchmesser des Spleißknotens zu verringern und die Fasern anzulegen. Der Klebprozess sollte dabei in möglichst kurzer Zeit erfolgen und unter Einwirkung von Temperatur zu beschleunigen sein. Ziel war eine möglichst effektive Durchmesserreduzierung. Gleichzeitig darf aber die nachträgliche Benetzung des gespleißten Bereiches mit RFL nicht

beeinträchtigt werden, da sonst die Haftung zur Gummischicht nicht gewährleistet werden kann.

Folgende Klebungen wurden untersucht:

- Umsetzung mit Isocyanaten
- Umsetzung mit Cyanacrylaten
- Umsetzung mit Epoxidharzen
- Verklebung mit Latex
- Verklebung direkt mit RFL
- Verklebung mit Schmelzklebstoffen
- Verklebung mit modifizierter RFL

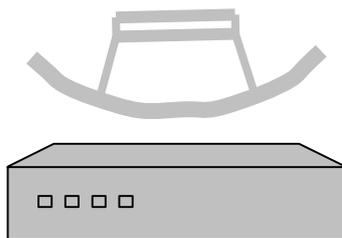
Versuchsdurchführung und beginnende Technologieentwicklung

Zur Realisierung der Spleißverklebung wurde eine Modellvariante geprüft, welche ohne Verwendung von Abstandshaltern mit einer gekrümmten Fläche eine Rollbewegung des Fadens erreichen sollte.

Für die Handversuche wurde zunächst eine beheizbare Platte verwendet sowie zum Rollen der Spleiße eine gewölbte Stahlplatte mit Handgriff. Zum besseren Transport des Fadens wurden beide Flächen mit einer chemikalienresistenten thermisch, beständigen Silikonmatte ausgestattet.

Mittels gewölbtem Handgriff wurden die Spleiße gerollt und so auch die herausragenden Einzelfilamente angelegt. Temperaturen, Behandlungszeiten, Chemikalien bzw. auch Klebstoffe wurden variiert und in ihre Wirkstoffkonzentration an die Größe des Spleißes und den zu erzielenden Effekt angepasst.

Hilfsmittel zum Rollen der Spleiße unter Temperatureinwirkung



Oben: gewölbte Stahlplatte

Unten: Heizplatte

Zeichnung 2: Versuchsanordnung zum Rollen der Spleiße unter Temperatureinwirkung

Viele Klebeversuche wurden durchgeführt. Nachfolgende Bilder und Beschreibungen belegen die durchgeführten Untersuchungen.

Die ersten beiden Bilder zeigen Spleißverbindungen unterschiedlicher Aramide, welche mit Schmelzklebstoffen der Fa. Jowat AG verklebt wurden.

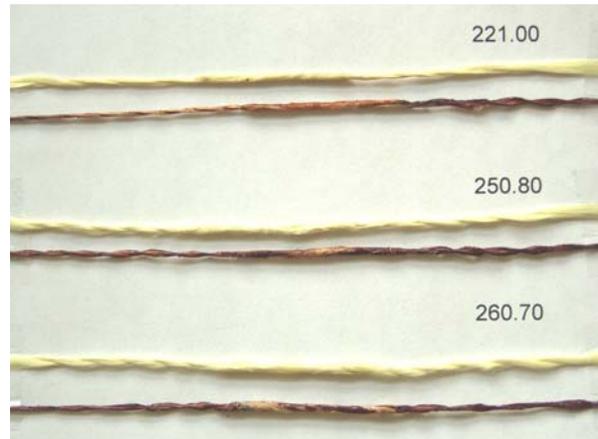


Abb. 4: Verklebung von Aramidspleißen mit verschiedenen Schmelzklebstoffen, Technora 1670 x 1 z 200 K 119.518-1

Abb. 5: Verklebung von Aramidspleißen mit verschiedenen Schmelzklebstoffen, Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1

Für die Verklebung wurde der Schmelzklebstoff verflüssigt und die Spleißstelle über einen Spalt mit Klebstoff benetzt. Anschließend wurde der Spleiß bei Raumtemperatur gerollt. Probleme bei dieser Verklebung sind zum einen die genaue Dosierung und Verteilung des Klebstoffes aufgrund seiner hohen Viskosität. Zum anderen wird die Aufnahme der RFL im nachfolgendem Dippprozess erschwert. Der Spleißbereich zeigt helle Schattierungen.

Nachfolgend wurden Verklebungen mit Cyanacrylaten untersucht sowie eine Beschichtung mit RFL im Anschluss.

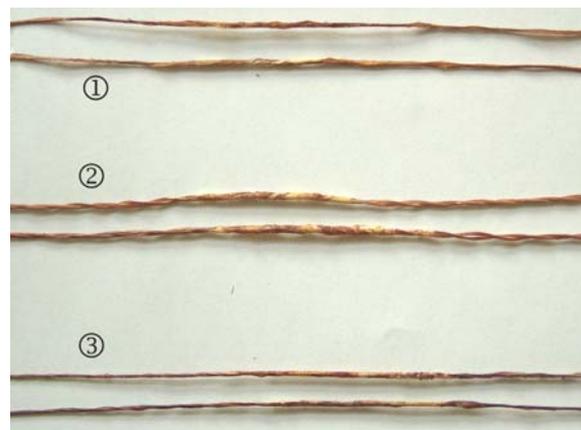
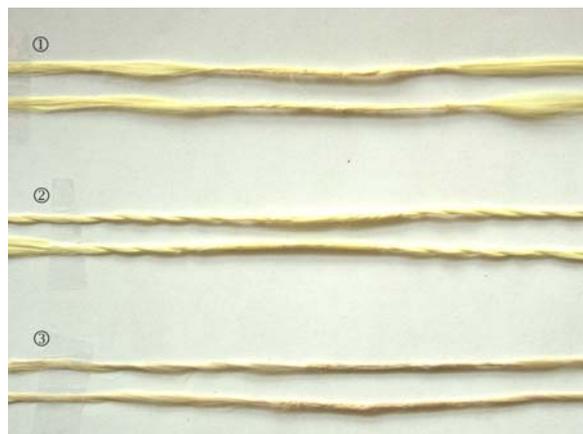


Abb. 6: Verklebung von Aramidspleißen mit Cyanacrylat (Fa. Stanger)

Abb. 7: Verklebung von Aramidspleißen mit Cyanacrylat (Fa. Stanger), RFL-Beschichtung

Twaron 1008 1680 x 1 T0 K119.513-0

1

Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1

2

Technora 1670 x 1 z 200 K 119.518-1

3

Vorteile dieser Art der Faserverklebung ist, dass sie bei Raumtemperatur erfolgen kann. Der Klebstoff wurde mittels eines kommerziellen Dosiergerätes (Fa. GLT), Druckluft und Kartuschensystem auf den Spleiß appliziert. Im Anschluss wurde sofort kalt gewalzt, da die Härtung sofort einsetzt. Nachteilig ist jedoch auch bei dieser Klebevariante die schlechte Aufnahme von RFL im Spleißbereich.

Deshalb wurde im Folgenden versucht, einen Klebstoff zu finden, der eine gute Benetzung der Aramidfaser ermöglicht und zugleich kein Risiko für die nachfolgende RFL Beschichtung darstellt.

Es wurden Verklebungen mit Wasser basierendem Neopren Latex durchgeführt. Der Latexauftrag erfolgte mit Tropfpipette. Im Anschluss wurden die Spleiße bei 150 °C bis zum Einsetzen der Härtung gerollt.

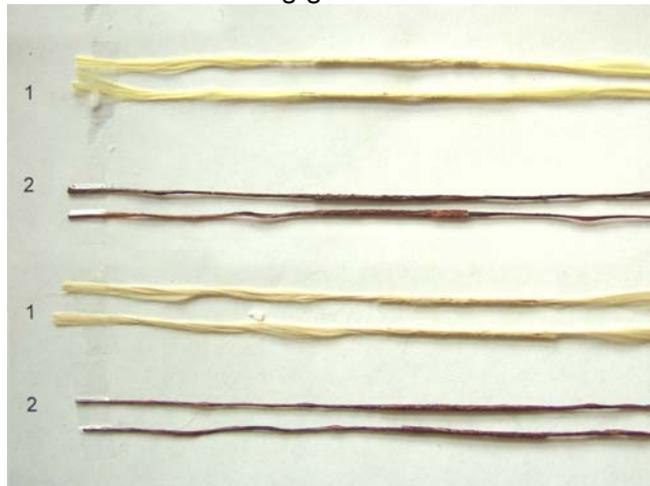


Abb. 8: Verklebung von Aramidspleißen mit Neopren Latex, Beschichtung mit RFL

Obere Faser Twaron 1008 1680 x 1 T0 K119.513-0

Untere Faser Technora 1670 x 1 z 200 K 119.518-1

Vorteil dieser Art der Verklebung ist die gute Flexibilität des Spleißes. An dieser Stelle wurde auch versucht, direkt RFL zum Verfestigen und Reduzieren der Spleißgeometrie zu nutzen. Die Klebekraft der reinen RFL-Lösung ist jedoch zu gering, um einen ausreichenden Klebeeffekt zu erreichen. Daher wurde versucht, auf Grundlage von RFL zu neuen Klebesystemen zu gelangen. Dies gelang durch den Zusatz von wasserunlöslichen Klebepulver bzw. emulgierbaren Harzen. Diese Klebstoffe wurden mittels Tropfpipette aufgetragen und die Spleiße bei 150 °C bis zur einsetzenden Härtung gerollt. Die Spleißstellen erscheinen bereits nach dem Klebeprozess entsprechend der enthaltenen RFL dunkel. Nachfolgende Benetzungsprobleme treten nicht mehr auf.



Abb. 9: Verklebung von Aramidspleißen mit Schmelzklebepulver modifizierter RFL

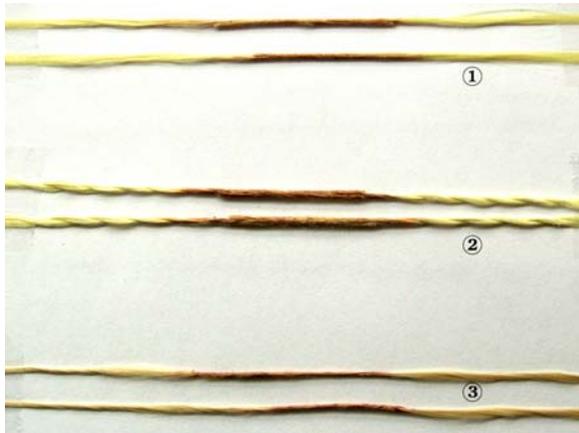


Abb. 10: Verklebung von Aramidspleißen mit Schmelzklebepulver modifizierter RFL, RFL beschichtet



Abb. 11: Verklebung von Aramidspleißen mit Epoxidharz modifizierter RFL

Abb. 12: Verklebung von Aramidspleißen mit Epoxidharz modifizierter RFL, RFL beschichtet

| | |
|--|---|
| Twaron 1008 1680 x 1 T0 K119.513-0 | 1 |
| Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1 | 2 |
| Technora 1670 x 1 z 200 K 119.518-1 | 3 |

Eine Umsetzung der beiden geeigneten Klebevarianten auf das mechanische Umformgerät muss noch erprobt und gegebenenfalls optimiert werden. Weitere Versuche sind an dieser Stelle erforderlich.

5.4 Technologieentwicklung

In diesem Arbeitspaket sollten geeignete Versuchsanlagen aufgebaut werden, mit denen eine Umformung der mit Chemikalien benetzten Spleißverbindungen erfolgen kann. Folgende zwei Technologievarianten wurden je nach Garnart zur Spleißumformung geprüft:

5.4.1 Technologieentwicklung Polyamid

Für die Behandlung der Polyamidspleiße wurde ein Gerät entworfen, das zwei horizontal gegeneinander bewegliche beheizte Platten beherbergt.

Im angeschalteten Zustand werden beide Platten permanent beheizt. Eine Regelschleife sorgt für kleinste Abweichungen vom Sollwert (einstellbar von 130 °C bis 180 °C).

Durch eine externe Steuerung, die diese Heizregelung übernimmt, wird mit Auslösen eines robusten Tasters an der Außenhülle des Grundgerätes folgender Vorgang automatisch bearbeitet:

- 1) Auseinanderfahren der Plattenmodule
- 2) Dosierung der Naßchemie (einstellbar von 2,5 µl bis 10 µl)
- 3) Einfahren des Fadens mit Halterung
- 4) Bewegungsablauf des gegeneinander Reibens beider Module
- 5) Ausfahren des Fadens
- 6) Übereinanderfahren der Plattenmodule (Ausgangsstellung)

In folgender Abbildung ist die Fadenaufnahme dargestellt. Dazu wurde das Gerät geöffnet. Im geschlossenen Zustand wird der Faden dabei von links bzw. rechts in die mit Federkraft fixierten Halter von oben eingespannt. Der gespleißte Knoten liegt dabei genau auf dem mittleren Block. Mit Auslösung des Vorganges spritzt aus der kleinen Öffnung genau soviel Flüssigkeit, dass der Knoten, der diese Flüssigkeit sofort aufsaugt, vollständig benetzt ist. Im unteren Teil der Abbildung erkennt man die Heizplatte, die auf den Isolierkörper geschraubt wurde.

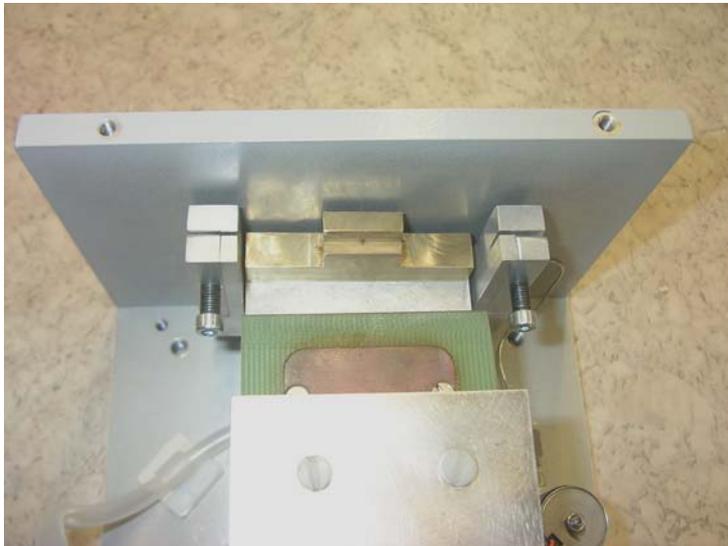


Abb. 13:
Ansicht der internen Fadenhalterung mit mittig angeordneter Befeuchtungsöffnung

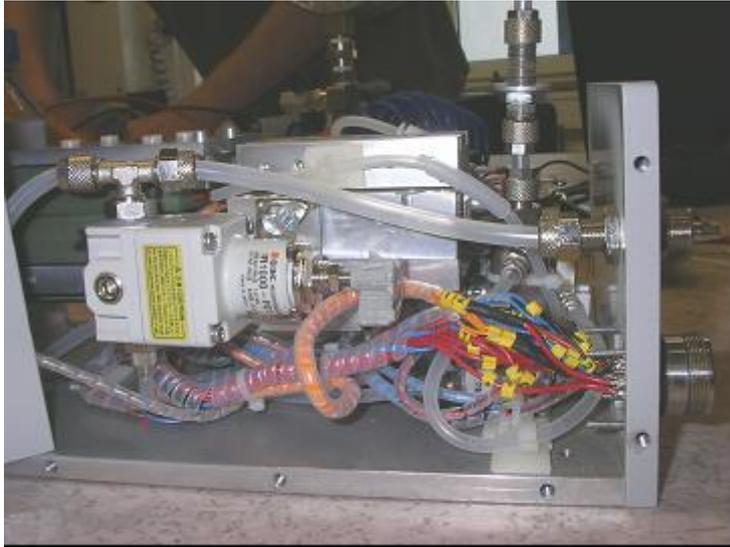


Abb. 14:
Anschlussterminal für externe Steuerung, Druckluftversorgung sowie intern präzise aufbereiteten Feindruck

Für die Dosierung von Mengen im μl -Bereich musste eine Lösung gefunden werden, die sowohl reproduzierbare Ergebnisse als auch Langzeitstabilität liefert. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass das Ergebnis des Glättungsvorganges in entscheidendem Maße von der Menge der dosierten Chemikalie abhängig ist. Bei diesen Vorversuchen wurde die Flüssigkeit über eine Pipette manuell auf den Knoten getropft. Für einen späteren Einsatz unter Produktionsbedingungen ist dieser Weg unzureichend.

Im Demonstrator wird das Vorratsgefäß für die Flüssigkeit daher mit Druck beaufschlagt und für die Dosierung eine definierte Zeit über eine Kanüle mit festem Strömungswiderstand entleert. Unter diesen Bedingungen war es möglich, ein reproduzierbares Flüssigkeitsvolumen in den Knoten zu tragen. Dabei macht man sich stark von zwei Parametern abhängig:

- 1) Druck
- 2) Öffnungszeit des Ventils

Für die Druckaufbereitung wählten wir einen hochpräzisen Druckminderer, der im Ausgangsdruckbereich ab bereits 200 mbar (rel.) reproduzierbar arbeitet. Für das Magnetventil wurde eine Ausführung gewählt, die extrem schnelle Öffnungs- und Schließzeiten (im einstelligen Millisekundenbereich) gewährleistet. Damit lagen wir eine Größenordnung unter den Anforderungen unserer praktischen Anwendung. Langzeittests bestätigten die hervorragende Eignung dieses Ventils, das mediengetrennt arbeitet. Medienberührende Teile sind hier ausschließlich aus PTFE gefertigt.

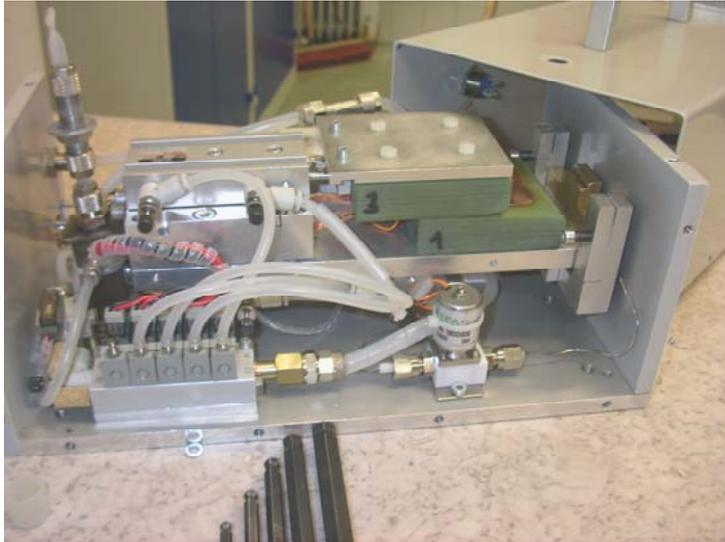


Abb. 15:
Gesamtansicht des Innenaufbaus
mit pneumatisch angetriebenen
Heizplattenmodulen, Ventilinsel,
Präzisionsdosierventil und
Nachfülleinrichtung

In der oberen Abbildung der Gesamtansicht des geöffneten Gerätes erkennt man die Anordnung der beiden isolierten Heizmodule und deren pneumatischen Antrieb. Letzterer gewährleistet neben der Bewegung der oberen Platte ebenfalls deren gelagerte Führung, so dass im Interesse eines kompakten Aufbaus auf zusätzliche Führungselemente verzichtet werden konnte. Gleiches gilt für den Antrieb der Fadenhalterung, die am Anfang und Ende des Glättungsvorganges ein- bzw. ausgefahren wird.

Im Vordergrund ist die extrem miniaturisierte Magnetventilinsel zu sehen, die die pneumatischen Antriebe versorgt. Der gesamte Aufbau konnte durch konsequente Miniaturisierung in den kompakten Maßen von 350 mm Länge und 150 mm Breite realisiert werden.

Die dazugehörige Steuereinheit wird über ein 30-poliges Kabel mit Bajonettverschluss bzw. 6 mm PE Druckschlauch an das Grundgerät angeschlossen. Im Schaltschrank befinden sich eine pneumatische Wartungseinheit, eine speicherprogrammierbare Steuerung mit Display und Flachtastatur sowie ein leistungsfähiges Netzteil, um die Heizungen im Gerät mit Niederspannung zu versorgen. Als Stellglied für die Heizungsregelung kommt ein wartungsfreundliches kontaktloses Solid State Relay zum Einsatz.

5.4.2 Technologieentwicklung Aramid

Zur Umformung der Aramidspleiße wurde ein Klebprozess als mögliche Alternative ausgewählt.

Um den Klebprozess auch maschinell durchführen zu können, wurden folgende Entwicklungsarbeiten durchgeführt:

Die mechanische Umformapparatur für Polyamid konnte für einen reinen Klebprozess, wie er im Falle des Aramids notwendig war, nicht verwendet werden, da die Verschmutzungsgefahr

durch klebende Komponenten zu groß ist. Es wurde daher eine robuste Versuchsanordnung angestrebt, bei welcher sich zwei in einem diskreten Abstand befindliche Rollensegmente gegeneinander bewegen und den mit Klebstoff getränkten Spleiß auf Garndurchmesser walzen.

Die Mantelfläche der Rollensegmente wurde mit thermisch und chemisch beständigem Silikon ausgestattet, so dass das Anhaften des Klebstoffes weitestgehend vermieden werden kann. Sollten die Silikonfolien dennoch verschmutzt sein, so können diese erneuert werden.

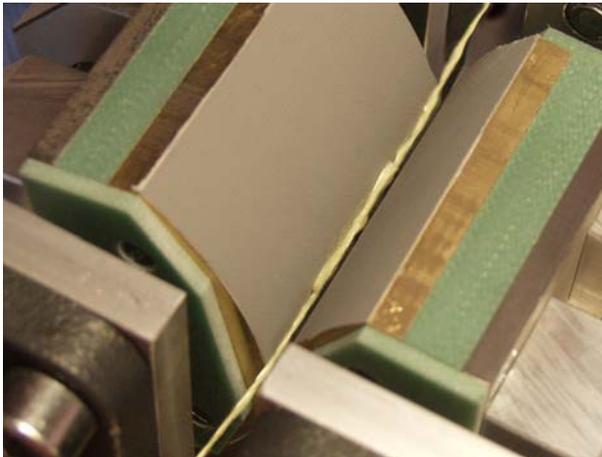


Abb. 16: Klebeapparatur für Aramid, Darstellung der Spleißumformung

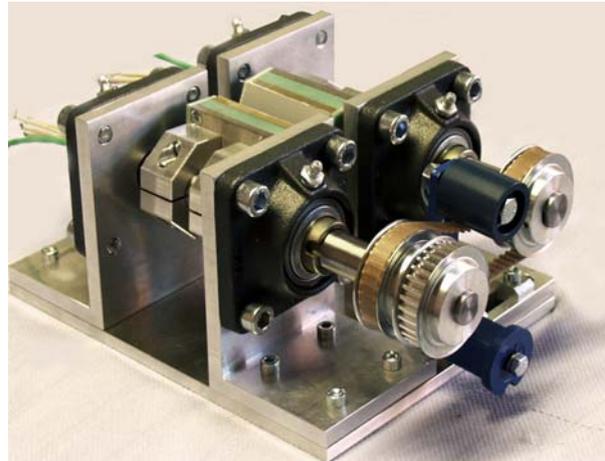


Abb. 17: Klebeapparatur, Ansicht der Umformeinheit

Die Klebstoffdosierung muss bei diesem Versuchsaufbau zunächst manuell erfolgen, da der Klebstoff noch optimiert werden muss.

Diese Versuchsapparatur kann jedoch erst zum Ende der Projektlaufzeit fertiggestellt werden, da aufgrund der notwendigen Anzahl an Vorversuchen mit dem Gerätebau erst zu einem relativ späten Zeitpunkt begonnen werden konnte. Versuche zum Einsatz im Produktionsprozess mit dieser Klebeapparatur konnten daher noch nicht durchgeführt werden.

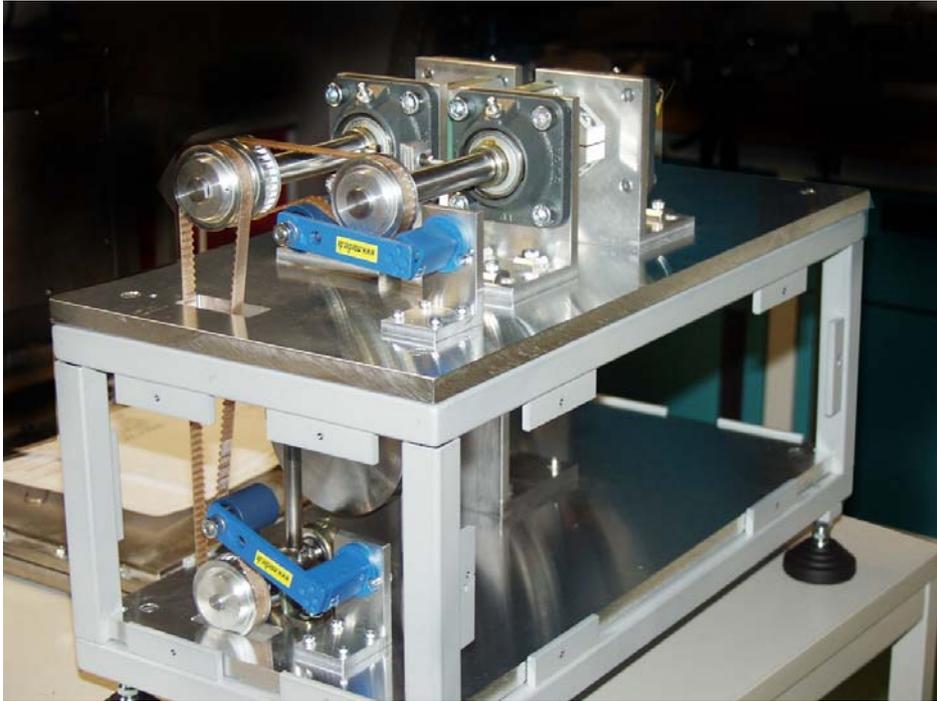


Abb. 20: Klebeapparat und Antriebstechnik

5.5 Applikation der Reagenzien

Mit der Fertigstellung der Versuchsgeräte bzw. Apparaturen begann die praktische Testung der ausgewählten Reagenzien für Polyamid. Die Versuche zum Aramid wurden vorerst an einfachen Versuchsaufbauten durchgeführt, da die maschinelle Apparatur derzeit noch nicht fertig gestellt ist.

Chemikalienmischungen wurden hergestellt, aufdosiert und gerätespezifische Parameter sowie die Chemikalienkonzentrationen und Behandlungszeiten für Polyamidfasern abgestimmt und der Grätebau vervollkommnet.

Innerhalb dieses Schwerpunktes wurde auch eine spezielle Dosierung der Reagenzkomponenten für die Polyamidbehandlung entwickelt und aufgebaut.

5.6 Prüfung von Materialeigenschaften

Es wurden mechanische, optische und messtechnische Kennwerte der betreffenden Corde und Spleißverbindungen ermittelt, welche für Polyamid auch für den späteren Prozess zur Qualitätssicherung herangezogen werden können.

Prüfung der Materialeigenschaften von Polyamid

Die nachfolgende Tabelle enthält Ergebnisse der Prüfung der Materialeigenschaften von Polyamidcorden, welche nach der Behandlung mit dem entwickelten Gerät und Verfahren im Produktionsprozess erreicht werden. Die Kraft und Dehnungsmessung erfolgte mit einer Zugprüfmaschine vom Typ Instron aus mindestens 5 Parallelmessungen.

Tabelle 1: Materialeigenschaften von Polyamid nach der Behandlung
Garnbezeichnung: Nylon 140 HRT 1400 x 1 S 150

| Bezeichnung | Reißkraft in N | Standard- abweichung in N | Reißdehnung in % | Standard- abweichung in % |
|---|----------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Rohzwirn ohne Spleißknoten | 121 | 0,56 | 19,7 | 0,41 |
| Imprägnierter Standardcord | 115 | 2,0 | 18,0 | 1,03 |
| Mit Spleißknoten | 106 | 2,88 | 14,7 | 0,55 |
| Mit Spleißknoten und Nachbehandlung durch das entwickelte Verfahren | 92 | 2,41 | 13,1 | 0,30 |

Für Polyamid wurden durch die Behandlung der Spleiße nach dem entwickelten Verfahren nicht nur optisch die besten Resultate erzielt, sondern auch gute Materialkennwerte.

Im Vergleich zum imprägnierten Standardcord wird eine Restfestigkeit von 80 % erreicht. Dieser Wert liegt deutlich über der im Projektantrag festgelegten Größe von 70 %. Das Verfahren ist einfach in der Handhabung und kann durch das entwickelte Gerät reproduzierbar und sicher durchgeführt werden. Die statistischen Schwankungen der Reißkraft der Einzelmessungen liegen unter 2,5 %.

Die erreichten Festigkeiten und Knotenabmessungen sind für die spätere Anwendung der Fasern tolerierbar.

Prüfung der Materialeigenschaften von Aramid

Die nachfolgend für Aramid aufgelisteten Festigkeiten besitzen nur orientierenden Charakter, da diese Kennwerten nur in Handversuchen ermittelt wurden. Auf die Darstellung der Standardabweichungen der Einzelergebnisse wurde daher verzichtet. Für die Einschätzung der Qualität der Behandlung wurden die Ergebnisse als Anteil der Festigkeit des ungespleißten Zwirns dargestellt. Für Aramid war es das Ziel, eine Festigkeit von mindestens 60 % zu erreichen. Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse, welche nach Verklebung und Umformung der Spleiße erzielt wurden.

Tabelle 2: Materialeigenschaften von Aramid nach der Behandlung

Garn: Twaron 1008 1680 x 1 T0 K119.513

| Klebstoff | Reißkraft in % der ungespleißten Faser ohne Beschichtung | Reißkraft in % der ungespleißten Faser, imprägniert mit RFL |
|--------------------------------------|--|---|
| Schmelzklebstoff Jowatherm 221.00 | 58 | 79 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 250.80 | 61 | 79 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 260.70 | 57 | 79 |
| Cyanacrylat, Fa. Stanger | 70 | 67 |
| Neopren Latex | 34 | 52 |
| RFL, mit Epoxidharz modifiziert | - | 84 |
| RFL, mit Klebstoffpulver modifiziert | - | 73 |

Garn: Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 K 119.517-1

| Klebstoff | Reißkraft in % der ungespleißten Faser ohne Beschichtung | Reißkraft in % der ungespleißten Faser, imprägniert mit RFL |
|--------------------------------------|--|---|
| Schmelzklebstoff Jowatherm 221.00 | 18 | 43 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 250.80 | 28 | 48 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 260.70 | 28 | 44 |
| Cyanacrylat, Fa. Stanger | 24 | 31 |
| Neopren Latex | 14 | 44 |
| RFL, mit Epoxidharz modifiziert | - | 45 |
| RFL, mit Klebstoffpulver modifiziert | - | 53 |

Garn: Technora 1670 x 1 z 200 K119.518-1

| Klebstoff | Reißkraft in % der ungespleißten Faser ohne Beschichtung | Reißkraft in % der ungespleißten Faser, imprägniert mit RFL |
|-----------------------------------|--|---|
| Schmelzklebstoff Jowatherm 221.00 | 36 | 66 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 250.80 | 46 | 58 |
| Schmelzklebstoff Jowatherm 260.70 | 52 | 61 |
| Cyanacrylat, Fa. Stanger | 49 | 43 |

| | | |
|--------------------------------------|----|----|
| Neopren Latex | 25 | 56 |
| RFL, mit Epoxidharz modifiziert | - | 56 |
| RFL, mit Klebstoffpulver modifiziert | - | 53 |

Auswertung Aramid:

Für die Fasern Twaron 1008 1680 x 1 T0 und Technora 1670 x 1 z 200 konnte die Forderung nach einer 60%-igen Festigkeit im Vergleich zur ungespleißten Faser erreicht werden. Die hochverdrillte Faser Twaron 1008 1680 x 1 x 2 s/z 120/120 dagegen konnte nur mit einer unzureichenden Festigkeit verklebt werden. An dieser Stelle ist es unbedingt erforderlich, ein anderes Spleißverfahren (Doppelspleiße) mit höherer Grundfestigkeit zu testen, da die reine Klebung nicht die geforderte Festigkeit der Aramidfaser sichern kann. Weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit auf dem mechanischen Versuchsmodell sind geplant.

5.7 Anwendung der Versuchsapparaturen im Prozess

Die Versuchsapparatur zur Umformung von Polyamidspleißen wurde bei Interkordsa im Produktionsprozess geprüft. Hierzu wurden gemeinsame Versuche aller Projektpartner durchgeführt. Die hergestellten Garnverbunde und die Verfahren wurden charakterisiert bzw. Veränderungen oder Anpassungen der Apparatur an prozessbedingte Parameter durchgeführt.

Für Aramid sind die Versuche noch durchzuführen, da die Apparatur zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht fertiggestellt ist.

5.8 Beschichtung und Prüfung

Die behandelten und umgeformten Corde wurden hinsichtlich ihrer Beständigkeit geprüft. Es wurden Beschichtungsversuche mit RFL durchgeführt und die Materialeigenschaften der Corde geprüft.

Die Haftfestigkeit der RFL auf den gespleißten und nachbehandelten Spleißregionen kann für Polyamid und auch für Aramid als ausreichend eingeschätzt werden.

Eine Veränderung der Zusammensetzung der Beschichtungsbäder (Dipps) durch eingetragene Reagenzien aus den Umformprozessen ist nicht zu erwarten.

6. Fazit

Die Bearbeitung des Projektes ermöglichte die Entwicklung eines produktionstauglichen Verfahrens zur Spleißnachbehandlung von Polyamidcorden. Eine Erprobung des

Geräteprototypen erfolgt derzeit in der Firma. Untersuchungen zur Gummibeschichtung nachbehandelter Polyamidcorde wurden bei Anwenderfirmen erfolgreich durchgeführt. Für Aramid ist die Geräteentwicklung noch nicht abgeschlossen. Klebprozess und Gerätetechnik müssen noch angepasst und optimiert werden. Für die Übertragung des Nachbehandlungsprozesses auf Rayon- und Polyester corde ist weiterer Entwicklungsaufwand erforderlich. Ein weiterführendes Projekt ist geplant. Damit wäre es möglich, alle in der Cordproduktion anfallenden Fasern bzw. deren Spleißstellen uneingeschränkt zu nutzen.

7. Literaturverzeichnis

- [Vol83] Vollm, E.B.: Vorrichtung zum Spleissen von Garn. DE 3337847, Maschinenfabrik Schweizer AG, Horgen, CH,1983
- [RH87] Rebsamen, A.; Halblützel, B.: Verfahren und Anlage zum Verbinden von zwei Fadenenden durch Spleissen. DE 3708303 A1, Maschinenfabrik Schweizer AG, Horgen, CH, 1987
- [ZM89] Zumfeld, H.; Mauris, R.: Fadenspleißvorrichtung. DE 3726507 A1, W. Schlafhorst & Co, 4050 Mönchengladbach, DE, 1989
- [MRZ89] Mauries, R.; Rosen, K.; Zumfeld, H.: Fadenspleißvorrichtung. DE 3935536 A1, W. Schlafhorst AG & Co, 4050 Mönchengladbach, DE, 1989
- [Wir90] Wirtz, U.: Thermospleißer. DE 4030353 A1, W. Schlafhorst AG & Co, 4050 Mönchengladbach, DE, 1990
- [Mau92] Mauris, R.: Vorrichtung zum Vorbereiten von Fadenenden. DE 4222662 A1, W. Schlafhorst AG & Co, 41061 Mönchengladbach, DE, 1992
- [RZ81] Rohner, J.; Zumfeld, H.: Vorrichtung zum partiellen Strecken und Parallelisieren der Fasern eines Fadens zur Vorbereitung eines Fadenverbindvorganges. DE 31 43 263 C2, W. Schlafhorst & Co, 4050 Mönchengladbach, DE, 1981
- [RZ88] Rohner, J.; Zumfeld, H.: Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen einer Spleißverbindung. DE 3607206 C6, W. Schlafhorst & Co, 4050 Mönchengladbach, DE, 1981
- [Vog90] Vogel, A.: Spleißvorrichtung zum Verbinden von Fäden. DE 4008640 A1; Wilhelm Stahlecker GmbH, 7345 Deggingen, DE, 1990
- [CIS02] Corres, N.; Irmen W.; Schmitz, B.: Fadenspleißvorrichtung. DE 10230760 A1, Saurer GmbH & CoKG, Mönchengladbach, DE , 2002
- [CZ88] Cotteuceau, R.; Zuercher, E.: Universalverfahren zum Aufdrehen, Entwirren und Öffnen eines Textilgarns und Vorrichtung zur Durchführung. DE 3823725 A1, Mesdan S.P.A., Salo, Brescia, IT, 1988
- [MM89] Matsui, I.; Maruki, H.: Verfahren und Vorrichtung zum pneumatischen Spleißen gesponnener Fäden. DE 3905637 C2, Murata Kikai K.K., Kyoto ,JP, 1998
- [Fuj 90] Fujiwara, M.,K.: Verfahren und Vorrichtung zum Spleißen von Fäden. DE 4002343 A1, Murata Kikai K.K., Kyoto, JP,1990

- [Way67] Wayne, D.A.: Method for splicing multiply twisted cords. US 3,315,459, Chemical Corporation, New York, N.Y., 1967
- [DS68] Dublin, G.N.; Scott, J.J.: Method of splicing polyamide yarn and bonding composition therefore. US 3,386,871, Chemical Corporation, New York, N.Y., 1968
- [IVC02/03] Jahresbericht des IVC: Die Chemiefaser-Industrie in der Bundesrepublik Deutschland 2002/2003, S. 5
- [SF96] Stoye/Freitag: Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendung. Hanserverlag 1996, S. 178-179
- [Pie02] Tanja Pietzker: Modellreaktionen zur Modifizierung aromatischer Polyamide, Dissertation, Universität Bielefeld 2002, S. 16 u. 33-36
- [CH89] Cheldron, H., Herold, F., Schneller A.: Chem. Unserer Zeit 1989, 23, 181-192
- [Bla73] Blades, H.: U.S. Pat. 3767756 (Du Pont), 1973
- [Bla75] Blades, H.: U.S. Pat. 3869429 (Du Pont), 1975