



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

DIPLOMARBEIT

Behandlung und Abtrennung von Additiven, Störstoffen und funktionellen Faserfraktionen beim Textilrecycling

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften,
Forschungsgruppe Partikeltechnologie, Recyclingtechnologie und Technikbewertung

Unter der Leitung von

Senior Scientist Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Bartl

betreut von

Projektassistent Dipl.-Ing. Wolfgang Ipsmiller, BSc

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Michael Hoi, BSc

Matrikelnummer 01426925

Wien, 2021

Vorwort

Mit dem Schreiben dieser Zeilen neigt sich meine Studienzeit und damit ein ganzer Lebensabschnitt dem Ende zu. Trotz aller Schwierigkeiten die das nicht ganz so einfache Verfahrenstechnik Studium mit sich bringt kann ich nun behaupten um viele Erfahrungen reicher- und für ein neues Kapitel vorbereitet zu sein.

Den größten Dank möchte ich meiner Familie aussprechen ohne deren finanzielle- und moralische Unterstützung dieses Vorhaben wohl nicht möglich gewesen wäre und die trotz gelegentlicher Differenzen immer ihr Vertrauen in mich behalten hat. Um mir das Studium zu ermöglichen haben Sie selbst auf einiges verzichtet und ich hoffe mich dafür irgendwann revanchieren zu können.

Weiters bin ich dankbar so großartige Kommilitonen kennengelernt zu haben, die inzwischen zu guten Freunden geworden sind. Ohne die vielen gemeinsamen Lern-Sessions und die gegenseitige Hilfe wäre es für uns alle kaum möglich gewesen so weit zu kommen. Auch allen anderen Freunden möchte ich dafür danken, dass sie mir bei Problemen immer ein Ohr geliehen haben und mir bei der einen oder anderen Angelegenheit helfen konnten. Ganz besonders gilt dies auch für die Kollerwirt- Stammtischrunde, bei deren Sitzungen ich immer gerne- und lange anwesend bin (fast länger als in den Hörsälen der TU).

Letztendlich möchte ich noch meinen Betreuern bei dieser Arbeit danken, die ich ja bereits bei meiner Bachelorarbeit kennenlernen durfte und die mich von Anfang an freundschaftlich in Ihrer Arbeitsgruppe aufgenommen haben. Herr Bartl und Herr Ipsmiller haben sich wirklich sehr große Mühe gegeben mich bei der Durchführung meiner Abschlussarbeiten zu unterstützen und sind mir mit Ihrem Fachwissen immer zur Seite gestanden. Trotz der Covid-19 Pandemie haben sie alles getan um mich bei dieser Diplomarbeit bestmöglich zu betreuen.

Abstract

Textile products frequently consist of many different materials. Not only fibers but also additives such as colorants, flame retardants and elastomers. If a recycling process is to be developed, it is crucial to separate those additives in order to be able to recover the more valuable fibers. If this succeeds without weakening those fibers, so that they can be spun into a new yarn, this process is reasonable. In order for a process to be ecological as well, the right treatment of wastewater containing extraneous materials must also be considered.

With the knowledge of the chemical properties of materials used in all kinds of fabric it is possible to design a process that will work not only technically, but also economically and ecologically.

This thesis will focus on the chemistry of additives used in the textile industry, give an overview over the worldwide market of textile blends, discuss known technologies for treatment of extraneous materials and examine specific approaches for textile recycling.

Kurzfassung

Handelsübliche Textilien, egal welcher Anwendung sind häufig als textile Blends, also als Mischgewebe ausgeführt. Das bedeutet, dass sie neben den Hauptfasermaterialien auch zahlreiche Additive enthalten, die dem Material seine Eigenschaften verleihen. Das reicht von Färbemitteln für die optische Erscheinung bis hin zu Elastomeren, die mechanische Eigenschaften bestimmen.

Bei Recyclingverfahren werden diese Additive als Störstoffe angesehen, die entfernt werden müssen. Unter Kenntnis der verwendeten Stoffe und deren Chemie ist es möglich Verfahren zu entwickeln, bei denen Störstoffe gelöst oder chemisch umgewandelt werden, um sie dann auf physikalischem Wege abzutrennen. Das alles soll so selektiv geschehen, dass die Fasern der Wertstofffraktion in ihren Eigenschaften nicht beeinflusst werden, sodass sie wieder zu einem Garn versponnen werden können. Gelingt dies und sind die Verfahren außerdem noch wirtschaftlich, kann das große Abfallproblem unserer Zeit speziell im Textilbereich effektiv bekämpft werden.

Inhalt

TABELLENVERZEICHNIS	IV
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
1 EINLEITUNG	1
1.1 ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT	4
2 ÜBERBLICK ÜBER ADDITIVE IN DER TEXTILINDUSTRIE	5
2.1 FÄRBUNG	5
2.1.1 Grundlagen der Färbung von Fasern	5
2.1.2 Flottenfärbung (batch dyeing or exhaust dyeing)	5
2.1.3 Unterscheidung einiger, wichtiger Farbstoffe	6
2.1.4 Pigmentfärbung.....	9
2.2 FLAMMSCHUTZMITTEL (FLAME RETARDANTS).....	10
2.3 ELASTOMERE	13
2.3.1 Elastan	13
2.3.2 Elastische Polyesterfasern (PTT).....	14
2.4 ÜBERBLICK ÜBER GÄNGIGE ADDITIVS UND DEREN PROBLEMATIK	14
2.5 ALTERNATIVEN ZU PROBLEMATISCHEN ADDITIVEN.....	16
2.5.1 Färbung.....	17
2.5.2 Flammschutz	18
3 ANALYSE VERSCHIEDENER TEXTILFRAKTIONEN	20
3.1 VERWENDETE MATERIALMISCHUNGEN NACH ANWENDUNGSGEBIET	20
3.1.1 Bekleidung.....	21
3.1.2 Heimtextilien	22
3.1.3 Technische Textilien.....	23
3.2 MARKTANTEILE NACH ANWENDUNGSGEBIET IN DER EU.....	24
4 VORHANDENE TECHNOLOGIEN ZUR STÖRSTOFFENTFERNUNG	28
4.1 BEHANDLUNG VON BLENDS AUS NATUR- UND SYNTHETISCHEN FASERN	29
4.1.1 Verwendung von Säuren.....	29
4.1.2 Enzymatische Hydrolyse	31
4.1.3 Verwendung ionischer Lösungsmittel.....	31
4.1.4 Rückgewinnung von Cellulose.....	32
4.2 ENTFERNUNG VON ELASTAN	33
4.3 ENTFÄRBUNG	34
4.3.1 Entfärbung mittels nasschemischer Behandlung.....	34
4.3.2 Biologische Entfärbung von Cellulosefasern	35
4.3.3 Behandlung von Abwässern aus Färb- und Entfärbverfahren.....	36
4.4 ENTFERNUNG VON FLAMMSCHUTZMITTELN	37
4.5 SCHÄDIGUNG DER HAUPTFASERN DURCH RECYCLINGVERFAHREN.....	37

4.5.1	Messtechnische Erfassung von Schädigungen an Fasern der Wertstofffraktion.....	39
5	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR STÖRSTOFFABTRENNUNG.....	41
5.1	ENTFÄRBUNG	41
5.1.1	Versuchsaufbau und Zielsetzung.....	42
5.1.2	Auswertung und Interpretation	45
5.2	ELASTANENTFERNUNG.....	53
5.2.1	Versuchsaufbau und Zielsetzung.....	53
5.2.2	Auswertung und Interpretation	55
5.3	EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	58
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	61
	LITERATURVERZEICHNIS	62
	ANHANG.....	I

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typen von Additiven, verwendete Chemikalien und potentielle Probleme bei deren Verwendung [24, 28, 29].....	14
Tabelle 2: In [59] für die Entfärbung verwendete Reagenzien und Prozessparameter [59]	34
Tabelle 3: Entfärbungsversuche	44
Tabelle 4: Elastanentfernung.....	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweite Faserproduktion 2019 und die Entwicklung ab 1975 [1]	1
Abbildung 2: Verfahrensschritte bei der Textilproduktion und bei verschiedenen Recyclingmethoden [6]	3
Abbildung 3: Molekülstruktur des Farbstoffes "Kongorot" gekennzeichnet durch –N=N-Gruppen [8]	7
Abbildung 4: Links: Struktur eines 1:1 Metallkomplexfarbstoffes [8]	7
Abbildung 5: Rechts: Struktur eines 1:2 Metallkomplexfarbstoffes [8]	7
Abbildung 6: Beispiel für einen Reaktivfarbstoff mit chromogener Gruppe (farbgebend), Verbindungsgruppe und reaktiver Gruppe [12]	8
Abbildung 7: Reaktion bei der Färbung mit einem Küpenfarbstoff [8]	8
Abbildung 8: Struktur von Indigo- Farbstoffen gekennzeichnet durch C=O Gruppen [8]	9
Abbildung 9: Einteilung von Flammschutzmitteln nach Verbindungsklassen [31]	10
Abbildung 10: Anteile verschiedener Flammschutzmittel, 2015 [31]	13
Abbildung 11: Strukturen von PET, PBT und PTT [24]	14
Abbildung 12: Ansätze für neue-, ökologische- und sichere Flammschutzmittel [31]	18
Abbildung 14: Exportvolumen in Billionen EUR der EU nach Produktgruppen im Jahr 2019 und das Wachstum seit 2009 [73].	24
Abbildung 13: Anteile verschiedener Bereiche an der Textilproduktion in der EU 2018 [73]	24
Abbildung 15: Top Textilexporteure 2020 im globalen Vergleich. Daten in Billionen EUR (Exportvolumen) [73]	25
Abbildung 16: Top Bekleidungsexporteure 2020. Daten in Billionen EUR [73]	25
Abbildung 17: In Kleidungsstücken verwendete Mengen verschiedener Fasern in t, EU, 2015 [74]	26
Abbildung 18: Anteile verschiedener Textilchemikalien (Additive) am Weltmarkt, 2016 [74]	27

Abbildung 19: Zweistufiges Verfahren zur Trennung von PET und Cellulose [43]	29
Abbildung 20: Das Gewebe wird mit HPW umgesetzt (Pretreatment), Polyester und Cellulose mittels Filtration getrennt, das HPW aus der Filtration mit Diethylether recycelt und der Polyester mittels Hydrolyse in TPA überführt [46]	30
Abbildung 21: Mechanismus der Cellulosedegradierung mittels [BMIM] ⁺ Cl ⁻ [50].....	32
Abbildung 22: Massenverlust von enzymatisch und chemisch behandelten Gewebeproben [67]	38
Abbildung 23: Vergleich der Festigkeit von enzymatisch und chemisch behandelten Gewebeproben [67]	38
Abbildung 24: Vergleich von Spannungs-/Dehnungs-Kurven von neuen Nylonfasern (1) und solchen aus behandelten (2)- und unbehandelten (3) Geweben [57]	38
Abbildung 25: Vergleich von Spannungs-/Dehnungs- Kurven von Fasern mit unterschiedlichem Anteil an Recyclingmaterial [57].....	38
Abbildung 26: Vergleich der Spannungs-/Dehnungs- Kurven von neuen Cellulosefasern (rot) und durch Wiederverspinnen hergestellten [48]	39
Abbildung 27: Massenabnahmen bei den Entfärbungsversuchen.....	45
Abbildung 28: Vergleichsaufnahme der unbehandelten Gewebe (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, TR, J)	51
Abbildung 29: oben: J, TS, TR aus Versuch C1 (x200), unten: J, TS, TR aus Versuch C3 (x200)	51
Abbildung 30: oben: J aus Versuch R2, mitte: TS aus Versuch R2, unten: TR aus Versuch R2 (jeweils x50, x100, x200).....	52
Abbildung 31: Massenabnahmen bei den Versuchen zur Elastanentfernung	55
Abbildung 32: Referenzaufnahmen der unbehandelten Gestricke (x100), v.l.n.r.: TS, HS, HR	55
Abbildung 33: Aufnahmen aus Versuch N1 (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, HS, HR)	56
Abbildung 34: Aufnahmen aus Versuch T1 (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, HS, HR).....	57

1 Einleitung

Die Entwicklung moderner Produktionsmethoden und die globale Verteilung der produzierten Waren haben zu starken Veränderungen im Konsumverhalten geführt. Dieser Trend hat für die Industrie nicht nur neue Möglichkeiten, sondern auch neue Probleme geschaffen. Der starke Anstieg der Produktionskapazitäten lässt Preise immer weiter fallen und mit den Preisen auch die Achtsamkeit der Verbraucher. Die Folge sind wachsende Müllberge, teils aus Waren, die durchaus noch verwendbar sind. Und wenn nicht, so enthalten sie meistens wertvolle Rohstoffe, deren Rückgewinnung aufgrund von Knappheit der Primärrohstoffe und damit steigenden Rohstoffpreisen immer attraktiver wird. Ganz abgesehen von den ökologischen Auswirkungen, die durch Abfälle entstehen. Heute sind Verfahren gefragt, die diese Wertstoffe aus Abfällen von Verunreinigungen und anderen Wertstoffen trennen, sodass zuletzt zumindest Fraktionen von Stoffen vorliegen, die irgendwo wieder in einem Produktionsprozess als neue Rohstoffe eingesetzt werden können.

Mehr denn je gilt dies auch für die Textilindustrie, die seit langer Zeit ein starkes Wachstum erfährt. 2019 betrug die weltweit produzierte Menge aller Fasern ca. 111 mio t, was einer Verdopplung der Produktion in den letzten 20 Jahren entspricht. Bis 2030 wird ein weiteres Wachstum auf ca. 146 mio t prognostiziert [1]. Die folgende Abbildung (Abbildung 1)

veranschaulicht sehr gut, wie sich diese Menge auf unterschiedliche Materialien aufteilt. Die Menge der “man-made fibers“ betrug 2019 76,5 mio t [2]. Dazu zählen beispielsweise auch Polyesterfasern, die nicht nur den größten Anteil besitzen, sondern auch am stärksten für den Produktionsanstieg an Fasern verantwortlich sind.

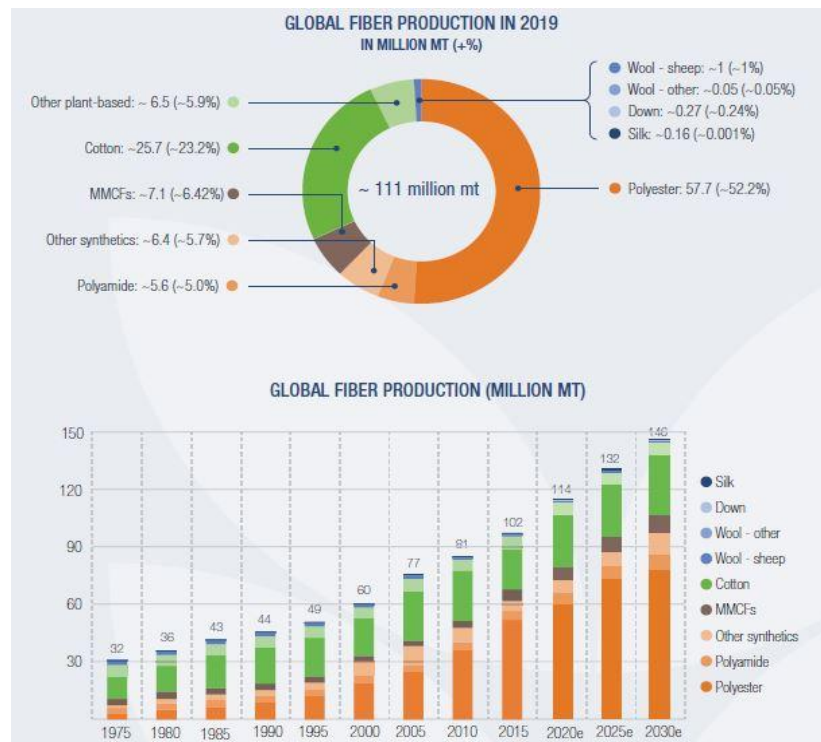


Abbildung 1: Weltweite Faserproduktion 2019 und die Entwicklung ab 1975 [1]

Das bei den Produktionszahlen erkennbare Wachstum impliziert eine ähnliche Entwicklung bei textilen Abfällen. 2019 wurden ca. 48 mio t an Kleidung einer weiteren Verwertung oder Entsorgung zugeführt, wovon etwa 75% auf Deponien landete oder einer Verbrennung zugeführt wurde. Die restlichen 25% werden in irgendeiner Form stofflich verwertet, davon wird nur ca. 1% als Textil recycelt [1]. Die Tatsache, dass 75% der entsorgten Kleidung keiner stofflichen Verwertung zugeführt werden, legt die Notwendigkeit nahe Recyclingprozesse für diese Materialien zu entwickeln. Um nicht nur der Ressourcenverschwendung entgegenzuwirken, sondern auch um Umwelteinflüsse durch freigesetzte Schadstoffe zu unterbinden.

Nähert man sich nun dieser Thematik, so stellt sich als allererstes die Frage, welche Materialien genau in Kleidungsstücken oder anderen textilen Erzeugnissen verarbeitet wurden. Denn für jeden Recyclingprozess ist die Stofftrennung das zentrale Problem, für die wiederum die Eigenschaften der vorhandenen Stoffe bekannt sein müssen. Die Schwierigkeiten dabei beginnen bereits bei der Sammellogistik, die den Ausgangspunkt jedes Recyclingverfahrens darstellt. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Materialmischungen ist ein Sammeln bzw. Vorsortieren sehr schwierig. Obwohl bereits eine automatisierte Sortierung nach chemischer Zusammensetzung und Farbe möglich ist [6], können nur Erzeugnisse mit sehr ähnlicher Zusammensetzung gemeinsam verarbeitet werden. Es gilt grundsätzlich, Störstoffe, deren Wert geringer ist von den Wertstoffen abzutrennen und dabei die Wertstoffe möglichst wenig zu beeinflussen. Letzten Endes sollten Fraktionen aus Wertstoffen vorliegen, deren Qualität hoch genug ist um sie wieder dem Produktionsprozess als Sekundärrohstoffe zuzuführen.

Betrachtet man konkret textile Erzeugnisse, so handelt es sich meist um sogenannte textile Blends, also Mischgewebe, die aus mehreren Fasermaterialien bestehen, die miteinander verbunden, z. B. versponnen sind. Außerdem beinhalten sie noch Farbpigmente, Weichmacher, Elastan, etc., die dem Produkt seine Eigenschaften verleihen. Diesen Material-Mix gilt es vor dem eigentlichen Recycling zu trennen. Dabei wird jene Fraktion als Wertstofffraktion bezeichnet, die die Fasern beinhaltet, deren Rückgewinnung in irgendeiner Form (auch als Oligomere oder Monomere) das Ziel ist. Besitzen diese Fasern noch eine ausreichende Länge und Festigkeit, können sie erneut zu einem Garn versponnen werden (fiber to fiber). Die Problematik liegt darin, Verfahren und Reagenzien so zu wählen, dass alle Störstoffe gelöst und entfernt werden können, ohne dabei die Wertstoffe zu schädigen. Die Behandlung der Störstofffraktion selbst bringt wieder völlig neue Schwierigkeiten mit sich.

Die entstehenden Abwässer enthalten sämtliche Additive aus den Textilien, dabei kann es sich zum Beispiel um schwermetallhaltige- oder halogenierte Verbindungen handeln, sie müssen entsprechend weiter behandelt werden.

Es wird geschätzt, dass in der Textilindustrie alleine über 10 000 verschiedene Farbstoffe und Pigmente eingesetzt werden und die weltweite, jährliche Produktion von synthetischen Färbemitteln (nicht nur in der Textilindustrie) ca. 7×10^5 t beträgt [3, 4, 5]. Bis zu 200 000 t davon gehen bereits durch Ineffizienzen bei den Färbeverfahren in Abwässer [5], die oft ungeklärt in die Umwelt gelangen. Viele dieser Verbindungen enthalten Schwermetalle wie Chrom, andere Additive wie zum Beispiel Flammschutzpigmente können halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Bei diesen riesigen Mengen an verschiedenen Stoffen mit teils sehr unterschiedlichen Eigenschaften wird sehr gut ersichtlich, wie schwierig es ist entsprechende Verfahren zu entwickeln, die einerseits selektiv arbeiten und andererseits eine große Bandbreite an Färbemitteln und anderen Verbindungen lösen können. Dazu kommen noch die Kosten solcher Recyclingverfahren, die momentan den Nutzen noch weit übersteigen und so nur für sehr spezielle Materialien interessant sind. Außer Frage steht jedoch, dass ohne eine entsprechende Behandlung diese problematischen Additive aus Textilien durch unsachgemäße Deponierung oder Verbrennung in die Umwelt gelangen, wo sie schwer abschätzbare Schäden verursachen können.

Der Fokus der Textilindustrie sollte sich daher weg vom klassischen, linearen Modell (Produzieren – Verwenden – Entsorgen) hin zu einem Kreislaufwirtschaftsmodell verschieben



Abbildung 2: Verfahrensschritte bei der Textilproduktion und bei verschiedenen Recyclingmethoden [6]

(Abbildung 2). Um ökologisch ins 21. Jahrhundert zu finden, müssen Modelle etabliert werden, die Alttextilien einer Wiederverwendung (second hand) oder einer Nutzung als neue Rohstoffquelle

zuführen. Dies kann sowohl die direkte Rückgewinnung von Fasern bedeuten als auch ein Einschmelzen von Kunststoffen zur Erzeugung neuer Fasern oder die Bereitstellung von Chemikalien nach einer Depolymerisation. Deponieren ist weitgehend zu vermeiden, auch eine energetische Nutzung durch Verbrennung sollte nur als letzte Konsequenz stattfinden.

1.1 Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit soll der Umgang mit Additiven in Textilien beim Recycling behandelt werden. Dazu soll zunächst ein Überblick über verwendete Stoffe wie Färbemittel, Flammschutzmittel, Elasthan, etc. gegeben werden, die beim Recycling meist als Störstoffe betrachtet werden. Es werden dazu die chemischen Eigenschaften und die Anwendungen von häufig eingesetzten Stoffen dargestellt um anschließend auf die Problematik eingehen zu können, die durch diese Verbindungen entsteht. Im Zuge dessen werden auch kurz mögliche Alternativen zu bestimmten Additiven behandelt.

Des Weiteren soll eine Analyse des Textilmarktes hinsichtlich Materialmischungen dem Leser einen Überblick über häufig verwendete textile Blends und deren Anwendungsgebiete geben.

Schließlich sollen bekannte Technologien zur Störstoffentfernung wie zum Beispiel Entfärbungsmethoden oder Verfahren zur Elasthanentfernung erklärt werden. Darauf aufbauend werden dann bestimmte Methoden praktisch untersucht.

Es soll experimentell festgestellt werden, wie gut sich bestimmte Reagenzien für bestimmte Zwecke eignen und ob bzw. wie die Wertstofffraktion, also die rückgewonnenen Fasern dadurch beeinflusst werden.

Wegen der schwierigen Durchführbarkeit von Laborversuchen aufgrund der Covid-19 Pandemie und dem damit verbundenen, eingeschränkten Zutritt zu den Räumlichkeiten der TU Wien ist ein großer Teil dieser Arbeit als Literaturrecherche ausgeführt. Sie soll jedenfalls dazu dienen, einen kompakten Überblick über bekannte Methoden- und Probleme der Behandlung von Textilien zu geben.

2 Überblick über Additive in der Textilindustrie

Um Recyclingverfahren effektiv zu gestalten ist es notwendig, die zu behandelnden Stoffe und deren Eigenschaften zu kennen. Aufgrund der großen Zahl an verwendeten Additiven in textilen Produkten ist dies natürlich schwierig, man kann sie jedoch in Gruppen mit bestimmten Funktionen und ähnlicher Chemie gliedern. Dieses Kapitel soll einen groben Überblick über häufig verwendete Färbemittel, Flammschutzmittel und Elastomere in Textilien geben, für detaillierte Informationen sei auf die sehr umfangreiche Literatur verwiesen.

2.1 Färbung

2.1.1 Grundlagen der Färbung von Fasern

Die wichtigste und gleichzeitig größte Gruppe verwendeter Additive ist jene der Farbstoffe (colorants), wie die Bezeichnung für alle farbgebenden Stoffe lautet. Nimmt man eine Unterscheidung nach Löslichkeit und damit nach Färbemethode vor, so wird allgemein unterschieden zwischen Farbstoffen (dyes), die in bestimmten Medien löslich sind und unlöslichen Pigmenten (pigments), die zum Beispiel durch Adsorption an Oberflächen wirken können [7]. Farbstoffe sind aromatische- organische Moleküle, Anionen und Kationen oder auch Metallkomplexe, die zum Beispiel Chrom, Kupfer, Nickel und ähnliches enthalten. Sie sind außerdem entweder wasserlöslich oder können durch Substituenten am Molekül wasserlöslich gemacht werden [14].

2.1.2 Flottenfärbung (batch dyeing or exhaust dyeing)

Die Färbung mit Farbstoffen erfolgt mit einer Farblösung in einem Färbebad (Flotte). Diese Methode wird hauptsächlich für nicht schmelzbare Naturfasern, wie auch für zelluloseman- made Fasern eingesetzt. Der Farbstoff adsorbiert an der Oberfläche und diffundiert idealerweise ins Innere der Faser, wo die Interaktion zwischen Farbstoff und Faser je nach verwendeten Materialien chemischer- (Reaktion, chem. Bindung) oder physikalischer (Adsorption) Natur sein kann und zu einer Bindung der Farbstoffmoleküle an die Faser führt. Die Geschwindigkeit, mit der Farbstoffe aufgenommen werden kann je nach Zusammensetzung des Färbebads, Farbstoffkonzentration, Temperatur und pH-Wert stark variieren [8]. Beim Produkt entsteht die Gefahr des Auswaschens der Farbe durch unsachgemäße Behandlung. Bei dieser Art der Farbgebung sind sowohl eine Vorwäsche als

auch mehrere Spülungen der Fasern nach dem Färbebad notwendig, was einen enorm hohen Wasserverbrauch von 30-60 l/kg [7] zur Folge hat. Außerdem müssen die belasteten Abwässer entsprechend behandelt werden, da sonst ein Umweltrisiko entsteht. Hauptmerkmal dieser Methode ist aber die Löslichkeit des Farbstoffes in seinem Anwendungsmedium.

2.1.3 Unterscheidung einiger, wichtiger Farbstoffe

2.1.3.1 Direktfarbstoffe (*direct dyes*)

Direktfarbstoffe werden oft zur Färbung von Baumwollfasern bzw. Cellulosefasern verwendet. Sie sind beliebt aufgrund der Einfachheit der Anwendung, des breiten Spektrums möglicher Farben und den relativ geringen Kosten. Eine weitere Einteilung kann in Azo, Stilben, Phthalocyanin, Dioxazin oder kleinere Gruppen wie Formazan und Thiazol vorgenommen werden. Die Moleküle besitzen lineare und/ oder planare Gestalt mit Sulfonsäuregruppen, die die Wasserlöslichkeit gewährleisten. Diese Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, auf der Faser zu adsorbieren und sich in den amorphen Bereichen einzulagern (physikalische Bindung). Aufgrund ihrer eher mäßigen Auswaschfestigkeit auf Cellulosefasern wurden sie teilweise durch Reaktivfarbstoffe ersetzt, die chemisch gebunden werden und so schwerer zu entfernen sind. [7, 8].

2.1.3.2 Azofarbstoffe (*azoic dyes*)

Azofarbstoffe sind die wichtigste Untergruppe der Direktfarbstoffe, sie sind eine Klasse synthetischer-,organischer Farbstoffe, die eine Azogruppe (-N=N-) enthalten. Auch Reaktivfarbstoffe können derart aufgebaut sein. Ein großer Teil der kommerziell verwendeten Farbstoffe gehört dieser Klasse an (ca. 50%) [11]. Azofarbstoffe sind an sich nicht wasserlöslich und entstehen in der Faser durch Reaktion entsprechender Reagenzien. Azofarbstoffe mit bestimmten Aminen wurden als karzinogen eingestuft und ihre Verwendung verboten. Von Benzidin (Biphenyl Derivat) abgeleitete Strukturen, wie die des Farbstoffes „Kongorot“ (Abbildung 3) können ebenfalls Krebs verursachen. Neben der krebserregenden Wirkung können derartige Verbindungen auch akut toxisch sein oder allergische Reaktionen hervorrufen [9].

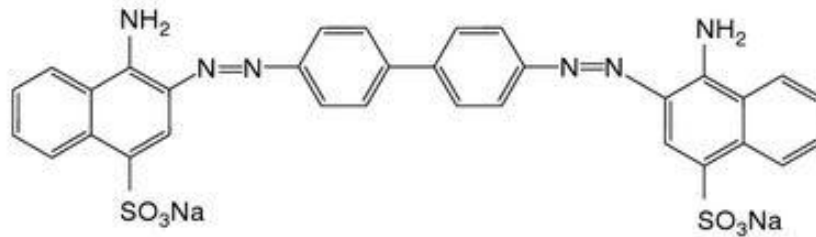


Abbildung 3: Molekülstruktur des Farbstoffes "Kongorot" gekennzeichnet durch $-N=N-$ Gruppen [8]

2.1.3.3 Metallkomplexfarbstoffe (metal complex dyes)

Sie werden in zwei Gruppen unterteilt: 1:1 Metallkomplexfarbstoffe, bei denen ein Metallatom (meist Chrom) mit einem farbgebendem Liganden verbunden ist und 1:2 Metallkomplexfarbstoffen (Abbildung 4), bei denen das Metallatom mit zwei Liganden (oft Azofarbstoffe) verbunden ist. Die 1:1 Farbstoffe werden in stark saurem Milieu angewandt, was zu einer Zersetzung vieler Fasern führen kann, wodurch der Einsatz solcher Stoffe limitiert ist [8]. 2:1 Farbstoffe (Abbildung 5) werden im Vergleich zur 1:1 Variante bei höheren Temperaturen synthetisiert, wodurch diese eingeschränkt sind [13]. Beide Typen sind schwer in Wasser löslich.

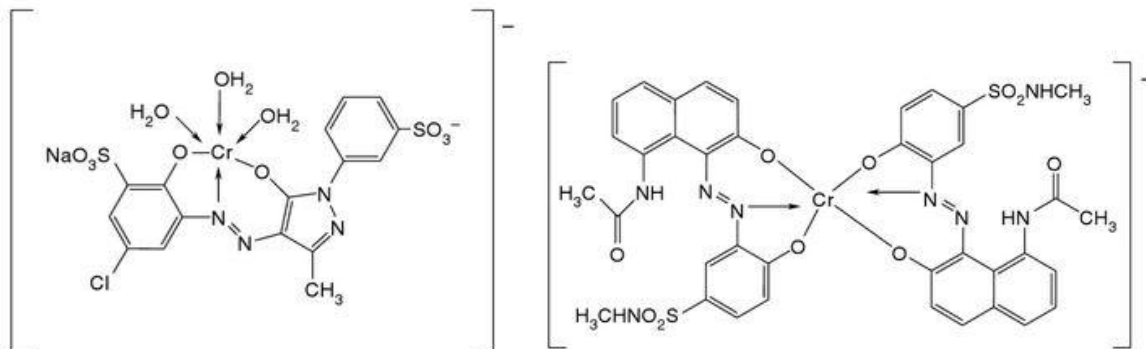


Abbildung 4: Links: Struktur eines 1:1 Metallkomplexfarbstoffes [8]

Abbildung 5: Rechts: Struktur eines 1:2 Metallkomplexfarbstoffes [8]

2.1.3.4 Reaktivfarbstoffe (reactive dyes)

Diese Stoffe besitzen einen chromogenen (farbgebenden)- und einen reaktiven Teil, der mit den funktionellen Gruppen der Faser kovalente Bindungen eingeht (Abbildung 6). So wird eine sehr auswaschresistente Färbung erreicht [7]. Die Wasserlöslichkeit wird durch Gruppen am chromogenen Teil bedingt. Zur Gruppe der Reaktivfarbstoffe gehört eine große Zahl an verschiedenen Verbindungen, 95% davon zählen zu den Azofarbstoffen [12].

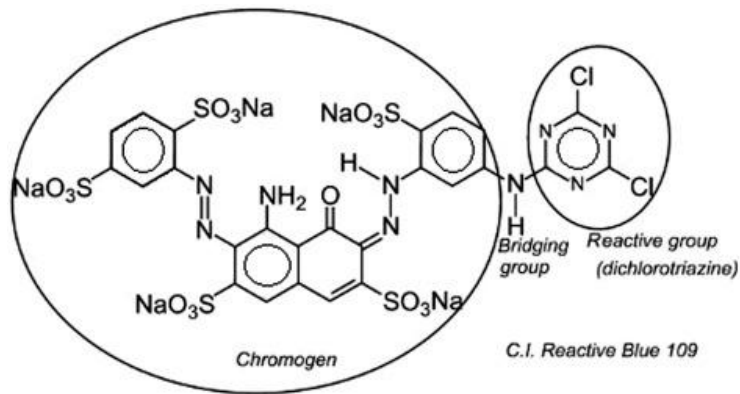


Abbildung 6: Beispiel für einen Reaktivfarbstoff mit chromogener Gruppe (farbgebend), Verbindungsgruppe und reaktiver Gruppe [12]

2.1.3.5 Küpenfarbstoffe (vat dyes)

Derartige Farbstoffe sind nicht wasserlöslich. Die Verbindungen enthalten mindestens zwei Carbonylgruppen (C=O), die in alkalischem Milieu zu einer wasserlöslichen Form reduziert werden (Alkali- Leuko- Form). Diese Form der Verbindung wird von der Faser absorbiert und beim Trocknen durch Oxidation wieder in die ursprüngliche-, unlösliche Form überführt (Abbildung 7). Die gewünschte Farbe wird erst nach dieser Reaktion sichtbar. Der bekannteste Küpenfarbstoff ist Indigo, von dem auch halogenierte Derivate (hauptsächlich bromierte) existieren (Abbildung 8). Weitere Klassen sind Indigoid, Thioindigoid, Anthrachinon, etc. Indigo Farbstoffe besitzen üblicherweise hohe Schmelzpunkte und schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln [8, 10].

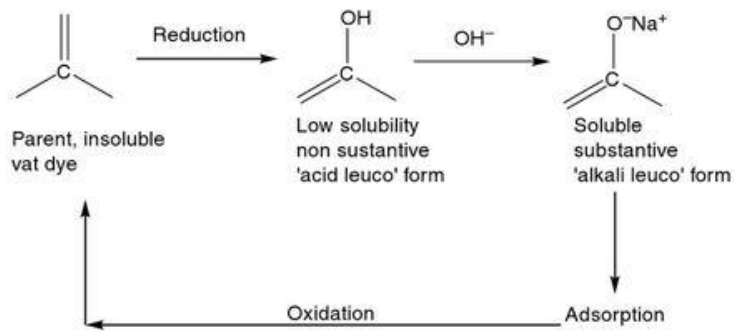


Abbildung 7: Reaktion bei der Färbung mit einem Küpenfarbstoff [8]

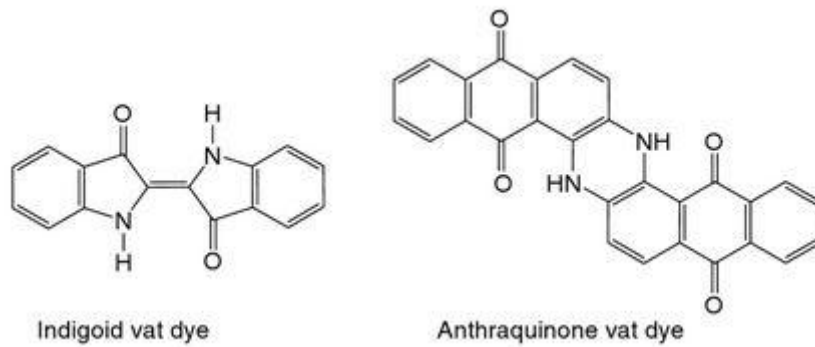


Abbildung 8: Struktur von Indigo- Farbstoffen gekennzeichnet durch C=O Gruppen [8]

2.1.4 Pigmentfärbung

Der größte Unterschied zu den löslichen Farbstoffen ist die vollständige Unlöslichkeit von Pigmenten in ihrem Anwendungsmedium [14].

Pigmente können vollständig aromatisch- organischer Natur sein oder es kann sich dabei um Metallkomplexe handeln, wie sie in fast allen textilen Anwendungen relevant sind. Bei manchen handelt es sich auch um unlösliche, anorganische Salze löslicher, organischer Farbstoffe. Es existieren auch vollständig anorganische Verbindungen wie zum Beispiel verschiedene Metalloxide, diese werden jedoch seltener zur Färbung verwendet [14]. Ist der Faserwerkstoff schmelzbar, wie es bei vielen Man-Made-Fasern (bzw. Chemiefasern) der Fall ist, wird vorzugsweise die Pigmentfärbung eingesetzt. Dabei werden die unlöslichen Farbpigmente im geschmolzenen Material dispergiert und die Faser erst anschließend erzeugt. Da hier die unterschiedlichen Wasch- und Spülschritte entfallen ist der Wasserverbrauch deutlich geringer. Außerdem sind derartig gefärbte Fasern sehr beständig gegenüber Auswaschen der Farbe [7]. Jedenfalls ändert sich die Struktur der Moleküle beim Färbvorgang nicht. Sie können auch in Form von dispergierten Partikeln mit geladenen Gruppen an der Oberfläche vorliegen, mit denen sie an anders geladenen Gruppen an der Faseroberfläche interagieren können. So kommt es zu Adsorptionsvorgängen, durch die Pigmente an Oberflächen gebunden werden [14]. Diese Art der Färbung mit Pigmenten benötigt weitere Hilfsstoffe, die durch Adhäsion zwischen ihren Molekülen und der Faser die Pigmente umschließt und so festhält. Dabei handelt es sich um Polymere, die inert gegenüber Säuren, Basen, chlorhaltigen Bleichmitteln, Ozon und UV Strahlung sowie resistent gegen hohe Temperaturen sein müssen. Ansonsten können die Pigmente sehr leicht ausgewaschen werden [14].

2.2 Flammschutzmittel (flame retardants)

Der Einsatz von Flammschutzmitteln in Textilien ist hauptsächlich bei Arbeitsbekleidung, institutionell verwendeten Textilien wie Ausstattungen von Flugzeugen oder öffentlichen Verkehrsmitteln und Heimtextilien wie Vorhängen, Bettwäsche etc. von Relevanz. In diesen Bereichen gibt es nicht nur spezielle Anforderungen, sondern auch gesetzliche Vorgaben, die von textilen Erzeugnissen hinsichtlich ihrer Entflammbarkeit zu erfüllen sind. Handelsübliche Kleidung für den Privatgebrauch ist nur in seltenen Fällen mit derartigen Additiven behandelt. Die Entflammbarkeit textiler Produkte ist in großem Maße von deren Zusammensetzung abhängig. So sind zum Beispiel Cellulosefasern oder solche aus synthetischen Polymeren relativ leicht entflammbar im Gegensatz zu Aramidfasern, die an sich schwer entflammen [15]. Daher ist der Einsatz speziell behandelter Materialien notwendig (Abbildung 9).

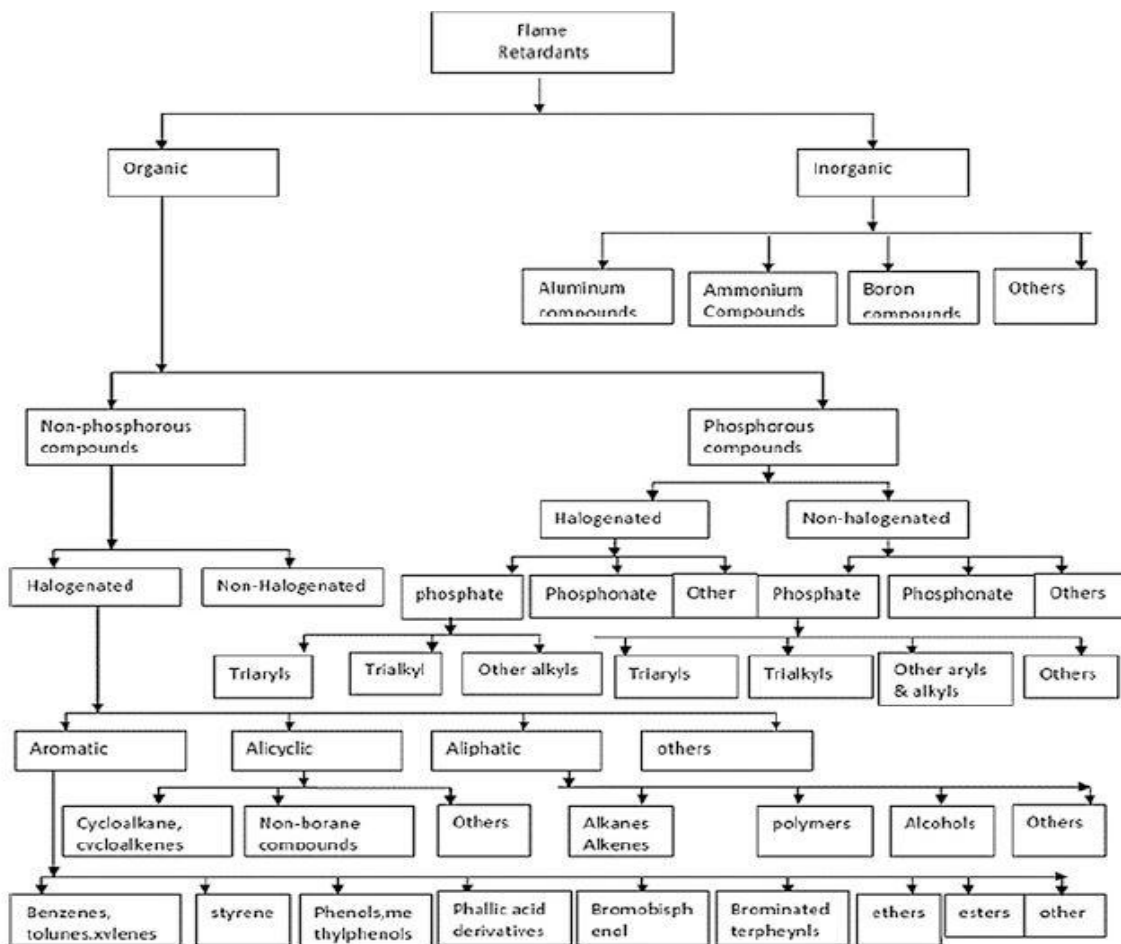


Abbildung 9: Einteilung von Flammschutzmitteln nach Verbindungsklassen [31]

Grundsätzlich werden 2 Möglichkeiten der Flammenhemmung eingesetzt:

I. Die Verwendung von an sich schwer entflammaren- oder durch chemische Reaktion oder Einlagerung veränderten Fasermaterialien.

Dies kann durch Beigabe bestimmter Stoffe zur Spinnlösung erreicht werden, die auch durch Reaktionen in die chemische Struktur der Faser eingehen können. Der eindeutige Vorteil hierbei ist, dass das Flammenschutzmittel chemisch an die Faser gebunden ist oder zumindest in die Faser eingebettet ist und sich nicht entfernen lässt, ohne auch die Faser zu zersetzen.

Ein Beispiel dafür ist eine von Sandoz und Lenzing AG entwickelte Viskosefaser mit einem Flammenschutzmittel der Handelsbezeichnung Clariant 5060. Dithiophosphor-Anhydrid wird dem Cellulose-Xanthogenat vor dem Spinnen beigemischt und dadurch so in die Struktur der Faser integriert, dass diese eine flammenhemmende Eigenschaft bekommt [15, 17].

Auch Polyesterfasern können mittels chemischer Reaktion flammenhemmend gemacht werden. Eine Studie von Hoechst führte zu der Entwicklung einer Polyethylen-Terephthalat- (PET-) Faser, die durch Reaktion mit dem bis- (hydroxyethyl)- Ester von $\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ eine solche Eigenschaft bekommt. Eine solche Faser wird von Invista unter der Handelsbezeichnung Avora produziert. [15, 16].

Des Weiteren haben sich Aramidfasern (aromatische Polyamide) als flammenhemmend erwiesen. Die von DuPont entwickelten Fasern mit den Handelsbezeichnungen Kevlar und Nomex, die hauptsächlich für Schutzbekleidung verwendet werden sind hierbei zu nennen [15].

Eine von Basofil fibers LLC entwickelte Melaminfaser wird durch Reaktion von Formaldehyd und Melamin feuerfest gemacht [15, 18].

Zoltek Corp. entwickelte eine Faser mit der Handelsbezeichnung Pyron, die durch oxidative Degradierung von Polyacrylnitril hergestellt wird und ebenfalls sehr guten Flammenschutz bietet [15].

II. Die nachträgliche Behandlung von Fasern durch Oberflächenbehandlung.

Anders als bei den oben genannten Methoden wird eine Oberflächenbehandlung erst nach dem Spinnen, also an der fertigen Faser durchgeführt. Solche Verfahren haben generell den Nachteil, dass die Flammenschutzmittel weniger stark an die Faser gebunden sind und so unter Umständen wieder ausgewaschen werden können. Die

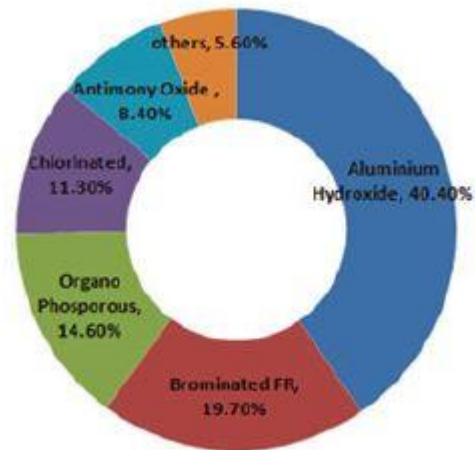
nicht dauerhaften Flammenschutzmittel werden oft für Einwegartikel aus Baumwolle oder anderen Cellulosefasern verwendet. Sie können mit Wasser leicht ausgewaschen werden, so müssen die Erzeugnisse gegebenenfalls durch chemische Reinigung mit nichtwässrigen Lösungsmitteln behandelt werden. Ansonsten müssen die Additive nach jeder Reinigung wieder aufgetragen werden, beispielsweise durch Aufsprühen. Beim Recycling stellt dieser Umstand jedoch einen Vorteil dar.

Ammoniumphosphate mit einem Phosphatanteil von 1-2 wt% relativ zur Masse des Gewebes eignen sich relativ gut und werden in verschiedenen Formen häufig verwendet. Durch Mischungen aus Mono- und Diphosphaten wird eine optimale Wasserlöslichkeit erreicht, was ein Aufsprühen ermöglicht. Nach dem Verdampfen des Wassers bleiben Phosphatkristalle am Gewebe zurück. Kommerziell werden verschiedene Formulierungen verwendet, oft auch mit Anteilen von Ammoniumsulfat oder Schwefel- / Phosphor-Kombinationen [15, 19]. Als nicht dauerhafte Flammenschutzmittel für Cellulose werden oft Borsäure und Natriumborat verwendet [31].

Neben diesen wenig beständigen Oberflächenbehandlungen gibt es für Baumwoll- und Mischgewebe auch solche, die dauerhaft bestehen können und mehrere Waschzyklen überstehen. Das führende Produkt wurde von Albright & Wilson entwickelt und in einer Studie von USDA- SRRL dargestellt [15, 20]. Es handelt sich dabei um ein Tetra- (Hydroxymethyl)- Phosphon- Salz, von dem sowohl die Chlorid-, als auch die Sulfat- Form produziert wird. Beim Chlorid besteht der Verdacht, dass es sich in flüchtige, karzinogene Verbindungen zersetzen kann. Stoffe mit dieser Chemie sind unter der Bezeichnung Proban erhältlich [15]. Für Polyester/ Cellulosemischungen empfehlen sich bromierte Salze wie Ammoniumbromid [21].

Fast alle Fasern können durch die Anwendung bromierter Flammenschutzmittel (Decabromdiphenyl oder Hexabromcyclododecan) in Verbindung mit einem „Binder“ (Carboxymethylcellulose), der das Flammenschutzmittel an die Oberfläche bindet (vergleiche Pigmentfärbung) mit dauerhafter Wirkung behandelt werden [15, 22]. Ähnliche Systeme mit Antimonoxid werden ebenfalls verwendet. Derartige Verbindungen sind jedoch, so wie bromierte oder generell halogenierte, im Verdacht toxisch und umweltschädlich zu sein [15].

Mit einem Anteil von 50% sind anorganische Flammenschutzmittel bzw. Metallhydroxide wie Aluminiumtrihydroxid, Magnesiumhydroxid und Ammoniumpolyphosphat die größte Gruppe verwendeter Stoffe (Abbildung 10). Oft handelt es sich um halogenierte Verbindungen, so sind ca. 25 % der weltweit verwendeten Mittel chlorierte- oder



bromierte-, aliphatische- oder aromatische organische Verbindungen, von denen sich die bromierten als besonders effektiv gezeigt haben. Ca. 20 % der verwendeten Stoffe entfallen auf Phosphatester. Weiters spielen halogenierte Phosphorverbindungen eine Rolle, sie verbinden die Wirksamkeit von Phosphor und den Halogenen [31].

Abbildung 10: Anteile verschiedener Flammenschutzmittel, 2015 [31]

2.3 Elastomere

Elastische Fasern aus Elastomeren sind eine Klasse von Fasern, mit hoher Elastizität bzw. reversibler Dehnbarkeit, die durch das Spinnen von Polymeren mit einer bestimmten Molekülstruktur entsteht. Man kann des Weiteren eine Unterteilung nach der Dehnbarkeit in hochelastische Fasern (Dehnung bis zum Bruch von 400-600 %, z.B. Elastan), mittelelastische Fasern (150-390 %), niederelastische Fasern (20-150 %) und mikroelastische Fasern (<20 %) vornehmen [23, 24]. Derartige Fasern geben vor allem Bekleidung eine komfortable Trageeigenschaft, weshalb sie auch in den meisten Kleidungsstücken zu finden sind. Sie sind ein typischer Bestandteil vieler textiler Blends.

2.3.1 Elastan

Elastanfasern sind besser bekannt unter ihren Handelsbezeichnungen wie Spandex, Lycra und Dorlastan. Es handelt sich dabei um synthetische, lineare Makromoleküle, die mindestens 85 % Polyurethan und außerdem abwechselnd harte und weiche, mit Urethanbindungen (-NH-CO-O-) verbundene Segmente enthalten. Die sogenannten weichen Segmente sind für die Elastizität verantwortlich, also die Fähigkeit zur reversiblen Dehnung der Faser. Die harten Teile der Kette für die Stabilität [25]. Spandexfasern beispielsweise sind mit vielen gängigen Fasern wie Nylon, Polyester, Baumwolle, Wolle, Cellulose, etc. [26] kompatibel, woraus eine

große Anwendungsvielfalt resultiert. Sie sind in jeder Art von dehnbare Kleidung wie Sportbekleidung, Funktionsbekleidung, Strumpfhosen, Badebekleidung, etc. zu finden. Es handelt sich bei Spandex um weiße Fasern, die mit Dispersionsfarbstoffen färbbar- und sehr resistent gegenüber Chemikalien sind. Eine Degradierung der Fasern kann unter Einfluss von Chlor geschehen. Der Schmelzpunkt des Materials beträgt 250 °C und die Filamente besitzen eine Bruchdehnung von bis zu 600% [25].

2.3.2 Elastische Polyesterfasern (PTT)

Zu den Polyesterfasern mit elastischen Eigenschaften zählen vor allem PBT (Poly-Butylen-Terephthalat) und PTT (Poly-Trimethylen-Terephthalat) [24]. Sie ähneln in ihrer Struktur sehr dem PET (Poly-Ethylen-Terephthalat) (Abbildung 11). PTT ist ein

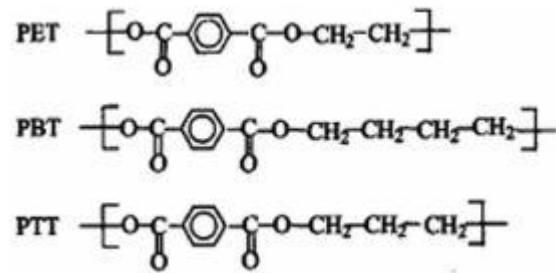


Abbildung 11: Strukturen von PET, PBT und PTT [24]

semikristallines Polymer, dass mittels Kondensation von 1, 3-Propandiol (PDO) mit entweder Terephthalsäure oder Dimethyl-Terephthalat gefolgt von der Polymerisation hergestellt wird. Aufgrund der teuren Herstellung von PDO ist PTT erst seit kurzer Zeit von industrieller Relevanz. Die Elastizität und Färbbarkeit von PTT-Fasern sind jedoch deutlich besser als jene von PET und PBT [24]. Die Elastizität liegt zwar deutlich unter jener von Elastan (maximale Dehnung von 28-33 % im Vergleich zu 400-600 %), dennoch kann PTT Textilien eine verbesserte Dehnbarkeit verleihen [24].

2.4 Überblick über gängige Additive und deren Problematik

Tabelle 1: Typen von Additiven, verwendete Chemikalien und potentielle Probleme bei deren Verwendung [24, 28, 29]

Additiv	Chemikalien	Problematik
Farbmittel Verleihen dem Produkt bestimmte optische Eigenschaften.	Große Anzahl an Farbmitteln und Hilfsstoffen werden verwendet. Je nach Färbemethode lösliche oder unlösliche Stoffe (Pigmente). Einige ausgewählte sind in 2.1.3. dargestellt.	Wegen des möglichen Vorhandenseins von krebserregenden Naphthylaminen in Abwässern ist die Verwendung von Naphtholfarbstoffen im Laufe der Jahre zurückgegangen. Reaktive Fixiermittel für Farbechtheit (Epoxyderivate) können bei Kontakt mit Arbeitern Krebs erregen oder mutagen wirken. Basische (kationische) Farbstoffe weisen eine hohe aquatische Toxizität auf. Die Abwässer von Küpen- und Schwefelfarbstoffen können einen Überschuss an Natriumhydrosulfit (Na2S2O4) enthalten, und werden deshalb in einigen Ländern in die

		gefährlichste Klasse von Abwässern eingestuft. Benzophenone und Benzotriazol-Derivate können für Wasserorganismen eine mutagene Bedrohung darstellen und das Hormonsystem stören. Kationische Produkte, die zur Verbesserung der Farbechtheit verwendet werden (z. B. DADMAC), können fischtoxisch sein.
Flammschutzmittel	Diammonium-Phosphat Ammoniumpolyphosphat Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) und Harnstoff N-Methyloldimethylphosphonopropionamid mit Trimethylolmelamin und Phosphorsäure Zyklisches Organophosphonat Alkyl-Dioxaphosphorinan-Disulfid Ammonium-Sulfamat Alkyl-Dioxaphosphorinan-Disulfid Tetrabromphthalsäureanhydrid (TBPA) Hexabromcyclododecan (HBCD) Antimontrioxid kombiniert mit Decabromdiphenylether (DecaBDE) und einem Bindemittel	DecaBDE gehört zu der Kategorie der polybromierten Diphenylether, Ether (PBDE) die den Schilddrüsenhormonhaushalt stören und zu einer Reihe von Entwicklungsstörungen beitragen können. Phosphor-, Antimon- und Zirkoniumverbindungen sowie halogenierte organische Flammschutzmittel, insbesondere die aromatischen können im Abwasser eine Gefahr für die Umwelt darstellen. TBPA steht im Verdacht, bei Verbrennung polybromierte Dioxine zu erzeugen. DecaBDE verbleibt in der Umwelt und akkumuliert sich in Organismen.
Verbindungen basieren auf Phosphor, Schwefel oder Brom Sie werden angewandt, um den Verbrennungsprozess zu unterbinden		
Weichmacher	N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) Quaternäre Ammoniumsalze mit einer oder zwei Alkylketten Amin-Salze Imidazoline Di-(stearylcarboxylethyl)-hydroxyethylmethylammoniummethylsulfat Ein quaternäres Triethanolaminester Alkylsulfat-Salz Alkylsulfonat-Salz Alkyldimethylaminoxid-Weichmacher Betain-Weichmacher Polyethylen Ethoxylierte Fettverbindungen	Viele herkömmliche quaternäre Ammoniumverbindungen sind für Fische hochgiftig. Silikon-Weichmacher können unterschiedliche Mengen flüchtiger Siloxan-Oligomere enthalten, die zusammen mit flüchtigen Emulgatoren zu Luftverschmutzung in der Abluft führen können. Schlechte biologische Abbaubarkeit von quaternären Ammoniumverbindungen.
Kationisch, Anionisch oder Amphoter. Verleihen Textilien bessere haptische Eigenschaften und verbessern den Tragekomfort von Bekleidung.		
Biozide	Tributylzinnoxid (TBTO) (in vielen Ländern gestrichen) Dichlorophen 3-Iodopropinylbutylcarbammat Benzimidazol-Derivate Triclosan Salicylanilide Alkylolamidsalze der Undecylensäure Organo-Silberverbindungen und Silberzeolithe Octadecylaminodemethyltrimethoxysilylpropylammoniumchlorid Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) Chloramine in der Faser Chitosan	Einige Verbraucher können bei längerem Hautkontakt mit antimikrobiellen Ausrüstungen Dermatitis entwickeln. Ökologische Probleme können auftreten, wenn die Reste im Verarbeitungsbetrieb unsachgemäß entsorgt werden und die erwünschten Mikroben in der Abfallbehandlungsanlage zerstört werden.
Machen Kleidungsstücke antimikrobiell, verleihen Schutz gegen Schimmel und Befall durch Insekten		

	Chlorierte Triphenylmethane Chlorphenylide Sulcofenurone Flucofenurone Dieldrin (in den meisten Ländern verboten) Permethrin Hexahydropyrimidin	
Hydrophobierende-/ lipophopierende Additive Machen Textilien Wasser- oder Ölabweisend	Verbindungen, die durch Reaktion von Stearinsäure und Formaldehyd mit Melamin entstehen (z. B. Phobotex FTC) Polydimethylsiloxan-Produkte Silanol und Silan mit Zinnoktoat als Katalysator Perfluoralkylgruppen, die in Acryl- oder Urethanmonomere eingebaut sind Fluorkohlenstoffpolymere (z. B. hyperverzweigte Polymere mit kurzen Fluorkohlenstoffketten)	Die Restbäder aus den Ausrüstungsprozessen für Repellentien auf Silikonbasis sind für Fische giftig. Die Abluft der Trocknungs- und Aushärtungsprozesse von Fluorcarbon Ausrüstungen enthält oft große Mengen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC). Möglicher Restgehalt an PFOS und PFOA in Fluorkohlenstoffpolymeren die eine mäßige toxische Wirkung auf Säugetiere haben können, bioakkumulierbar sind und sehr beständig gegenüber abiotischem und biotischem Abbau.
Antistatische Additive Verändern die Tendenz vor allem von synthetischen Fasern, elektrostatische Ladungen aufzubauen	Ester der Phosphorsäure Ditalgdimethylammoniumchlorid Dihydriertes Talgdimethylammoniumchlorid Ethoxylierte Fettsäureester, Alkohole und Alkylamine Mischungen aus kationischen und nichtionischen Tensiden Vernetzte Polyamine und Polyglykole Polyhydroxypolyamine Polyalkylen- und Polyacryl-Copolymere	
Weitere Additive wie Elastomere, etc. Für Elastizität, UV Schutz	Silanol und Methylhydrogensilan Benzophenon- und Benzotriazolverbindungen sowie Phenylsalicylate (für den UV-Schutz)	Benzophenone und Benzotriazol-Derivate können für Wasserorganismen eine mutagene Bedrohung darstellen und das Hormonsystem stören.

2.5 Alternativen zu problematischen Additiven

Betrachtet man die in Tabelle 1 dargestellten Risiken, die durch die Verwendung von gewissen, etablierten Textiladditiven entsteht, ist es naheliegend nach weniger problematischen Alternativen zu suchen, die toxikologisch und ökologisch nicht bedenklich sind und trotzdem ihren Zweck erfüllen. Im Folgenden werden einige alternative Methoden zur Färbung und zum Flammenschutz beschrieben.

2.5.1 Färbung

Farbmittel mit verbesserten Eigenschaften bezüglich Umwelt und Gesundheit müssen folgende Kriterien erfüllen [30]:

- Sie dürfen keine Schwermetalle wie Chrom, Kupfer oder Zink beinhalten
- Sie dürfen keine toxischen Hilfsstoffe benötigen, um sie auf der Faser zu fixieren
- Sie dürfen keine großen Mengen an Wasser bei der Färbung benötigen
- Sie müssen eine hohe Absorptionsrate auf der Faser besitzen

Ein großes Problem sind beispielsweise Cellulose- und Baumwollfasern, die einen großen Teil der weltweit produzierten Fasern ausmachen und bei deren Färbung ca. 50 % der verwendeten-, reaktiven Farbstoffe über das Abwasser in die Umwelt gelangen. Bis dato wurden anorganische Salze verwendet, um negative Ladungen an der Faseroberfläche zu verhindern und so die Farbstoffaufnahme zu verbessern. Auch diese Salze gelangen ins Abwasser. Dem kann mit der Entwicklung von neuen, reaktiven Farbstoffen, die besser adsorbiert werden und damit das Abwasser weniger belasten entgegengewirkt werden. Hoechst hat beispielsweise einen solchen Farbstoff mit der Bezeichnung Remazol EF auf den Markt gebracht [30].

Eine naheliegende Lösung stellen auch sogenannte natürliche Farbstoffe und Pigmente dar, wie sie seit der Antike verwendet werden. Sie werden zum Beispiel aus verschiedenen tierischen- und pflanzlichen Quellen oder Mineralien gewonnen. Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts wurden ausschließlich solche Farbstoffe verwendet, erst dann wurden sie von den billigen, einfach herzustellenden und gute Eigenschaften besitzenden synthetischen Farbstoffen abgelöst. Die Diskussion über den Ersatz von synthetischen durch natürliche Farbmittel übersieht jedoch oft, dass auch Farbmittel natürlichen Ursprungs giftig oder umweltschädlich sein können, oder Allergien auslösen können. Abgesehen davon, dass es für synthetische Farben umfangreiche Sicherheitsdaten gibt, was bei natürlichen nicht immer der Fall ist [30]. So gesehen sind natürliche Farbstoffe nur bedingt ein Ersatz für synthetische. Außerdem brauchen die meisten natürlichen Farbstoffe sogenannte Beizen um sie auf der Faser zu fixieren, diese enthalten zum Beispiel Kupfersulfat, Eisen oder Chrom, was wiederum problematisch ist [30]. Farbstoffe natürlichen Ursprungs mögen zwar nachhaltig, nachwachsend und biologisch abbaubar sein, sie können aber dennoch toxisch, mutagen oder anderwärtig schädlich sein und stellen auch aus Gründen der chemischen Eigenschaften und der Kosten nur begrenzt eine Alternative dar.

2.5.2 Flammschutz

Flammschutzmittel müssen folgende Kriterien erfüllen [31]:

- Entflammung verhindern
- Das Ausbreiten von Bränden verzögern
- Einfache- und dauerhafte Anwendbarkeit
- Flammschutzmittel und Hilfsstoffe müssen ökologisch verträglich und unproblematisch in der Handhabung sein

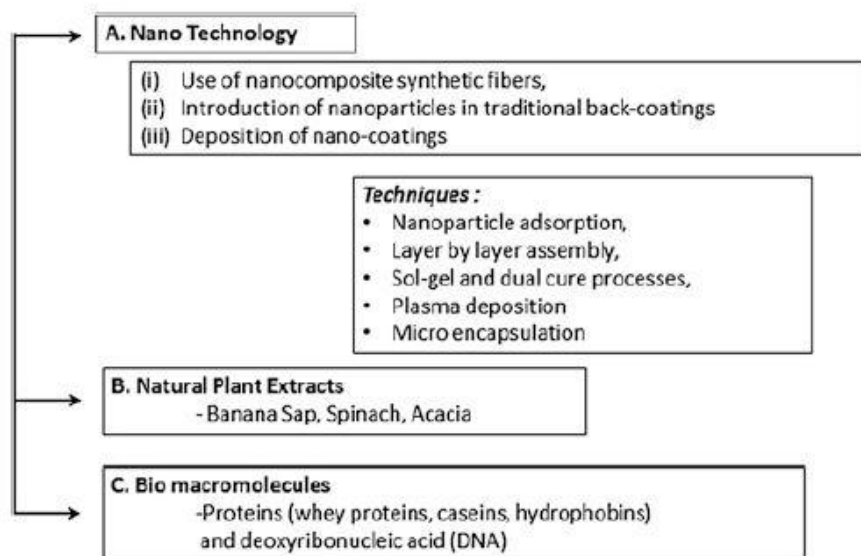


Abbildung 12: Ansätze für neue-, ökologische- und sichere Flammschutzmittel [31]

Obenstehende Abbildung (Abbildung 12) zeigt vielversprechende Möglichkeiten eine effektive, sichere und ökologisch unbedenkliche flammenhemmende Wirkung bei Textilien zu erzielen. Eine Technologie, die in den letzten Jahrzehnten vermehrt erforscht wurde, ist jene der Nanopartikel bzw. Nano- Additive. Diese zeigen nicht nur beim Flammschutz, sondern auch bei mechanischen Eigenschaften, UV- Schutz, Öl- und Wasserabweisung oder antibakteriellem Schutz gute Eigenschaften und sind chemisch gesehen oft weitaus unbedenklicher als viele konventionelle Additive [31, 32, 33]. Problematisch könnte sich jedoch ihre geringe Größe auswirken. Die Adsorption von Nanopartikeln ist eine relativ einfache Art der Oberflächenbehandlung, bei der das Gewebe einfach in eine wässrige Lösung getaucht wird. Die Partikel bilden einen anorganischen Überzug, der die darunterliegenden Fasern vor Hitze, Sauerstoff und Zündquellen schützt und außerdem das Austreten flüchtiger Komponenten, die die Verbrennung beschleunigen können verhindert. Diese Methode eignet sich für Cellulose, Polyester sowie Mischungen der beiden [31].

Die Layer- by- Layer (LbL-) Adsorption ist eine Mehrfachadsorption, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen basiert. Diese Beschichtung wird durch abwechselndes Eintauchen in unterschiedlich geladene Elektrolytlösungen erzeugt und besteht aus übereinanderliegenden, unterschiedlich geladenen Schichten aus Nanopartikeln [31, 32].

Wie bei den Farbstoffen gibt es auch beim Flammenschutz die Möglichkeit, Additive pflanzlichen Ursprungs einzusetzen. Natürliche Polymere wie Cyclodextrin sind schon lange für ihre flammenhemmende Wirkung bekannt. Sie sind billig, wasserlöslich, nicht giftig und einfach zu verarbeiten. Sie funktionieren, indem sie eine physische Barriere zwischen Flamme und Substrat bilden und so den Austausch von Hitze, Brennstoff und Sauerstoff verhindern [31]. Viele Pflanzen beinhalten auch Phosphor und andere Mineralien, die flammenhemmend wirken. Erforscht wurden zum Beispiel Extrakte aus Banana pseudostem und Spinatsaft zur Behandlung von Cellulose und Lignocellulose [31, 34]. Diese Extrakte beinhalten Phosphor, Stickstoff, Chlor, Silikate und andere Metallverbindungen. Sie bilden eine Schutzschicht auf der Cellulosefaser, die ähnlich funktioniert wie Nano- Beschichtungen [31].

Letztlich wurden auch Bio- Makromoleküle wie Proteine oder Desoxyribonukleinsäure (DNA) bezüglich ihrer flammhemmenden Wirkung auf Cellulose- und auch synthetischen Fasern untersucht. Sie haben sich als einfach in der Anwendung und außerdem ökologisch unbedenklich erwiesen, sind jedoch derzeit noch relativ teuer [31, 33, 35].

3 Analyse verschiedener Textilfraktionen

Um Recyclingprozesse für Textilien sinnvoll gestalten zu können, ist die Kenntnis von Produktzusammensetzungen und Produktionsmengen essenziell. Die Information, welche Blends für welche Anwendungen in welchen Mengen produziert werden bildet neben dem Marktpreis und den ökologischen Faktoren die Grundlage für die Entscheidung ob Recycling für eine bestimmte Fraktion interessant ist. So werden Fraktionen, die einen großen Marktanteil besitzen und außerdem noch ökologisch problematisch sind eher für Recycling in Frage kommen, als solche die nur in kleinen Mengen verwendet werden, aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und unter Umständen auch noch schwieriger zu behandeln sind. Aufgrund der enorm hohen Zahl an verschiedenen Hauptmaterialien und Additiven und den daraus resultierenden Kombinationsmöglichkeiten ist es fast unmöglich einen Überblick über den gesamten Weltmarkt mit allen Anwendungen und Produktionsmengen zu geben. Ein Fokus auf häufig verwendete Materialien und Kombinationen sowie deren Anwendungen und Marktanteile ist daher notwendig.

Da kaum zuverlässige Zahlen zu Materialmischungen und deren Anteil am Weltmarkt existieren, wurde im folgenden Abschnitt die Zusammensetzung verschiedener, stichprobenartig ausgewählter Produkte untersucht. Dazu wurden Produktgruppen betrachtet, die häufig Anwendung finden und die entsprechenden Produktbeschreibungen verschiedener Onlinehändler herangezogen um abschätzen zu können, welche Blends bei welchen Anwendungen oft vorkommen. Um einigermaßen repräsentative Daten zu erhalten, wurden Stichproben von verschiedenen Händlern, Herstellern und Preisklassen ausgewählt. Es soll sich dabei nicht um eine exakte, statistische Analyse handeln, sondern lediglich um einen groben Überblick, um einen Rahmen hinsichtlich der Bedeutung verschiedener Fraktionen zu setzen.

3.1 Verwendete Materialmischungen nach Anwendungsgebiet

Eine Einteilung erfolgt in die Übergruppen Bekleidung, Heimtextilien und technische Textilien, denen wiederum einzelne Kategorien mit besonderer Relevanz untergeordnet sind. Die genaue Aufzeichnung dieser stichprobenartigen Untersuchung findet sich im Anhang.

Polyester und Baumwolle finden sich in einer großen Zahl an Anwendungen als Hauptfasern, was sich auch mit den gesamten Produktionsmengen, wie sie in Abbildung 1 dargestellt sind deckt. Elastan ist fast ausschließlich in Kleidungsstücken zu finden.

3.1.1 Bekleidung

Aufgrund der großen Zahl an Kategorien, die hier möglich wären und dem teilweise fließenden Übergang zwischen ihnen, wurden die Produkte T-Shirts, Jeans und Sportbekleidung als besonders relevante ausgewählt. Diese beinhalten auch hauptsächlich das für Recyclingprozesse problematische Elastan. Es wurde bei der Stichprobennahme darauf geachtet Damen-, Herren- und Kindermode gleichermaßen zu betrachten, da sogar hier Unterschiede erkennbar sind. Bei Kleidungsstücken aus mehreren „Schichten“ wurde jeweils die Oberschicht angegeben (also nicht das Futter, etc.)

I. T-Shirts

In diese Kategorie fallen Artikel, die als T-Shirts, Sweatshirts oder ähnliches bezeichnet werden. Poloshirts, Hemden und Blusen wurden ausgenommen, Oberbekleidung, die als Sportbekleidung geführt wird ist in der Kategorie Sportbekleidung enthalten.

Bei Damenoberteilen waren deutlich mehr verschiedene Materialmischungen zu finden als bei solchen für Herren. Artikel für Kinder bestehen meistens zu 100% aus Baumwolle. Insgesamt ergaben sich folgende Blends als besonders häufig in dieser Kategorie:

- 100% Baumwolle (60/100 Proben)
- 89-97% Baumwolle und 1-11% Elastan (15/100 Proben)

Ansonsten fanden sich hier hauptsächlich Mischungen aus Baumwolle mit z.B. Polyester oder Modal zu gleichen Teilen oder auch solche aus Viskose bzw. Viskose, Polyester und Elastananteilen. Elastan tritt jedoch höchstens mit 11 wt% auf, den Hauptbestandteil bilden meistens Baumwollfasern. Blends mit mehr als zwei Hauptbestandteilen waren in dieser Kategorie praktisch nicht zu finden.

II. Jeans

Jeans besitzen sehr oft einen „stretch“- Anteil, also Elastanfasern. Die häufigsten Zusammensetzungen in dieser Kategorie:

- 89-97% Baumwolle und 1-11% Elastan (30/50 Proben)
- 60-92% Baumwolle, 6-35% Polyester und 1-5% Elastan

Von 50 Stichproben haben lediglich 2 keinen Elastananteil enthalten. Hauptbestandteil sind auch hier Baumwollfasern. Einzelne Produkte haben mehr als zwei Hauptbestandteile (z.B.: Baumwolle, Lyocell, Polyester und Elastan).

III. Sportbekleidung

In dieser Kategorie wurden sämtliche Artikel, die als Sport- oder Funktionsbekleidung angeboten werden zusammengefasst. Also Radhosen/ -Trikots, Laufhosen, Trainingsanzüge, Outdoorbekleidung, etc. Die häufigsten Blends:

- 100% Polyester (19/50 Proben)
- 77-93% Polyester und 7-23% Elastan

Aufgrund der gewünschten Eigenschaften bestehen Produkte dieser Kategorie meist aus Fasern synthetischer Polymere und einem deutlich höheren Elastananteil (bis zu 23 wt%). Blends mit Polyamid oder Nylon und Elastan kommen ebenfalls vor, solche mit Baumwolle deutlich seltener.

3.1.2 Heimtextilien

Darunter versteht man Produkte, wie sie in jedem Haushalt zu finden sind, also Vorhänge, Handtücher, Bettwäsche oder Möbelstoffe. Diese bestehen sehr oft aus reiner Baumwolle oder reinem Polyester, Elastananteile besitzen sie kaum, da die Eigenschaften von Elastomeren bei diesen Anwendungen nicht erwünscht bzw. nicht nötig sind. Gesetzliche Bestimmungen schreiben oft schwere Entflammbarkeit vor, über Flammschutzmittel ist seitens der Hersteller jedoch kaum Information gegeben.

I. Vorhänge

Hier wäre eine weitere Unterscheidung in sogenannte Verdunklungsvorhänge und transparente Stor-Vorhänge möglich. Stor besteht fast immer zu 100% aus Polyester. Bei gemeinsamer Betrachtung ergaben sich folgende Verteilungen:

- 100% Polyester (29/50 Proben)
- 100% Baumwolle (11/50 Proben)

Ansonsten waren noch ein paar Mischungen aus Baumwolle und Polyester oder Polyester und Polyacryl zu finden. Die Hauptkomponenten liegen hier also meistens sortenrein vor, problematisch sind im Zusammenhang des Recyclings also Ausrüstungen wie Flammschutzmittel oder Farbmittel.

II. Bettwäsche

Diese Kategorie beinhaltet hier nur Leintücher und Überzüge für Kissen und Decken, nicht die Kissen, Decken und Matratzen selbst. Die betrachteten bestehen hauptsächlich aus Baumwolle (19/30 Stichproben aus reiner Baumwolle). Nur wenige besitzen daneben noch Anteile von zum Beispiel Polyester, Viskose oder Lyocell.

III. Handtücher

Auch hier sind die meisten Produkte aus 100% Baumwolle gefertigt (18/20 Proben). Nur zwei der Stichproben haben (kleine) Anteile aus Polyester oder Viskose enthalten.

IV. Möbelstoffe

Darunter versteht man Stoffe für die Fertigung von Polstermöbeln, Zierkissen, etc. Die meisten Produkte bestehen aus:

- 100% Polyester (22/50 Proben)
- 100% spinndüsengefärbtem Acryl (8/50 Proben)

Hier kommen aber auch einige andere Kombinationen vor, die jedoch fast alle Polyester als Hauptfraktion beinhalten. Ansonsten haben sie Anteile von Acryl, Polyacryl, usw. Auch solche Textilien müssen verschiedene Anforderungen bezüglich ihrer Entflammbarkeit erfüllen.

3.1.3 Technische Textilien

Dabei handelt es sich um Textilien, die weniger im privaten Gebrauch zu finden sind, als in industriellen Anwendungen. Eine große Gruppe stellt Schutzbekleidung dar, die besonders hohe Anforderungen bezüglich mechanischer-, thermischer- und chemischer Beständigkeit stellt.

I. Schutzbekleidung

Es wurden bestimmte Kleidungsstücke für Anwendungen im Handwerk, Industrie oder Feuerweswesen verglichen. Die Hauptfaserfraktionen sind oft nicht so unterschiedlich von solchen aus „zivilen“ Anwendungen, jedoch sind sie fast immer mit bestimmten Additiven behandelt. Über die genauen Stoffe geben Hersteller jedoch nur sehr wenige Informationen preis. Folgende Zusammensetzungen treten vermehrt auf:

- Aramid (Nomex) und Viskose (5/15 Proben)
- Baumwolle und Polyester (mit Additiven) (4/15 Proben)

Polyamid kommt in dieser Fraktion vermehrt vor, da es aufgrund seiner hohen Festigkeit sehr geschätzt wird. Um den Tragekomfort zu erhöhen, finden sich in einzelnen Produkten auch Elastananteile.

3.2 Marktanteile nach Anwendungsgebiet in der EU

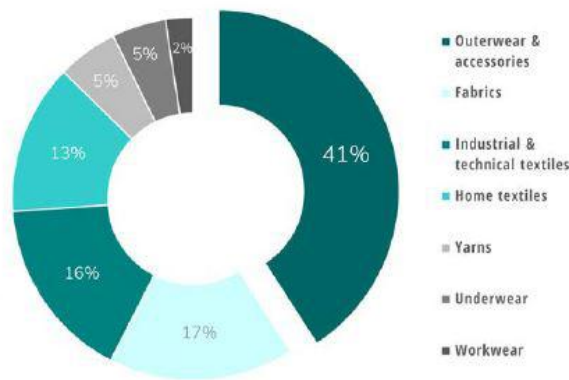


Abbildung 13: Anteile verschiedener Bereiche an der Textilproduktion in der EU 2018 [73]

Nebenstehende Abbildung (Abbildung 13) zeigt die Anteile einzelner Bereiche an der gesamten Textilproduktion in der EU im Jahr 2018. Mit 41% besitzt Überbekleidung, wie sie in 3.1.1 definiert ist den größten Anteil. Heimtextilien (3.1.2) haben einen Anteil von 13% und technische Textilien inkl. Arbeitsbekleidung (3.1.3) 18%. Industrielle und technische

Textilien umfassen neben den in 3.1.3 betrachteten auch Produkte wie Planen, Seile, Netze, etc. „Fabrics“ bezeichnet Stoffe ohne genauen Verwendungszweck. Betrachtet man also wie in 3.1 die Bereiche Bekleidung, Heimtextilien und technische Textilien, deckt man bereits 75% der in der EU produzierten Güter ab.

Nimmt man eine weitere Kategorisierung nach Produktgruppen vor und betrachtet das Exportvolumen der EU in Bn EUR ergibt sich die in untenstehender Abbildung gezeigte Verteilung (Abbildung 14).

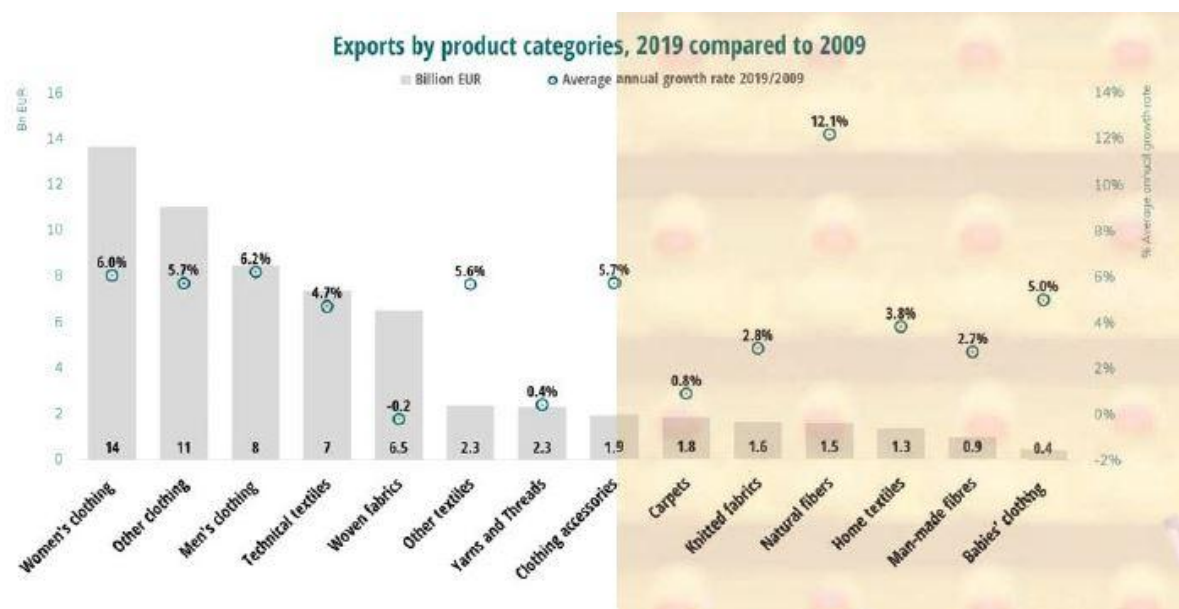


Abbildung 14: Exportvolumen in Billionen EUR der EU nach Produktgruppen im Jahr 2019 und das Wachstum seit 2009 [73].

Kleidungsstücke und technische Textilien sind auch hier mit den größten Volumina vertreten. Heimtextilien besitzen ein vergleichsweise kleines Exportvolumen.

Hier wurden Daten der EU dargestellt, da diese verfügbar und relativ zuverlässig sind. Außerdem nimmt die EU im globalen Vergleich der Textilexporteure bzw. der Bekleidungsexporteure nach China den zweiten Platz ein, wie in den untenstehenden Abbildungen dargestellt ist (Abbildung 15 und Abbildung 16).

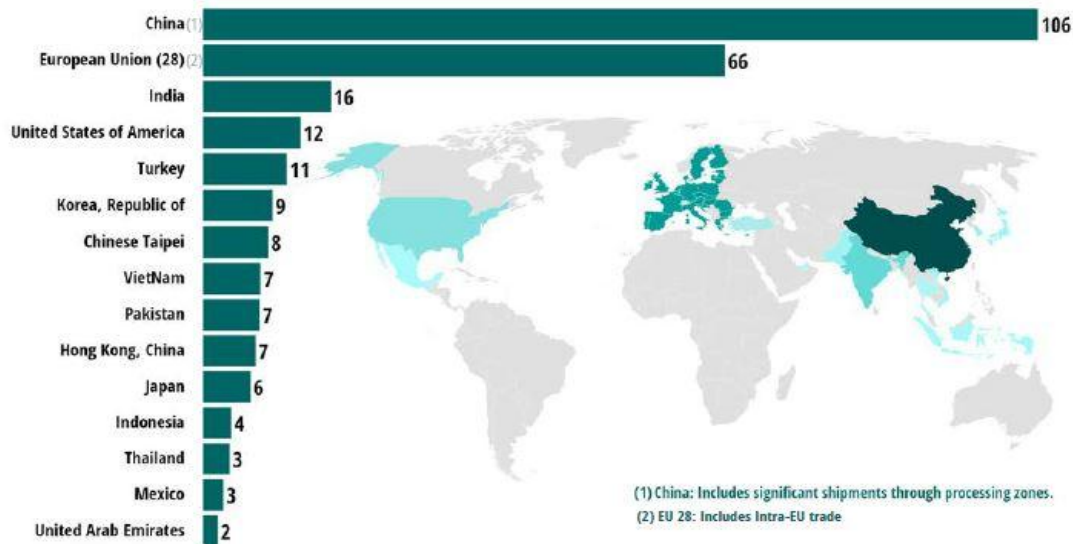


Abbildung 15: Top Textilexporteure 2020 im globalen Vergleich. Daten in Billionen EUR (Exportvolumen) [73]

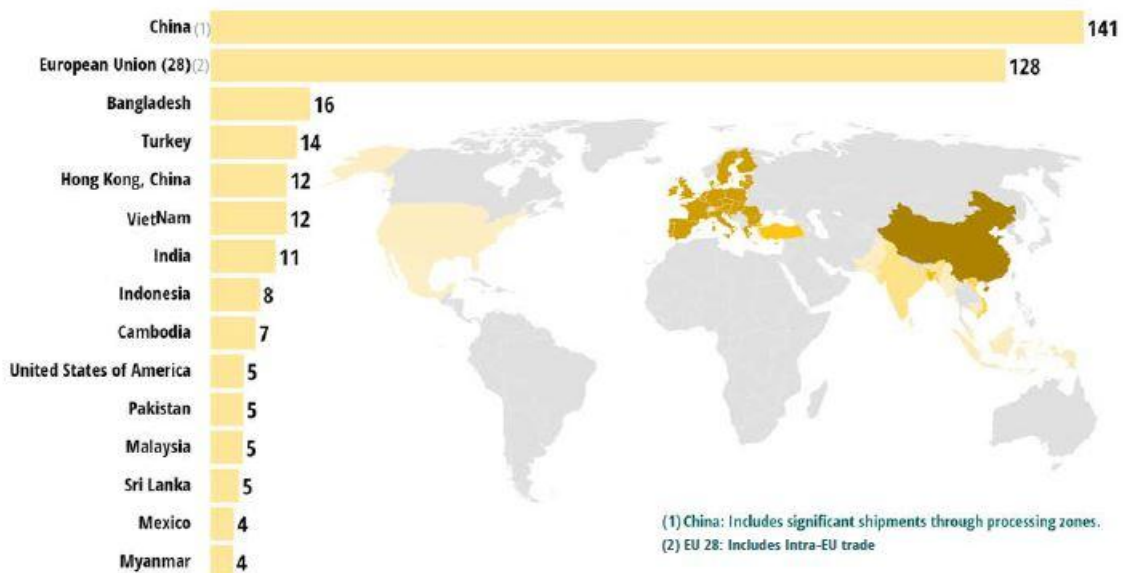


Abbildung 16: Top Bekleidungsexporteure 2020. Daten in Billionen EUR [73]

Anhand der hier dargestellten Daten soll ersichtlich werden, welche Produktkategorien besonders hohe Anteile an Produktion und Export besitzen und daher für Recycling relevant

sind. Genaue Zahlen zu Produktionsmengen in t oder ähnlichen Einheiten sind leider nur sehr eingeschränkt verfügbar. Der bestmögliche Vergleich kann über Exportvolumina in EUR gegeben werden.

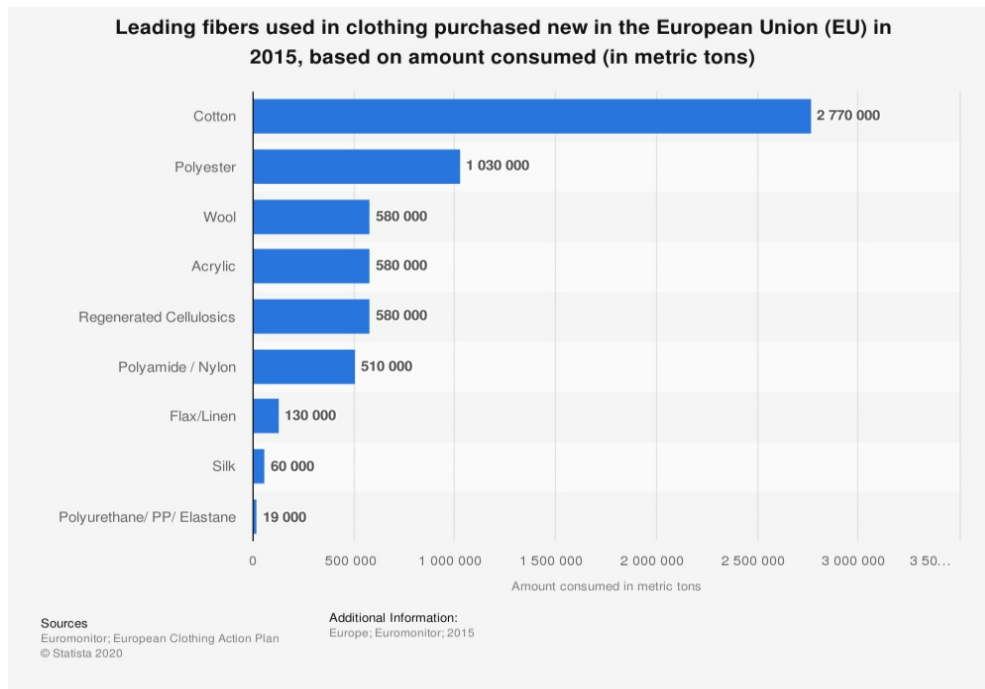


Abbildung 17: In Kleidungsstücken verwendete Mengen verschiedener Fasern in t, EU, 2015 [74]

Abbildung 17 zeigt absolute Mengen an verwendeten Fasern in Kleidungsstücken (in t, EU, 2015). Baumwolle und Polyester sowie Wolle, Acryl, weitere Cellulosefasern und Nylon sind insgesamt in sehr großen Mengen vorhanden, da diese Fasertypen meist die Hauptbestandteile mit den größten Anteilen innerhalb eines Produkts bilden. Materialien wie Elastan sind zwar absolut betrachtet nur in sehr geringen Mengen vorhanden, sie sind jedoch verteilt in einer Vielzahl an Produkten zu finden, was die Problematik dieser Stoffe ausmacht.

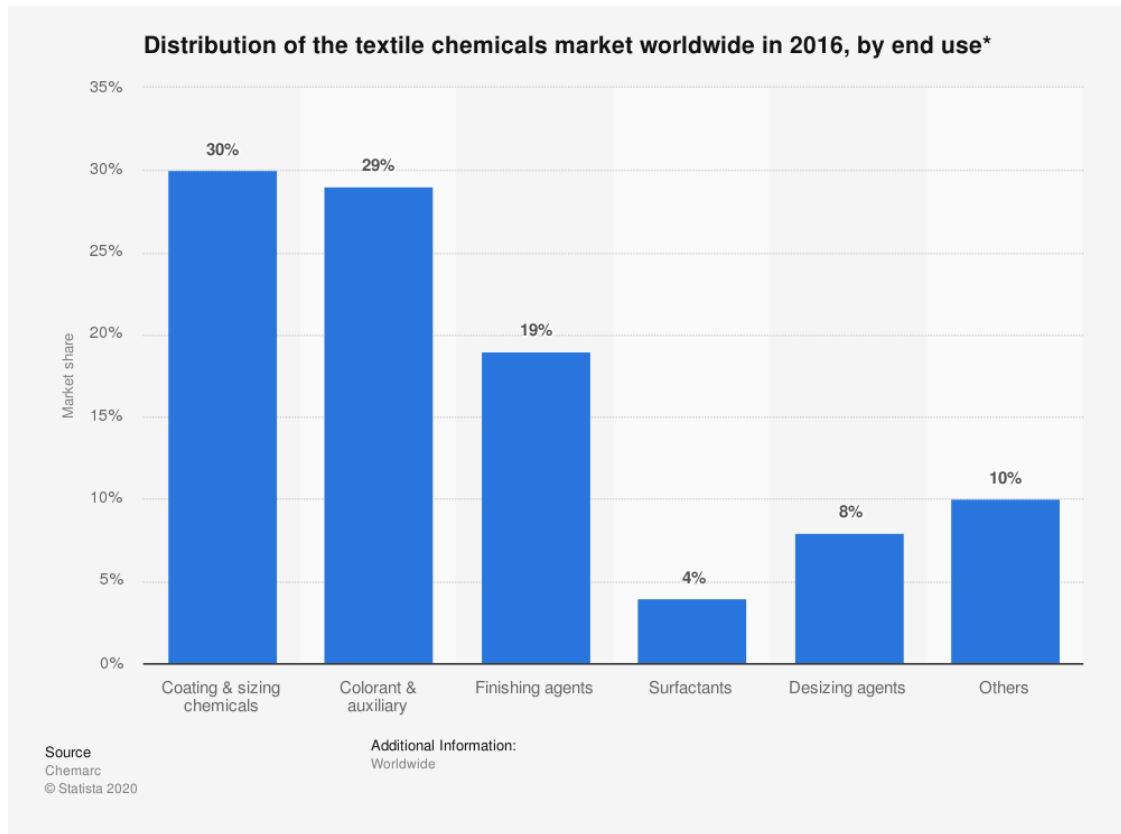


Abbildung 18: Anteile verschiedener Textilchemikalien (Additive) am Weltmarkt, 2016 [74]

In Abbildung 18 ist ein Überblick über die Verteilung unterschiedlicher Additive am Weltmarkt gegeben. Chemikalien zur Beschichtung, also Flammenschutzmittel, Weichmacher, etc. bilden neben den Farbmitteln mit jeweils ca. 30% die größte Gruppe.

4 Vorhandene Technologien zur Störstoffentfernung

Bei allen Recyclingverfahren geht es in erster Linie um die Stofftrennung. Abfälle sind meist sehr inhomogene Gemische aus vielen Komponenten, die gesondert behandelt werden müssen. Auch Textilien müssen vor jeder Behandlung in Fraktionen mit ähnlicher Zusammensetzung getrennt werden. Liegen vorsortierte Fraktionen vor, können diese nach einer Zerkleinerung mit chemischen und physikalischen Verfahren verarbeitet werden. Dabei geht es einerseits um eine Trennung nach Fasern bzw. Fasergemischen (zum Beispiel Cellulose/ Polyester, Abtrennung von Elastan), die oft sehr eng miteinander verbunden sind und andererseits um die im Gewebe verarbeiteten Additive (Farbmittel, Flammschutz, etc.).

Zunächst geht es darum, Störstoffe aus diesem Materialverbund zu lösen um sie anschließend in einem weiteren Trennschritt aus dem Gemisch abzutrennen. Für den ersten Schritt werden geeignete Lösungsmittel oder Reagenzien, die eine der Komponenten durch chemische Reaktion in eine lösliche Form überführen benötigt. Dabei findet eine Degradation der Polymere statt. Beim zweiten Schritt handelt es sich meist um mechanische Trennverfahren wie Filtration in der die Fasern aus den gelösten Additiven entfernt werden.

Je nachdem, wie die verbleibenden Fasern (sie werden auch als Hauptfasern bezeichnet) recycelt werden sollen, müssen diese noch über eine gewisse Festigkeit verfügen. Handelt es sich um synthetische Fasern, die löslich sind oder eingeschmolzen werden können und so durch erneutes Spinnen zu einer neuen Faser verarbeitet werden können (respinning bzw. Wiederverspinnen), ist die Festigkeit zu vernachlässigen. Hier können jedoch andere Kriterien wichtig sein, für PET beispielsweise der Grad der Beeinflussung der Polymerqualität durch hydrolytische Spaltung während des Recyclings (Grad der Depolymerisation bzw. Degradation). Bei zu hoher Degradation ist auch ein Wiederverspinnen nicht mehr möglich. Bei Verfahren, bei denen die Fasern als solche wieder zu einem neuen Garn bzw. Gewebe verarbeitet werden (fiber to fiber), bedeutet jeder Festigkeitsverlust eine Qualitätsminderung. Deshalb ist die größte Problematik, Verfahren und Chemikalien so zu wählen, dass sie einerseits ihre Aufgaben ausreichend erfüllen und andererseits die Hauptfasern bzw. das polymere Material darin nicht schädigen.

4.1 Behandlung von Blends aus Natur- und synthetischen Fasern

In vielen handelsüblichen Textilien, zum Beispiel in Bekleidung sind neben den Fasern aus synthetischen Polymeren zu einem gewissen Anteil Naturfasern oder Fasern aus natürlichen Polymeren enthalten. Sehr oft handelt es sich um Baumwoll/ Polyester-, Cellulose/ PET-Gemische oder ähnlichen. Bei der Behandlung derartiger Blends aus Fasern aus natürlichen Polymeren und solchen aus synthetischen Polymeren werden meistens die synthetischen als Hauptfasern betrachtet, die zurückgewonnen werden sollen. Dies hat unter anderem den Grund, dass synthetische Fasern zu ihrer Lösung oft problematische, organische Lösungsmittel benötigen, die nicht biologisch abbaubar sind, eine Verbrennung zu Luftverschmutzung führen kann und der Rohstoff für diese Materialien nicht nachwachsend ist. Es geht also darum, den Celluloseanteil, Baumwollanteil, etc. zu lösen. Methoden zur Entfärbung oder Entfernung anderer Additive gehen diesem Verfahrensschritt meist voraus.

4.1.1 Verwendung von Säuren

Diese Verfahren beruhen auf der Degradation einer Komponente. Bei Mischgeweben aus Cellulose und PET beispielsweise werden zahlreiche Verfahren angewandt, um die Cellulose zu entfernen. Dabei werden üblicherweise verschiedene Säuren, oder Mischungen aus solchen verwendet. 70-75% Schwefelsäure [44], Essigsäure und Essigsäureanhydrid [45] oder andere, sauer katalysierte Hydrolysen [45] sind zwar in der Lage, diese Aufgabe zu erfüllen, benötigen jedoch meist viele Verfahrensschritte, Chemikalien und Energie [43], da sie bei höheren Temperaturen stattfinden.

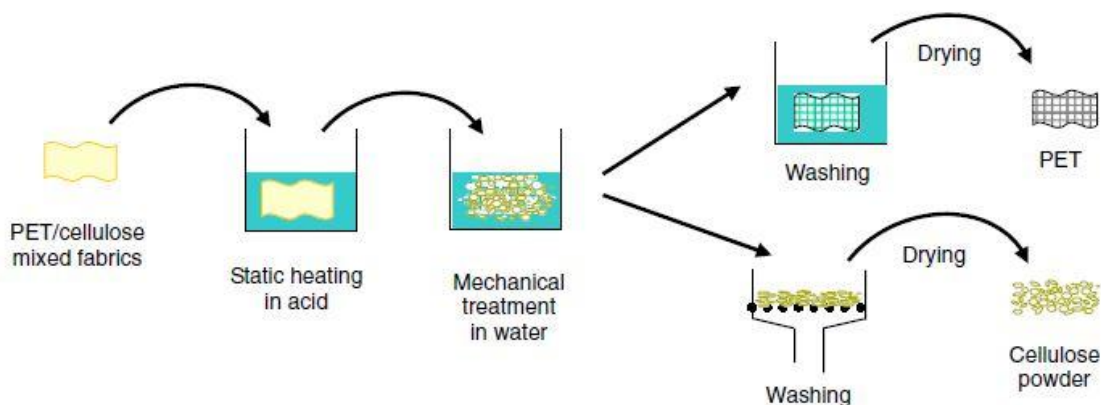
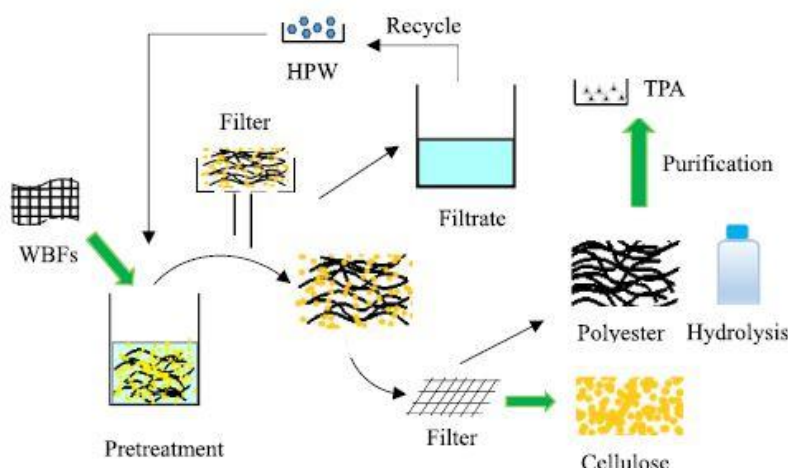


Abbildung 19: Zweistufiges Verfahren zur Trennung von PET und Cellulose [43]

Ein effizienteres Verfahren mit Säure wurde in [43] beschrieben (siehe Abbildung 19). Es handelt sich dabei um ein zweistufiges Verfahren, in dem Cellulose- / Polyester-Blends durch

eine kontrollierte Degradation von Cellulose getrennt werden können. Dies geschieht durch statisches Erwärmen in einer wässrigen Säurelösung (Degradation) und anschließende mechanische Behandlung in einem Wasserbad bei Raumtemperatur (Auswaschen der Cellulose). Durch das Trennen dieser beiden Verfahrensschritte kann die Temperatur im Säurebad kontinuierlich hochgehalten werden und die Säure mehrmals verwendet werden [43]. So können Energie- und Chemikalienaufwand geringgehalten werden und eine hohe Ausbeute beider Komponenten erreicht werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass auch Cellulose in Form eines Pulvers zurückgewonnen wird, da durch die kontrollierte Temperatur keine zu hohe Degradation stattfindet, durch die die Cellulose verloren geht. Bei einem einstufigen Verfahren müsste die Temperatur für die Filtration des Cellulosepulvers abgesenkt werden, was einen Energieverlust zur Folge hat. In [43] wurde 10N H₂SO₄ bei 95°C und einer Verweilzeit von 5-60s für die Degradation und ein Wasserbad mit Magnetrührung für 0,25-4h verwendet. Diese Bedingungen haben sich für eine Trennung als geeignet erwiesen [43].

Ein in [46] dargestelltes Verfahren verwendet Wolframatphosphorsäure (H₃PW₁₂O₄₀, HPW) um eine Trennung eines Baumwoll- / Polyester-Blends (WBF) in Polyester und mikrokristalline Cellulose (MCC) zu erreichen (Abbildung 20). In einem weiteren Schritt wird eine Degradation von Polyester in Terephthalsäure (C₈H₆O₄, TPS) und Ethylenglycol (C₂H₆O₂, ET) mittels Hydrolyse durchgeführt. Dabei haben sich eine HPW-Konzentration von 3,47 mmol/l, ein Feststoff- / Flüssigkeits- Verhältnis von 1:20, eine Reaktionstemperatur von 140°C und eine Verweilzeit von 6h als optimale Bedingungen ergeben. Die Ausbeuten liegen bei diesen Bedingungen bei 99,77% Polyester und 85,12% MCC [46]. HPW ist ein mit Diethylether recycelbares, Heteropolymetalat, das eine große Anzahl an H⁺-Ionen in einer wässrigen Lösung freisetzen kann, die mit den Sauerstoffatomen der β-1-4-glykosidischen Verbindungen der Cellulose reagieren und diese so aufbrechen können [47]. Aufgrund dessen,



das HPW eine stärkere Säure als andere gängige Mineralsäuren ist, ist das Lösungsvermögen für Cellulose sehr hoch[46].

Abbildung 20: Das Gewebe wird mit HPW umgesetzt (Pretreatment), Polyester und Cellulose mittels Filtration getrennt, das HPW aus der Filtration mit Diethylether recycelt und der Polyester mittels Hydrolyse in TPA überführt [46]

4.1.2 Enzymatische Hydrolyse

Da viele Säuren bei ihrer Verwendung auch Komponenten der Hauptfraktion angreifen und außerdem nicht ökologische Prozessbedingungen erfordern, sind Prozesse mit selektiver, enzymatischer Hydrolyse für die Trennung solcher Blends von Interesse. Bestimmte Enzyme wirken als Katalysatoren für den Abbau von Polymeren in ihre Monomereinheiten, wie Cellulose in Glucose [38]. Die dafür eingesetzten Cellulasen sind Multienzymkomplexe, die aus meist drei Typen mit unterschiedlicher Funktion bestehen, die zusammenarbeiten um Cellulose-Polymere schnell und unter schonenden Bedingungen abzubauen. Endoglucanase trennt die Polymermoleküle in kleinere Fragmente, Exo- Cellobiohydrolase trennt die Cellobiosemoleküle von den Enden des Polymermoleküls ab und Beta-Glucosidase teilt die Cellobiose in Glucosemoleküle [38, 39]. Fasern wie Baumwolle, Viskose oder Lyocell können so gelöst und entfernt werden. Die gewonnene Glucose kann beispielsweise einer Verwertung bei der Produktion von Bioethanol zugeführt werden [38]. Im Vergleich zu gängigen Verfahren, die mit Säuren arbeiten ist bei der Verwendung von Enzymen nicht nur die Selektivität ein Vorteil (sie beeinflussen andere Komponenten des Blends praktisch nicht), sondern auch die deutlich ökonomischeren und ökologischeren Prozessbedingungen. Enzymatische Verfahren funktionieren bei pH-Werten um 5 und Temperaturen von etwa 50°C im Vergleich zu 100-150°C bei anderen Formen der Hydrolyse [40]. Die Geschwindigkeit eines solchen Prozesses wird durch die Zugänglichkeit der Cellulosefasern für die Cellulasen und somit durch die Struktur des Gewebes bestimmt [41]. Dieser Faktor stellt ein Problem bei den enzymatischen Verfahren dar, da die Ausbeute an Glucose geringer ist und das Ziel, sämtliche Cellulose zu entfernen nicht immer erreicht wird. Trotzdem sind sie eine vielversprechende und v. a. ökologische Alternative zu Verfahren, die zum Beispiel Schwefelsäure verwenden [42].

4.1.3 Verwendung ionischer Lösungsmittel

In [48] wurde eine neue Methode zur Trennung von Baumwoll- / Polyester-Blends erläutert, die ionische Flüssigkeiten (IF) zur Lösung von Cellulose verwendet. Ein geeignetes Lösungsmittel ist 1-Allyl-3-Methylimidazoliumchlorid ($[AMIM]^+Cl^-$) [49]. $[AMIM]^+Cl^-$ ist in der Lage, Baumwollfasern selektiv zu lösen und kann außerdem recycelt werden. Bei einem Massenverhältnis von 1:10 (Gewebe:Lösung) wird bei 80°C in 6h eine fast vollständige Trennung erreicht [48]. Die Polyesterfasern zeigen keine Schwächung gegenüber unbehandelten, und die Cellulose wird kaum degradiert, was bedeutet, dass sie regeneriert und

wiederverwertet werden kann [48]. Ein weiteres geeignetes Lösungsmittel ist 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid ($[\text{BMIM}]^+\text{Cl}^-$), anhand dessen in (Abbildung 21) der molekulare Mechanismus dieser Methode veranschaulicht ist [50].

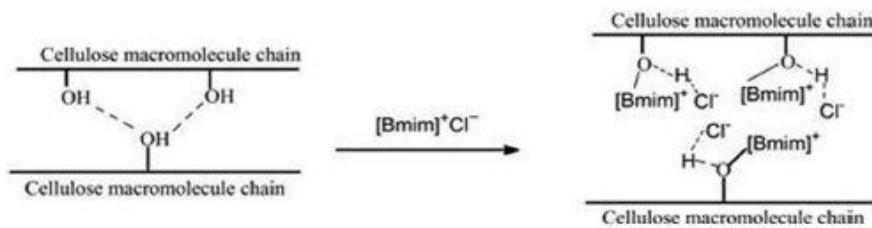


Abbildung 21: Mechanismus der Cellulosedegradierung mittels $[\text{BMIM}]^+\text{Cl}^-$ [50]

4.1.4 Rückgewinnung von Cellulose

Die meisten Verfahren konzentrieren sich auf die Rückgewinnung der synthetischen Fasern (Polyester, PET,...) Cellulose wird meist als Störkomponente betrachtet, die höchstens in degradierter Form zurückgewonnen wird. Bei den Säure verwendenden Verfahren wird Cellulose entweder komplett gelöst (jedoch ist ein Wiederverspinnen aus Säurelösungen kaum denkbar) oder in Form von Cellulosepulver gewonnen. Bei der Verwendung von HPW wird eine mikrokristalline Form der Cellulose erhalten (siehe 4.1.1) und bei der enzymatischen Hydrolyse die Monomereinheit Glucose (siehe 4.1.2).

Eines der organischen Lösungsmittel, die in der Lage sind Cellulose zu lösen, ist N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO). Es wird auch beim Spinnen von Celluloseregeneratfasern (Lyocell-Prozess) verwendet. Da der Lösungsvorgang ein physikalischer ist und keine Derivatisierung der gelösten Substanz stattfindet [52], kann Cellulose damit fast vollständig recycelt werden [51]. Die Struktur der Makromoleküle bleibt erhalten, es wird lediglich die Wasserstoffbrückenbindung zwischen ihnen aufgebrochen [50]. Die so entstandene Lösung kann als Spinnlösung zur Herstellung neuer Fasern verwendet werden, die gleiche mechanische und Oberflächen-Eigenschaften wie Fasern aus dem REFIBRA Prozess der Lenzing AG zeigen [53]. NMMO ist ungiftig und vollständig biologisch abbaubar [50].

Verfahren bei denen Cellulosefasern direkt zurückgewonnen werden sind nicht gebräuchlich, sie werden meist degradiert und in anderer Form wiederverwertet, bestenfalls durch Wiederverspinnen teilweise degradierter Fasern.

4.2 Entfernung von Elastan

Elastan, eher bekannt unter den Handelsbezeichnungen Spandex und Lycra wird zunehmend in Geweben aller Art verwendet. Die Fasern besitzen sehr gute Elastizität, jedoch mangelhafte chemische- und Temperaturstabilität. Damit beim Gebrauch von Kleidungsstücken keine übermäßige Degradation (und damit Elastizitätsverlust) der Elastanfasern stattfindet [55, 56], werden diese oft mit Nylonfasern kombiniert, die zwar keine bemerkenswerte Elastizität besitzen, dafür jedoch eine gute chemische- und thermische Stabilität aufweisen. Nylon gehört zur Klasse der Polyamide, bei denen die Monomereinheiten über Amidbindungen verknüpft sind [58]. Spandex kann aus solchen Blends zum Beispiel mit Lösungsmitteln wie N,N-Dimethylformamid entfernt werden, diese Stoffe können jedoch unerwünschte ökonomische- und ökologische Auswirkungen haben.

Ein alternatives Verfahren für die Trennung eines Nylon-6- / Spandex-Blends (NSB) wurde in [54] untersucht. Hierbei wird der relativ kleine Elastananteil selektiv, thermisch degradiert und die deutlich größere Nylonfraktion zurückgewonnen. Nylon kann anschließend durch Einschmelzen zu Granulat, durch Wiederverspinnen zu neuen Nylonfasern oder durch weitere Degradation zu Monomeren verarbeitet werden. Das Verfahren besteht aus einer Temperaturbehandlung und einer Waschung. Die Polymerdegradierung des Spandex findet bei atmosphärischem Druck und 220°C (für 2h), also knapp unter der Schmelztemperatur von Nylon 6 statt, was die Nylonfasern zwar minimal beeinflusst, ihre Struktur jedoch nicht zerstört. Im zweiten Verfahrensschritt werden die Elastanreste ausgewaschen, wozu aus Gründen der Effektivität und Ökologie Ethanol verwendet wird [54]. Elastan kann dadurch vollständig entfernt werden. In [57] wird eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens beschrieben, in dem Spandex vor der Temperaturbehandlung mittels Hydrolyse unter kontrollierten Bedingungen gelöst wird. Die aus degradiertem Nylon erzeugten Fasern zeigen keine wesentlich schlechteren Eigenschaften als solche aus Primärrohstoffen.

Da Elastanfasern zu einem großen Teil aus Polyurethan bestehen ist es naheliegend für ihre Degradation Lösungsmittel hierfür zu wählen. Diese Reagenzien sind zwar nicht speziell für die Zersetzung von Elastan erprobt, jedoch für andere Elastomere, die neben dem PU aus mit Urethanbindungen verbundenen, weichen Segmenten bestehen. In [75] wird eine Methode der hydrolytischen Degradation von Polyurethan mit einer aliphatischen Polyesterkette als weiches Segment beschrieben. Der chemische Aufbau ähnelt dem von Elastan. Die Zersetzung kann mit einer Lipase, also einem fettabbauenden Enzym als Katalysator und

Toluol als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60°C stattfinden. Isolierte Enzyme wie die hier verwendete Lipase aus *Candida Antarctica*, einer Pilzart, stellen einen ökologischen Vorteil dar, da sie unproblematisch in ihrer Handhabung sind und deutlich schonendere Prozessbedingungen zulassen. Bei der in [75] beschriebenen Methode wurden Oligomere des Polyurethanelastomers erhalten, die wieder für eine Polymerproduktion eingesetzt werden könnten.

4.3 Entfärbung

Bei der Entfärbung von textilen Geweben kommt es in erster Linie auf die bei der Herstellung verwendete Färbemethode bzw. das Farbmittel an. Farbstoffe können wie in 2.1 beschrieben auf sehr unterschiedliche Art an die Fasern gebunden und so mehr oder weniger leicht zu entfernen sein. Bei Fraktionen aus textilen Abfällen sind die enthaltenen Farbstoffe, wie auch andere Unreinheiten meist unbekannt, was zusätzlich zu Problemen bei Recyclingverfahren führt.

Das Entfernen von Farbstoffen aus Geweben kann je nach Farbmittel zum Beispiel durch Reduktion oder Oxidation erfolgen [60]. Direktfarbstoffe können durch Kochen des Gewebes in basischem Natriumhydrosulfit oder durch Bleichen mit Natriumhypochlorid entfernt werden. Küpenfarbstoffe werden bei hohen Temperaturen in einer Lösung aus Soda und Natriumdithionit oder Natriumhydrosulfit reduziert, quartäres Ammoniumsalz verhindert eine erneute Färbung während des Prozesses [61, 62]. Heutzutage werden oxidative Stoffe wie Ozon, Wasserstoffperoxid und Persäuren anstatt Chlor- und Permanganat-Verbindungen verwendet [63, 64, 65].

4.3.1 Entfärbung mittels nasschemischer Behandlung

Die Entfärbung von drei Gruppen verschieden gefärbter Baumwollfasern wird in [59] beschrieben und erlaubt einen guten Überblick über Methoden und Kombinationsmöglichkeiten der Entfärbung.

Tabelle 2: In [59] für die Entfärbung verwendete Reagenzien und Prozessparameter. HCE: Hot alkaline extraction, A: Acid, Z: Ozon, P: Peroxide [59]

	NaOH, %	O ₃ , %	H ₂ O ₂ , %	Y, %	H ₂ SO ₄ , %	Consistency, %	Temperature, °C	Time, min
HCE @ all sequence	72					10	110	120
A @ HCE-A					12	10	90	120-180
P @ HCE-P-A	1.7		1.3			10	90	180
A @ HCE-P-A					2.55-3.14	2.5	60	60
Z @ HCE-Z-P-A		0.5			0.6-0.65	12	25	3:35
P @ HCE-Z-P-A	1.1		0.3-0.5			10	90	120
A @ HCE-Z-P-A					2.45	2.5	60	60
Y @ HCE-Y-A				0.5-1	0.01	4	80	60
A @ HCE-Y-A					1-1.2	10	90	120

Die häufigsten Methoden: Direktfärbung (2.1.3.1), Reaktivfärbung (2.1.3.4) und Küpenfärbung (2.1.3.5) wurden hier untersucht. Wie auch bei anderen Verfahren ist ein Zerkleinern vor der chemischen Behandlung von Vorteil, um die Zugänglichkeit zu den Baumwollfasern zu verbessern. Für die Entfärbung wurden bei allen Materialien eine Extraktion bei erhöhter Temperatur im basischen Milieu gefolgt von unterschiedlich kombinierten Behandlungsschritten mit Schwefelsäure, Ozon, Dithionit und Peroxid durchgeführt [59], vgl. Tabelle 2.

Als Direktfarbstoffe wurden zwei verschiedene anionische Diazofarbstoffe mit unterschiedlicher Waschechtheit (Resistenz gegen Auswaschen) verwendet, als Reaktivfarbstoffe zwei gängige Azofarbstoffe und als Küpenfarbstoff wurde zur Demonstration ein blauer Farbstoff gewählt um eines der wichtigsten Anwendungsgebiete dieser Methode, das Färben von Jeans, abzudecken [59]. Nach dem ersten Schritt, der basischen Extraktion wurde bei allen Materialien ein deutlicher Farbverlust optisch festgestellt, die Messung des sogenannten ISO-Weißgrades ergab noch keine vollständige Entfernung. Erst weitere Behandlungsschritte brachten unterschiedliche Erhöhungen des ISO-Weißgrades (vgl. gebleichte Baumwolle hat einen ISO-Weißgrad von über 90%) [66]. Das beste Ergebnis lieferte bei allen Geweben die Behandlung mit HCE-Z-P-A, also alle Prozessschritte kombiniert (zwischen 91,2% bei einem Direktfarbstoff und 71,5% bei dem Küpenfarbstoff) [59]. Die beste Entfärbung ließ sich hier also mit der Kombination HCE-Z-P-A und einem mit Direktfarbstoff gefärbten Material erreichen. Problematisch bleibt jedoch der Einsatz von Chemikalien, was eine gesonderte Behandlung der Abwässer erforderlich macht.

4.3.2 Biologische Entfärbung von Cellulosefasern

Ähnlich wie bei der enzymatischen Hydrolyse für die Celluloseentfernung, ist auch eine Entfärbung mithilfe von Enzymen möglich. Derartige Enzymkomplexe werden unter Idealbedingungen von Spezien wie *Ganoderma lucidum IBL-05* produziert, sind ökologisch und ökonomisch und in der Lage, Farbstoffe aus Geweben abzubauen. Die Effizienz wird dabei wesentlich von den Prozessbedingungen wie Enzymkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Verweilzeit bestimmt. In einer Studie aus [67] wurde eine Entfärbung von 78,81% mit einer Enzymmischung aus Lignin-Peroxidase, Peroxidase und Laccase bei moderaten Bedingungen (pH-Wert von 4,5, 30°C und 10 Tage Verweilzeit) erreicht. Auch in [68] wird diese Methode aufgegriffen um ein mit „Reactive Black B“ gefärbtes Material zu

behandeln. Diese Methode stellt derzeit höchstens einen vielversprechenden Ansatz zur Entfärbung dar. Die Vorteile liegen wie bei der enzymatischen Cellulosebehandlung in der Selektivität der Enzyme, den moderaten Prozessbedingungen und den ökologischen und ökonomischen Aspekten. Die Hauptfasern werden im Vergleich zu chemischen Verfahren nicht in ihrer Struktur beeinflusst und so geschwächt. Die relativ langen Verweilzeiten und vergleichsweise schlechten Resultate bei der Entfärbung stellen einen Nachteil gegenüber den konventionellen Methoden dar.

4.3.3 Behandlung von Abwässern aus Färbe- und Entfärbeverfahren

Nach einer Entfärbung von Fasern auf nasschemischem Wege bleibt immer noch das Problem der belasteten Abwässer bestehen, die alle Reagenzien und Verbindungen, die dem Gewebe entzogen wurden, beinhalten. Auch Abwässer aus der Färbung selbst sind diesbezüglich hochproblematisch.

Folgende Methoden können zur Abtrennung angewandt werden:

- I. Chemische Koagulation: Nützlich, wenn Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Eisenchlorid oder Polyelektrolyte im Abwasser enthalten sind. Behandlung mit einem anorganischen Flockungsmittel produziert größere, schneller sedimentierende Flocken. Trotzdem wird oft eine Flotation der Sedimentation vorgezogen [69].
- II. Biologische Behandlung: Um den biologischen Sauerstoffbedarf (BSB) des Abwassers zu reduzieren. Wenn Farbstoffe an den Bakterien für die Wasserreinigung adsorbieren, wird die Rate der biochemischen Oxidation verringert, was eine Vorbehandlung notwendig macht. Limitieren die Farbstoffe die Reaktion nicht, können Bakterien manche davon oxidieren oder adsorbieren, wodurch sie mit dem Schlamm mechanisch entfernt werden können [69].
- III. Chemische Oxidation: Starke Oxidationsmittel können viele organische Farbstoffe abbauen. Chlor ist am günstigsten, es werden aber auch Wasserstoffperoxid und Ozon verwendet. Diese Stoffe werden nicht nur bei der Entfärbung angewandt, sondern können auch bei der Behandlung von belasteten Abwässern hilfreich sein. Beim Einsatz von Chlor muss jedoch bedacht werden, dass sich oft chlorierte, organische Verbindungen bilden, die biologisch nicht abbaubar sind [69].
- IV. Membranverfahren / Filtration: Limitiert werden diese Verfahren durch ihre hohen Kosten. Sie bieten aber auch viele Vorteile, wie eine gute Trennleistung und die Möglichkeit Wertstoffe als Konzentrat zurückzugewinnen [69].

V. Adsorption an Aktivkohle: Auch diese Methode wird durch den Kostenfaktor eingeschränkt. Es ist zwar sehr effektiv möglich eine Vielzahl an löslichen Farbstoffen an Aktivkohle zu adsorbieren, die Regeneration der Aktivkohle ist jedoch sehr aufwändig und teuer.

4.4 Entfernung von Flammschutzmitteln

Die Rückgewinnung von phosphorhaltigen-, organischen Flammschutzpigmenten aus Fasern aus natürlichen Polymeren wie beispielsweise Viskose (andere Bezeichnung: Rayon) kann durch Degradation der Cellulosefasern zu Glucose mittels selektiver, enzymatischer Hydrolyse geschehen. Das in [70] beschriebene Verfahren funktioniert prinzipiell wie jene zur Trennung von synthetischen und natürlichen Fasern. Die Viskose wird in ihre Monomereinheit Glucose zerlegt und bei der Herstellung von Ethanol verwertet. Flammschutzmittel, die bei den meisten Recyclingverfahren als Störstoffe betrachtet werden, stellen hier einen Wertstoff dar und werden mit hoher Qualität wiedergewonnen, um erneut in Rayon-Geweben zum Einsatz zu kommen. Bis dato wurden für die Behandlung solcher Blends oft starke Säuren wie Schwefelsäure eingesetzt, die jedoch schwierig in der Handhabung sind und weder die Rückgewinnung von genügend reiner Glucose noch von Pigmenten erlauben. Enzyme als Katalysatoren sind nicht nur umweltfreundlich und sicher in ihrer Anwendung, sondern lassen auch den Gewinn beider Wertstoffe zu. Bei einer Verweilzeit des Gewebes in der Enzymlösung von 8h bei 50°C wird die höchste Ausbeute erreicht [70]. Der genaue Mechanismus der Degradation von Cellulose durch Enzyme wurde in 4.1.2 beschrieben. Die Pigmente können beispielsweise durch Zentrifugieren aus der Lösung entfernt und durch mehrmaliges Waschen aufbereitet werden. In [70] wurde so eine Ausbeute von 99% erreicht. Da Flammschutzmittel mit bis zu 20 wt% in Geweben enthalten sind, stellen sie einen wesentlichen Kostenfaktor dar, weshalb ihre Rückgewinnung durchaus relevant ist [70].

4.5 Schädigung der Hauptfasern durch Recyclingverfahren

Ist das Ziel die Rückgewinnung von Fasern, so ist es wichtig, dass diese durch die angewandten Verfahren nicht in ihrer Struktur, Festigkeit, usw. geschädigt werden. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist ein großer Vorteil enzymatischer Verfahren, dass diese nur eine Komponente (z.B. Cellulose) degradieren und andere Bestandteile nicht beeinflussen (Abbildung 22 und Abbildung 23).

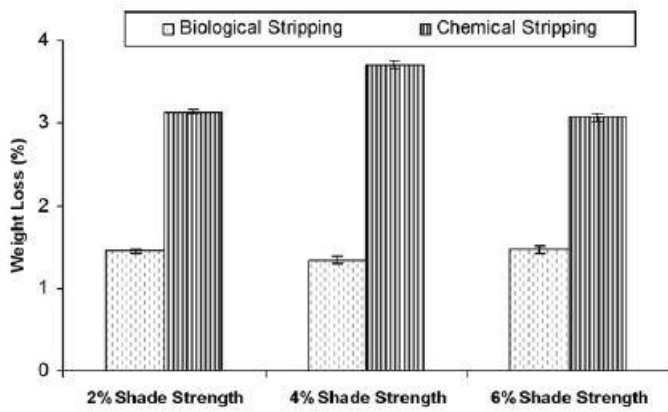


Abbildung 22: Massenverlust von enzymatisch und chemisch behandelten Gewebeproben [67]

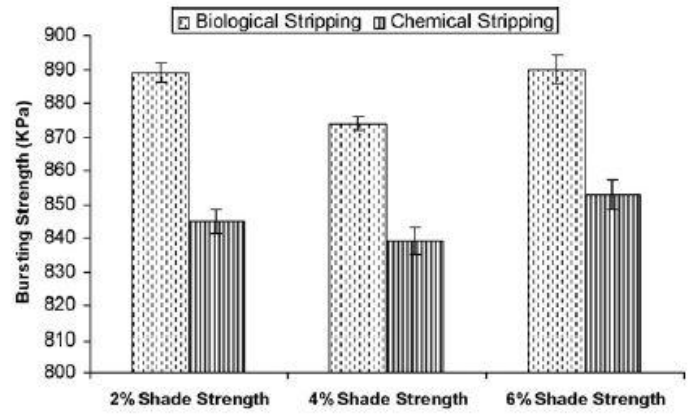


Abbildung 23: Vergleich der Festigkeit von enzymatisch und chemisch behandelten Gewebeproben [67]

Bei der in 4.3.2 beschriebenen biologischen (enzymatischen) Methode zur Entfärbung haben Vergleichsmessungen mit chemisch behandelten Proben einen deutlichen Unterschied bei der Massenabnahme und in der Festigkeit der Proben nach der Behandlung gezeigt. Die „bursting strength“ bzw. Berstfestigkeit, also jene Kraft, die zum zerreißen der Probe aufgebracht werden muss bezieht sich hier nicht auf Einzelfasern, sondern auf die Gewebeproben selbst. Die Vergleichsproben wurden in einer Lösung aus NaOH (20 g/l) und Na₂S₂O₄ (15 g/l) bei 80°C für 30 min behandelt [67]. Sie weisen teilweise den doppelten Massenverlust und nur mehr halb so hohe Werte bei der Berstfestigkeit auf wie enzymatisch behandelte.

Bei dem in 4.2 beschriebenen Verfahren zur Elastanentfernung und Rückgewinnung von Nylon, wurden Spannungs-/Dehnungskurven von neuen Nylonfasern mit solchen von Mischungen aus recycelten (Wiederverspinnen) und neuen Nylonfasern verglichen (Abbildung 24 und Abbildung 25). Hier ist eine deutliche Abnahme der Höchstzugkraft und Dehnung erkennbar. Die höchste Zugkraft wurde hier mit neuem Material erreicht, die Zugabe von recyceltem Material führt zwar zu Veränderungen der mechanischen

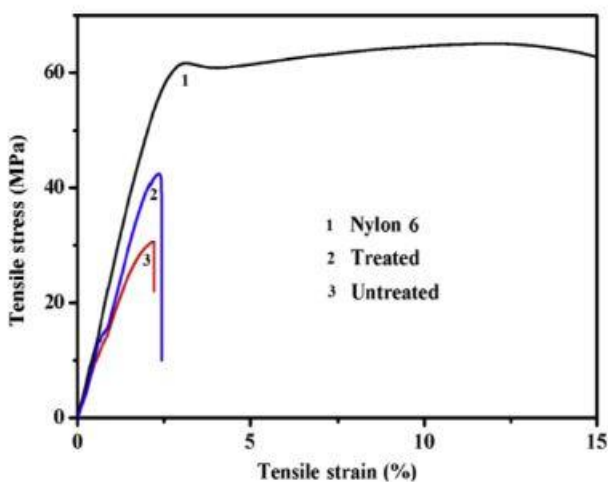


Abbildung 24: Vergleich von Spannungs-/Dehnungskurven von neuen Nylonfasern (1) und solchen aus behandelten (2)- und unbehandelten (3) Geweben [57]

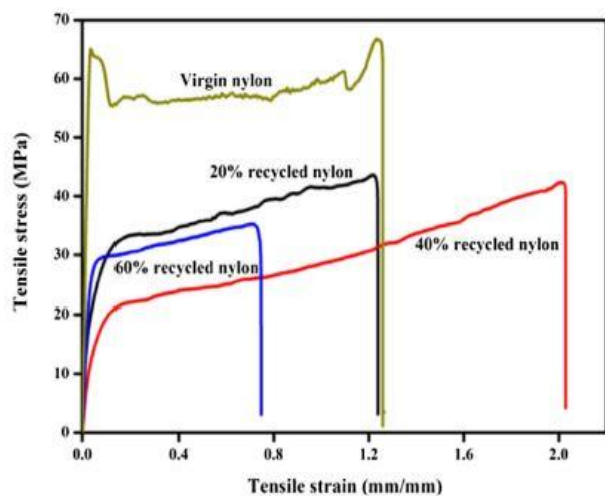


Abbildung 25: Vergleich von Spannungs-/Dehnungskurven von Fasern mit unterschiedlichem Anteil an Recyclingmaterial [57]

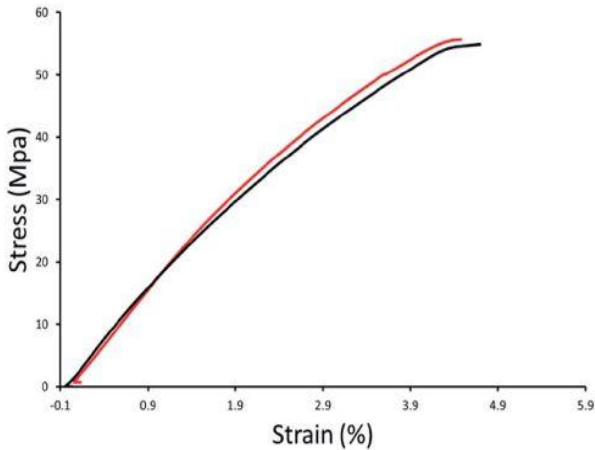


Abbildung 26: Vergleich der Spannungs-/Dehnungs-Kurven von neuen Cellulosefasern (rot) und durch Wiederverspinnen hergestellten [48]

Eigenschaften, diese Materialien reichen aber immer noch für eine Vielzahl an Anwendungen aus [57].

In 4.1.3 ist eine Methode zur Trennung von Polyester- / Baumwoll-Blends beschrieben. Der Polyester kann in Form von Fasern ohne Festigkeitsverlust zurückgewonnen werden, der Celluloseanteil wird nur so weit degradiert, dass durch Spinnen wieder Fasern daraus erzeugt werden können [48].

Deren Spannungs-/Dehnungsdiagramm ist in Abbildung 26 mit jenem von neuen Cellulosefasern verglichen und zeigt praktisch keine Schwächung.

4.5.1 Messtechnische Erfassung von Schädigungen an Fasern der Wertstofffraktion

Bereits die gravimetrische Untersuchung von behandelten Geweben vor und nach einer Behandlung kann bei bekannten Massenanteilen der einzelnen Komponenten Aufschluss über einen möglichen, beginnenden Abbau der Hauptfasern bringen. Auch die Bestimmung von Schmelzpunkten und der Vergleich mit einer Referenzprobe oder die optische Beurteilung der Oberflächenstruktur mittels mikroskopischer Verfahren kann erste Indizien einer Beeinträchtigung der Hauptfasern bringen. Sie sind jedoch keine sinnvollen Methoden, um die tatsächlichen Eigenschaften der Fasern festzustellen. Charakteristische Größen für Fasern in diesem Kontext sind ihre Feinheit, Höchstzugkraft, Höchstzugkraftdehnung, Länge und Durchmesser. Dabei handelt es sich um genormte Messgrößen, deren Bestimmung und Vergleich mit unbehandelten Fasern eindeutige Aussagen über eine mögliche Schwächung der Hauptfasern durch chemische Behandlung geben kann. Die Normen geben auch die genaue Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung an, um repräsentative und vergleichbare Messwerte zu erhalten.

I. Faserfeinheit (EN ISO 1973:1995)

Diese Größe wird nach dem Vibroskopverfahren (Schwingungsverfahren) gemessen. Es wird eine zuvor isolierte Einzelfaser mit einem Vorspanngewicht versehen und mit ihrer Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Durch die Faserlänge, Resonanzfrequenz und Messkraft wird die Feinheit bestimmt. Voraussetzung ist eine

konstante Feinheit der Faser über die gesamte Länge [71]. Die Feinheit kann verstanden werden als ein Maß, das direkt mit der Stärke bzw. dem Durchmesser einer Faser zusammenhängt, jedoch messtechnisch einfacher zugänglich ist. Je kleiner diese Größe, desto dünner die Faser. Sie wird in tex angegeben, wobei 1 tex bedeutet, dass eine 1000 m lange Faser dieser Feinheit 1 g wiegen würde ($1\text{tex} = 1\text{g}/1000\text{m}$), meistens wird aus praktischen Gründen jedoch die Einheit Dezitex verwendet ($1\text{dtex} = 1\text{g}/10000\text{m}$). Hierfür verwendete Messgeräte wie das Vibroskop der Lenzing Instruments GmbH & Co. KG sind einfach zu bedienen und geben den Wert bereits in dtex aus.

II. Höchstzugkraft und Höchstzugkraftdehnung (EN ISO 5070:1995)

Diese Größen werden nach dem Prinzip des Zugversuchs ermittelt. Eine Einzelfaser wird zwischen zwei Backen fixiert und vorgespannt. Sie wird dann mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit bis zum Bruch gedehnt. Es wird die Dehnung der Faser in % und die jeweils aufgebrachte Zugkraft (in N oder cN) gemessen. Die Höchstzugkraft ist die höchste, aufgebrachte Kraft während der Messung, die Höchstzugkraftdehnung ist die zugehörige Dehnung. Die Höchstzugkraft wird üblicherweise auf die Feinheit bezogen (N/tex oder cN/dtex) [72]. Geräte wie das Vibrodyn der Lenzing Instruments GmbH & Co. KG geben eine Kraft-/Dehnungskurve aus, an der die Bruchkraft und zugehörige Dehnung ablesbar sind.

5 Experimentelle Untersuchungen zur Störstoffabtrennung

Da in der Literatur nur wenige und oft sehr spezielle Versuche dokumentiert sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit einige bekannte Methoden zur Entfärbung sowie zur Entfernung von Elastananteilen experimentell untersucht. Die Proben, also Bekleidungstextilien wurden gemäß 3.1.1 ausgewählt um möglichst repräsentative Textilien gemessen am Marktanteil zu untersuchen.

Es wurden jeweils Versuche bei verschiedenen Temperaturen, Verweilzeiten und mit verschiedenen Konzentrationen der Lösungsmittel durchgeführt, um die idealen Prozessbedingungen zu ermitteln. Die behandelten Proben wurden anschließend gewaschen, getrocknet und messtechnisch untersucht um einerseits den Erfolg der angestrebten, selektiven Degradierung von Farbmittel bzw. Elastan beurteilen zu können und um andererseits, falls möglich, die verbleibenden Fasern hinsichtlich ihrer Festigkeit bzw. des Grads ihrer Schädigung charakterisieren zu können und so eine Aussage hinsichtlich einer Wiederverwendung treffen zu können.

Die Zielsetzung aller hier durchgeführten Untersuchungen ist die Entwicklung von Verfahrensschritten für Recyclingprozesse, die es ermöglichen Komponenten zu lösen und zu entfernen um eine Hauptkomponente zumindest in Form von Oligomeren bzw. Monomeren, idealerweise jedoch als unbeschädigte Fasern zurückzugewinnen. Es ist in diesem Fall nicht Gegenstand der Untersuchungen, ob und wie die Störkomponente aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden kann, lediglich wie sich die Behandlung auf die Fasern der Hauptfraktion auswirkt und welche Reagenzien überhaupt einen Erfolg liefern.

5.1 Entfärbung

Untersucht wurde die Entfärbung von T-Shirts aus 100% Baumwolle und Jeans aus 99% Baumwolle mit einem Elastananteil von 1%. Da seitens der Hersteller keine Information über Farbstoffe gegeben ist, wurden zwei handelsübliche Baumwoll T-Shirts in Schwarz (TS) und in Rot (TR) verwendet, um einigermaßen repräsentative Proben zu untersuchen. Die Auswahl der Entfärbungsmethoden wird durch die Unkenntnis der verwendeten Farbmittel erschwert. In der Praxis wird für Recyclingprozesse jedoch ebenso bestenfalls eine stichprobenartige Analyse möglich sein, weshalb die Versuche durchaus praxisnah sind. Das Material des schwarzen T-Shirts (TS) war deutlich steifer und eventuell auch resistenter als jenes des roten (TR). Da die meisten handelsüblichen Jeans einer Mischung aus Baumwolle und Elastan

entsprechen, wurde auch hier ein derartiges Material ausgewählt (J). Die Produkte wurden in ungefähr gleich große Stücke mit Abmessungen von ca. 6x6 cm geschnitten, es wurde darauf geachtet, dass keine Nähte, Knöpfe, etc. auf der Probe zu finden sind. Eine Probe jedes Produkts dient als Referenz. Bei der Probennahme fiel auf, dass die Grammatur von gleich großen Proben von Jeansstoff am größten ist und jene des roten T-Shirts am kleinsten (etwa die Hälfte).

Als Reagenzien wurden Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumpercarbonat, Natriumhypochlorit mit Natronlauge sowie Natriumdithionit mit Soda und mit Polyvinylpyrrolidon verwendet. Konzentration und Temperatur wurden jeweils im Vorhinein festgelegt, die Verweilzeiten wurden nach ersten Beobachtungen gewählt. Es wurde im ersten Versuch immer mit extremen Bedingungen gearbeitet, die dann schrittweise reduziert wurden, um so jene Bedingungen zu finden, bei denen gerade noch ein Erfolg sichtbar ist. War auch unter extremen Bedingungen kein wesentlicher Erfolg sichtbar, wurde die entsprechende Versuchsreihe nicht weitergeführt.

5.1.1 Versuchsaufbau und Zielsetzung

Ziel dieser Versuchsreihen ist die vollständige Entfärbung der Proben unter möglichst günstigen Bedingungen mit minimalem Einsatz von Chemikalien um das Hauptmaterial schonend rückzugewinnen.

Jeweils drei Proben eines Gewebes bzw. Gestrickes wurden gleichzeitig in 250 ml Schraubgläser mit etwa 150 ml Lösung gegeben und mit der festgelegten Temperatur unter Magnetührung behandelt. Die Zugabe des Textils erfolgte jeweils nach dem Erreichen der entsprechenden Temperatur, ab diesem Zeitpunkt wurde auch die Zeitmessung gestartet. Die Beheizung erfolgte über die Heizplatte und ein Ölbad für einen gleichmäßigeren Wärmetransport. Das nicht druckdicht verschraubte Glas mit der Probe befand sich in einem größeren Becherglas mit dem Thermoöl. Da unter diesem Aufbau keine automatische Temperaturregelung möglich war, wurde die Temperatur mit einem Thermometer, welches in die Reaktionslösung eingetaucht war, kontrolliert. Nach dem Entfärbungsvorgang wurden die Proben aus der Lösung entfernt und mit Ethanol und Wasser gewaschen, um Reste der Reaktionslösung zu entfernen. Diese Waschschrte erfolgten jeweils für eine Minute in einem Becherglas unter händischem Rühren. Dann folgte eine Trocknung bei Raumtemperatur über mehrere Tage. Die Massen wurden jeweils vor und nach der Behandlung bzw. Trocknung dokumentiert um anhand der Massenabnahme bereits Aussagen über mögliche

Zersetzungs Vorgänge treffen zu können.

Wasserstoffperoxid lag als 30%-ige Lösung und Natriumhypochlorit als Lösung mit 12wt% Cl vor, sie wurden, wo für die Versuche nötig, mit deionisiertem Wasser verdünnt. Natriumhydroxid (zur Bereitung der Natronlauge) und Natriumpercarbonat lagen in fester Form vor und wurden in deionisiertem Wasser gelöst. Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit und Natriumpercarbonat wirken oxidierend. Auch Natriumdithionit und Natriumcarbonat (Soda) lagen in fester Form vor und wurden in deionisiertem Wasser gelöst. NaOH und Soda dienten zum Einstellen eines alkalischen Milieus, was für bestimmte Reagenzien notwendig ist. Natriumdithionit wirkt reduzierend und sollte in der Lage sein, Küpenfarbstoffe, die erst durch Oxidation ihren eigentlichen Farbton erhalten zu reduzieren und so eine Entfärbung zu erreichen. Funktioniert diese Methode, ist dies auch ein Hinweis, dass ein Küpenfarbstoff verwendet wurde. Polyvinylpyrrolidon wurde als Adsorbens verwendet, um den reduzierten Farbstoff zu adsorbieren und so eine Rückfärbung zu verhindern, es ist nicht wasserlöslich, bleibt suspendiert und kann ggf. durch Sedimentation abgetrennt werden.

Tabelle 3 beinhaltet die Übersicht über die Entfärbungsversuche.

Symbol	Bezeichnung	Einheit
P	Wasserstoffperoxid	
C	Natriumhypochlorit	
NPC	Natriumpercarbonat	
NDT	Natriumdithionit	
NH	Natriumhydroxid	
NC	Natriumcarbonat	
PVP	Polyvinylpyrrolidon	
R	Reduktiv	
c	Massenkonzentration	[%]
T	Temperatur	[°C]
t	Verweilzeit	[min]

Tabelle 3: Entfärbungsversuche

Versuch	Bedingungen		Massenabnahme		
			T-Shirt schwarz (TS)	T-Shirt rot (TR)	Jeans (J)
P1	c	30 % P	2,87g-2,77g	1,47g-1,43g	4,59g-4,14g
	T	100 °C	$\Delta m=0,1g$	$\Delta m=0,04g$	$\Delta m=0,45g$
	t	90 min	3,5%	2,7%	9,8%

C4	c	3 % C 0,5 N NH	3,06g-2,90g $\Delta m=0,16g$ 5,2%	/	/
	T	80 °C			
	t	20 min			
C5	c	3 % C 2 N NH	2,99g-2,92g $\Delta m=0,07$ 2,3%	/	/
	T	80 °C			
	t	20 min			

C1	c	12 % C	2,8g-2,68g $\Delta m=0,12g$ 4,3%	1,57g-0g 100% vollst. zersetzt	4,5g-3,95g $\Delta m=0,55g$ 12,2%
	T	100 °C			
	t	10 min			
C2	c	6 % C	2,73g-2,68g $\Delta m=0,05g$ 1,8%	1,53g-1,52g $\Delta m=0,01g$ 0,7%	3,87g-3,78g $\Delta m=0,09$ 2,3%
	T	50 °C			
	t	10 min			
C3	c	6 % C	2,93g-2,79g $\Delta m=0,14g$ 4,8%	1,40g-1,24g $\Delta m=0,16g$ 11,4%	4,21g-4,13g $\Delta m=0,08g$ 1,9%
	T	80 °C			
	t	20 min			

NPC1	c	NPC Sättigung	2,61g-2,61g $\Delta m=0g$ 0%	/	/
	T	80 °C			
	t	60 min			

R1	c	66,6 g/L NDT	2,73g-2,68g $\Delta m=0,05g$ 1,8%	1,52g-1,48g $\Delta m=0,04g$ 2,6%	4,16g-4,11g $\Delta m=0,05g$ 1,2%
	T	80 °C			
	t	20 min			
R2	c	66,6 g/L NDT 33,3 g/L PVP	2,74g-2,71g $\Delta m=0,03g$ 1,1%	1,65g-1,62g $\Delta m=0,03g$ 1,8%	4,14g-4,12g $\Delta m=0,02g$ 0,5%
	T	80 °C			
	t	20 min			
R3	c	33,3 g/L NDT	/	/	4,17g-4,15g $\Delta m=0,02g$ 0,5%
	T	60 °C			
	t	10 min			

5.1.2 Auswertung und Interpretation

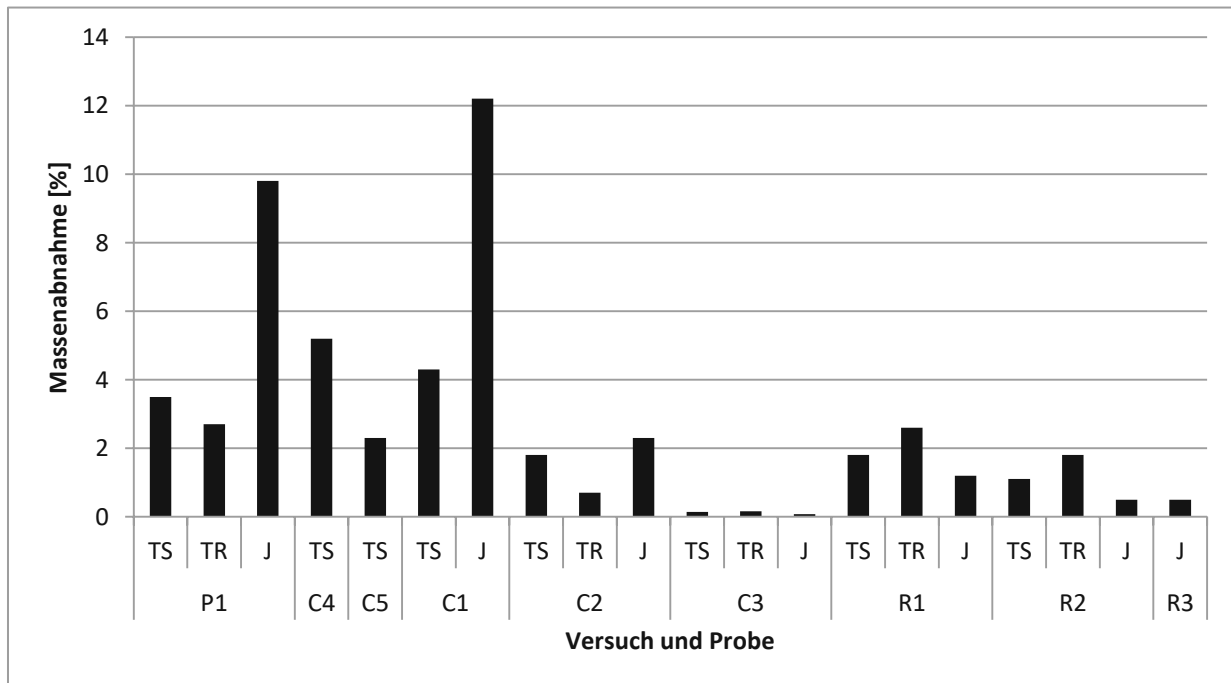


Abbildung 27: Massenabnahmen bei den Entfärbungsversuchen

Wie in Tabelle 3 und Abbildung 27 dargestellt, fand bei nahezu allen Versuchen ein Massenverlust statt. Bei den Versuchen mit NDT (R1-R3) ist der Massenverlust generell kleiner. Das liegt daran, dass NDT nur mit den Farbmitteln reagiert und diese reduziert, nicht mit den Fasern selbst. Die Versuche mit oxidativen Reagenzien (P und C) zeigen sehr viel höhere Massenverluste. Bei TR im Versuch C1 fand sogar eine vollständige Zersetzung statt. Diese Reagenzien greifen also auch die Fasern an. Vergleicht man die drei Materialien miteinander fällt auf, dass bei den reduktiven Behandlungen das rote T-Shirt am meisten an Masse verliert und der Jeansstoff am wenigsten, bei den oxidativen Behandlungen zeigt der Jeansstoff mit Abstand den größten Verlust. Dies kann an der Art der Verarbeitung der Fasern bzw. des Garns liegen. Fehler können bei der Massenbilanz durch Teile des Garns entstehen, die bei der Behandlung mechanisch aus der Probe entfernt worden sind und mit der Reaktionslösung entsorgt wurden.

Neben der Massenabnahme wurden der Entfärbungserfolg optisch und die Schädigung der Baumwollfasern mittels Lichtmikroskopie untersucht und mit einer Referenzprobe verglichen. Eine Messung der Faserfeinheit mit dem Vibroskopverfahren und der Festigkeit durch Zugprüfung war nicht möglich, da nach der Behandlung keine Einzelfasern isoliert werden konnten. Eine gewisse Zersetzung hat also stattgefunden. Die folgenden Abbildungen sollen den Effekt der unterschiedlichen Entfärbungsversuche darstellen.



C4



C5



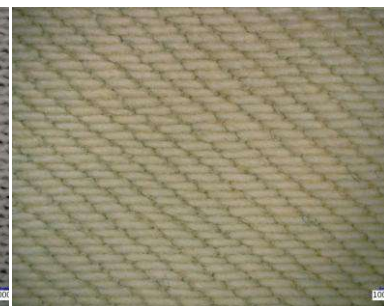
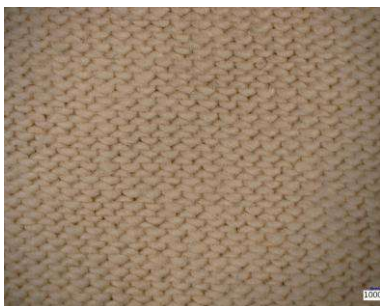
C1



C2



C3



NPC
1



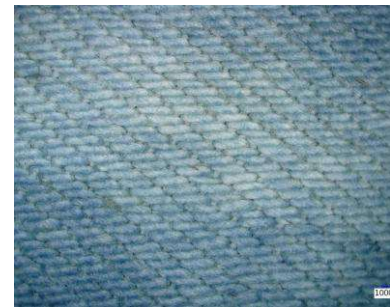
R1



R2



R3



Bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid (P) wurde bereits unter Extrembedingungen (P1) festgestellt, dass nur ein leichtes Ausbleichen der Textilien stattfand. Die Lösungen nahmen jedoch relativ stark die Farbe der Proben an. Der Farbstoff bleibt also in der Lösung erhalten. Die stärkste Entfärbung konnte bei dem roten T- Shirt festgestellt werden, der Jeansstoff wurde nicht sichtbar verändert. Da keine höhere Konzentration als 30 % H₂O₂ verfügbar war (In der Praxis würden jedoch aufgrund der Explosionsgefährlichkeit auch keine höheren Konzentrationen eingesetzt werden können) und die Temperatur aufgrund des Siedepunktes der Lösung nicht höher angesetzt werden konnte, bleibt lediglich ein Erhöhen der Verweilzeit.

Inwiefern dies jedoch den Erfolg verbessern kann ist fraglich, da nach 90 min kein sichtbarer Effekt aufgetreten ist. Die Versuche mit Peroxid wurden nicht weitergeführt.

Auch der Versuch mit Natriumpercarbonat (NPC) lieferte keine wesentliche Entfärbung. Die Lösung färbte sich zwar wie auch in Versuch P1 sofort schwarz, da nach einer Stunde aber noch kein Erfolg betreffend einer merklichen Entfärbung der Textilprobe sichtbar war, ist auch nicht anzunehmen, dass bei längerer Verweilzeit eine wesentliche Entfärbung stattfinden würde.

Die Versuche mit Natriumhypochlorit (C) lieferten sofort bessere Ergebnisse bezüglich des Entfärbungserfolges als jene mit Wasserstoffperoxid. Beim ersten Versuch (C1) war sofort ein deutlicher Farbverlust erkennbar, bereits nach wenigen Minuten begann jedoch auch die Zersetzung des roten T- Shirts, weshalb der Versuch nach 10 min beendet wurde. Die beiden anderen Materialien wurden fast komplett entfärbt, beide zeigten Spuren einer beginnenden Zersetzung (Lochbildung bei TR). Bei keinem der Versuche mit Hypochlorit war die Lösung wie bei den Peroxid-Versuchen rot, schwarz oder blau gefärbt, was darauf hindeutet, dass auch die Farbstoffe zersetzt werden. Die Lösung war nach den Versuchen gelblich gefärbt, bei manchen Proben war ein weißer, pulverförmiger Bodensatz erkennbar, der ebenfalls auf eine beginnende Zersetzung der Baumwollfasern hindeutet. Eine Reduktion der Konzentration durch Verdünnen auf die doppelte Gesamtmasse der Lösung und ein Verringern der Temperatur um die Hälfte wie in C2 lieferte ebenfalls eine sichtbare Entfärbung, jedoch nicht so stark wie in C1. Die Entfärbung war sehr schnell sichtbar und wurde mit zunehmender Verweilzeit nicht stärker. Die Verweilzeit scheint bei Natriumhypochlorit also weniger eine Rolle zu spielen als Konzentration und Temperatur. Der beste Erfolg wurde in C3 erreicht, hier fand eine gute Entfärbung mit der geringsten Zersetzung der Baumwolle statt. Bei allen Versuchen behielt das schwarze T-Shirt einen leicht gelblichen Farbton, eine fast vollständige Entfärbung wurde nur beim roten T-Shirt erreicht, jedoch mit den stärksten Zersetzungsspuren.

Bei den beiden Versuchen mit Hypochlorit und Natronlauge (C4 und C5) war ebenfalls sofort ein Farbverlust der Proben sichtbar, die Lösung färbte sich dunkel und behielt im Gegensatz zu den Versuchen mit reinem Natriumhypochlorit diese Färbung auch. Der Farbstoff dürfte also bei Zugabe von NaOH nicht so schnell oxidiert werden. Außerdem enthielten die Lösungen keine Spuren von zersetzten Baumwollfasern wie in C1, C2 und C3. Eine gute Entfärbung wurde beim Versuch mit 0,5N NaOH (C4) erreicht.

Die Versuche mit dem reduzierend wirkenden Natriumdithionit (NDT) haben ebenfalls sehr gute Ergebnisse geliefert. Die Tatsache, dass mit diesem Reagenz ein Erfolg erzielt wurde, deutet darauf hin, dass alle drei Materialien mit einem Küpenfarbstoff gefärbt wurden, was ein Indiz für den verbreiteten Einsatz bei Baumwolltextilien ist. Solche Farbstoffe sind in der reduzierten Form meist gelb und erhalten ihre eigentliche Farbe erst durch Oxidation. Eine erneute Reduktion mit NDT erklärt also die Gelbfärbung nach der Behandlung. An der Luft fand am Jeansstoff eine erneute Oxidation statt, was die leichte Rückfärbung erklärt. Bei R2 ist aufgefallen, dass die Rückfärbung ungleichmäßig stark ist. Dies konnte auch mit Zusatz von Polyvinylpyrrolidon und längerem Waschen nicht verhindert werden. Eine komplette Entfärbung wurde auch hier nicht erreicht, jedoch eine deutliche Veränderung des Farbtons. Diese stellte sich relativ schnell (1 min) ein und wurde mit der Zeit nur gering stärker. Die Verweilzeit spielt also bei den gewählten Bedingungen eine untergeordnete Rolle. Die Lösungen waren gelb gefärbt, sie enthielten den reduzierten Farbstoff. Bei diesen Versuchen enthielt die Lösung keine sichtbaren Zersetzungsprodukte der Baumwolle (Bodensatz, etc.). Bei Versuch R3 wurden Konzentration halbiert und Temperatur auf 60°C verringert, was den gleichen Entfärbungserfolg wie R1 und R2 lieferte. Das längere Waschen mit NH unter Zugabe von PVP sowie Wasser unter Rührung konnte eine Rückfärbung nicht verhindern.

Die Aufnahmen bei stärkerer Vergrößerung zeigen die Einzelfasern und mögliche Schädigung.





Abbildung 28: Vergleichsaufnahme der unbehandelten Gesticke (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, TR, J)

Abbildung 28 zeigt Vergleichsaufnahmen der unbehandelten Textilien. Es wurden jeweils die Vergrößerungen 50x, 100x und 200x (gerätespez. Maß, wahre Vergrößerung über Maßstab) gewählt. Bei einer 200x Vergrößerung sind die Einzelfasern bereits sehr gut erkennbar. Bei den unbehandelten Textilien sind diese unbeschädigt und vollständig im Garn so wie versponnen erhalten. Nur wenige ragen aus dem Textil heraus oder sind gebrochen bzw. gerissen.



Abbildung 29: oben: J, TS, TR aus Versuch C1 (x200), unten: J, TS, TR aus Versuch C3 (x200)



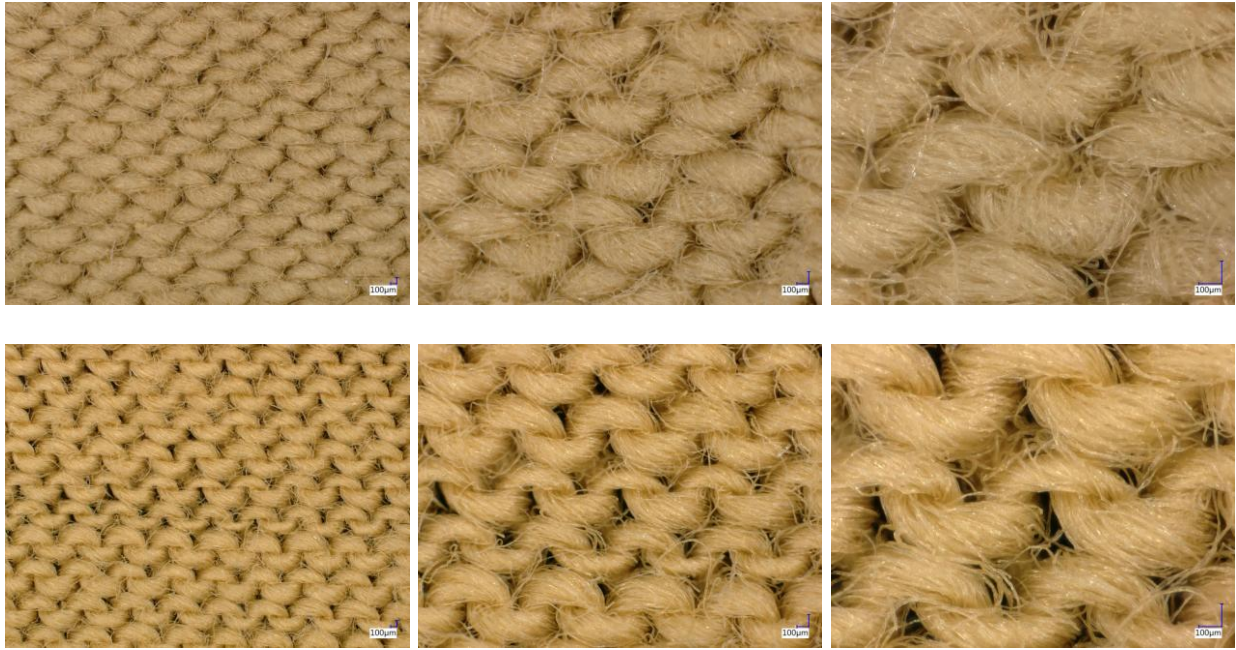


Abbildung 30: oben: J aus Versuch R2, mitte: TS aus Versuch R2, unten: TR aus Versuch R2 (jeweils x50, x100, x200)

Die Aufnahmen der behandelten Textilien (Abbildung 29, Abbildung 30) zeigen teilweise eine beginnende Zersetzung der Hauptfasern. Bei Versuch C1 beispielsweise deuten diffus aus dem Textil ragende Faserfragmente auf Zersetzungs Vorgänge hin. Eine vollständige Degradation hatten diese Versuche jedoch nur bei TR/C1 zur Folge. Die mechanische Stabilität dürfte jedoch etwas unter der Chemikalieneinwirkung gelitten haben, da es gar nicht erst möglich war Einzelfasern als Ganzes zu isolieren und diese bei einem Vereinzlungsversuch rissen. Eine Verwendung dürfte also nur bei einer weiteren Degradation zu Oligomeren sinnvoll sein.

Von den hier erprobten Entfärbungsmethoden hat die Behandlung mit Natriumhypochlorit bezüglich des erreichten Farbverlustes am besten funktioniert, der Massenverlust war jedoch auch relativ hoch. Dies soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass derartige Verbindungen problematisch- und daher für großtechnische Prozesse nicht zu empfehlen sind. Auch eine Rückgewinnung ist aufgrund der Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte schwierig, außerdem schädigen sie die Baumwollfasern am meisten. Die Zugabe von Natronlauge hat nur minimale Vorteile gezeigt. Die Behandlung mit Peroxid und Natriumpercarbonat hat keine Erfolge gebracht. Die Entfärbung mit Natriumdithionit ist eine vielversprechende Methode für Küpenfarbstoffe, wenn eine Rückfärbung verhindert werden kann, was in den Versuchen nicht dauerhaft verhindert werden konnte. Der Massenverlust war bei diesen Versuchen jedoch klein, was auf eine schonende Entfärbungsmethode hindeutet.

5.2 Elastanentfernung

Ziel dieser Versuche ist eine vollständige Entfernung der Elastanfraktion aus verschiedenen Textilien. Dies soll einerseits thermisch, also ohne Einsatz von Reagenzien und andererseits durch Verwendung von N,N-Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel geschehen. Ausgewählt wurden drei Sportbekleidungsartikel mit einem möglichst hohen Elastananteil um eine zuverlässige Beurteilung der Elastanentfernung mittels Massenbilanz zu ermöglichen. Ein T-Shirt aus 95% Baumwolle mit 5% Elastan (T-Shirt schwarz – TS), eine Sporthose aus 80% Polyamid mit 20% Elastan (Hose schwarz – HS) und eine Hose aus 83% Polyester mit 17% Elastan (Hose rot – HR) wurden als Probenmaterial eingesetzt.

5.2.1 Versuchsaufbau und Zielsetzung

Die Proben wurden wie bei der Entfärbung in Stücke von ca. 6x6 cm geschnitten. Für die thermische Behandlung wurde ein Ölbad verwendet, das bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten betrieben wurde. Ein 1000 ml Becherglas wurde dafür etwa bis zur Hälfte mit einem bis 250°C stabilen Thermoöl gefüllt, in dem auch die Proben direkt gerührt wurden. Für die nasschemischen Versuche wurde ein Aufbau wie in 5.1.1 gewählt, also Reaktionsgemisch in Becherglas unter Magnetrührung und Heizung mit Ölbad. Auch hier wurden die Bedingungen variiert. Bei allen Versuchen erfolgte eine längere Wäsche mit Dichlormethan, welches zwar nicht unproblematisch ist, für diesen Zweck (Labormethode) jedoch gute Lösungseigenschaften besitzt, außerdem noch mit Ethanol und Wasser um zersetzte Elstanfasern zu entfernen und anschließend eine Trocknung bei Raumtemperatur bis zur Massenkonstanz analog zur Entfärbung. Es wurde wieder die Massendifferenz aufgezeichnet, um die Vollständigkeit der Elastanentfernung zu bestimmen, siehe Tabelle 4.

Folgende Nomenklatur wurde verwendet:

Symbol	Bezeichnung	Einheit
T	Thermisch	
N	Nasschemisch	
DMF	N,N-Dimethylformamid	
c	Konzentration	[%]
T	Temperatur	[°C]
t	Verweilzeit	[min]

Tabelle 4: Elastanentfernung (negative Massendifferenz bedeutet Massenzunahme, negative prozentuelle Angabe bezeichnet ebenfalls die Zunahme)

Versuch	Bedingungen		Massenabnahme		
			T-Shirt schwarz (TS)	Hose schwarz (HS)	Hose rot (HR)
T1	c	/	0,96g-1,81g	1,59g-1,84g	1,46g-2,11g
	T	180 °C	$\Delta m = -0,85g$	$\Delta m = -0,25g$	$\Delta m = -0,65g$
	t	120 min	-88,5%	-15,7%	-44,5%
T2	c	/	1,0g-2,71g	1,53g-1,86g	1,45g-2,29g
	T	200 °C	$\Delta m = -1,71g$	$\Delta m = -0,33g$	$\Delta m = -0,84g$
	t	120 min	-171%	-21,6%	-57,9%
T3	c	/	1,05g-1,4g	1,45g-1,47g	1,45g-1,67g
	T	200 °C	$\Delta m = -0,35g$	$\Delta m = -0,02g$	$\Delta m = -0,22g$
	t	60 min	-33,3%	-1,4%	-15,2%
N1	c	100% DMF	1,49g-1,32g	2,39g-1,86g	2,09g-1,71g
	T	100°C	$\Delta m = 0,17g$	$\Delta m = 0,53g$	$\Delta m = 0,38g$
	t	30min	11,4%	22,2%	18,2%
N2	c	50% DMF	1,5g-1,4g	2,35g-2,24g	2,17g-2,13g
	T	80°C	$\Delta m = 0,1g$	$\Delta m = 0,11g$	$\Delta m = 0,04g$
	t	30 min	6,7%	4,7%	1,8%
N3	c	25% DMF	1,4g-1,29g	2,3g-2,2g	2,26g-2,23g
	T	80°C	$\Delta m = 0,11g$	$\Delta m = 0,1g$	$\Delta m = 0,03g$
	t	40 min	7,9%	4,3%	1,3%

5.2.2 Auswertung und Interpretation

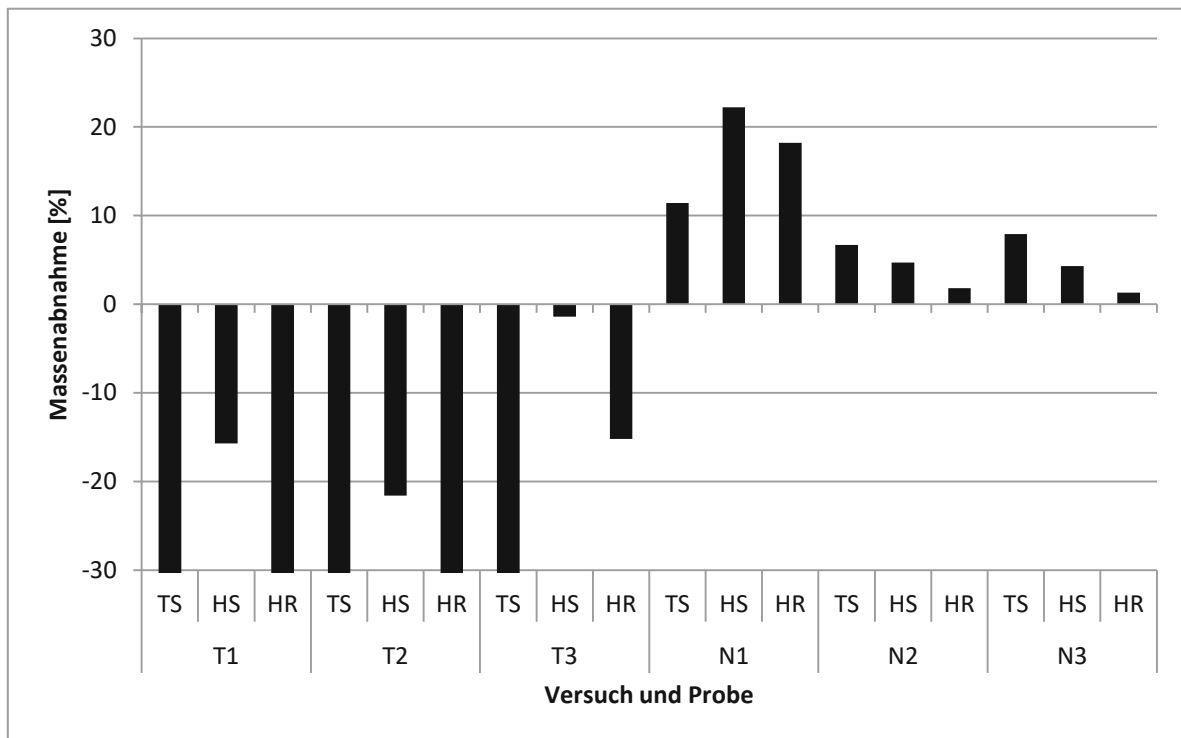


Abbildung 31: Massenabnahmen bei den Versuchen zur Elastanentfernung

Bei den Versuchen zur thermischen Elastanentfernung zeigt sich durchgehend eine Zunahme der Masse (Abbildung 31). Dieser Umstand ist dadurch zu begründen, dass das verwendete Thermoöl nur sehr schwer aus dem Textil zu entfernen war und trotz mehrerer Waschgänge mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine kleine Menge im Textil verblieben ist. Bei den nasschemischen Versuchen zeigte sich, dass die Massenabnahme bei der höchsten Konzentration (N1) am größten war. Sie befindet sich etwa im Bereich des Elastananteils der Proben, was eine vollständige Auflösung der Elastananteile bedeuten kann.

Neben der Massenbilanz als Maß für die Vollständigkeit der Elastanentfernung wurden zusätzlich noch lichtmikroskopische Aufnahmen des behandelten Textil angefertigt, die im Folgenden dargestellt werden (Abbildung 32 - Abbildung 34).



Abbildung 32: Referenzaufnahmen der unbehandelten Gesticke (x100), v.l.n.r.: TS, HS, HR

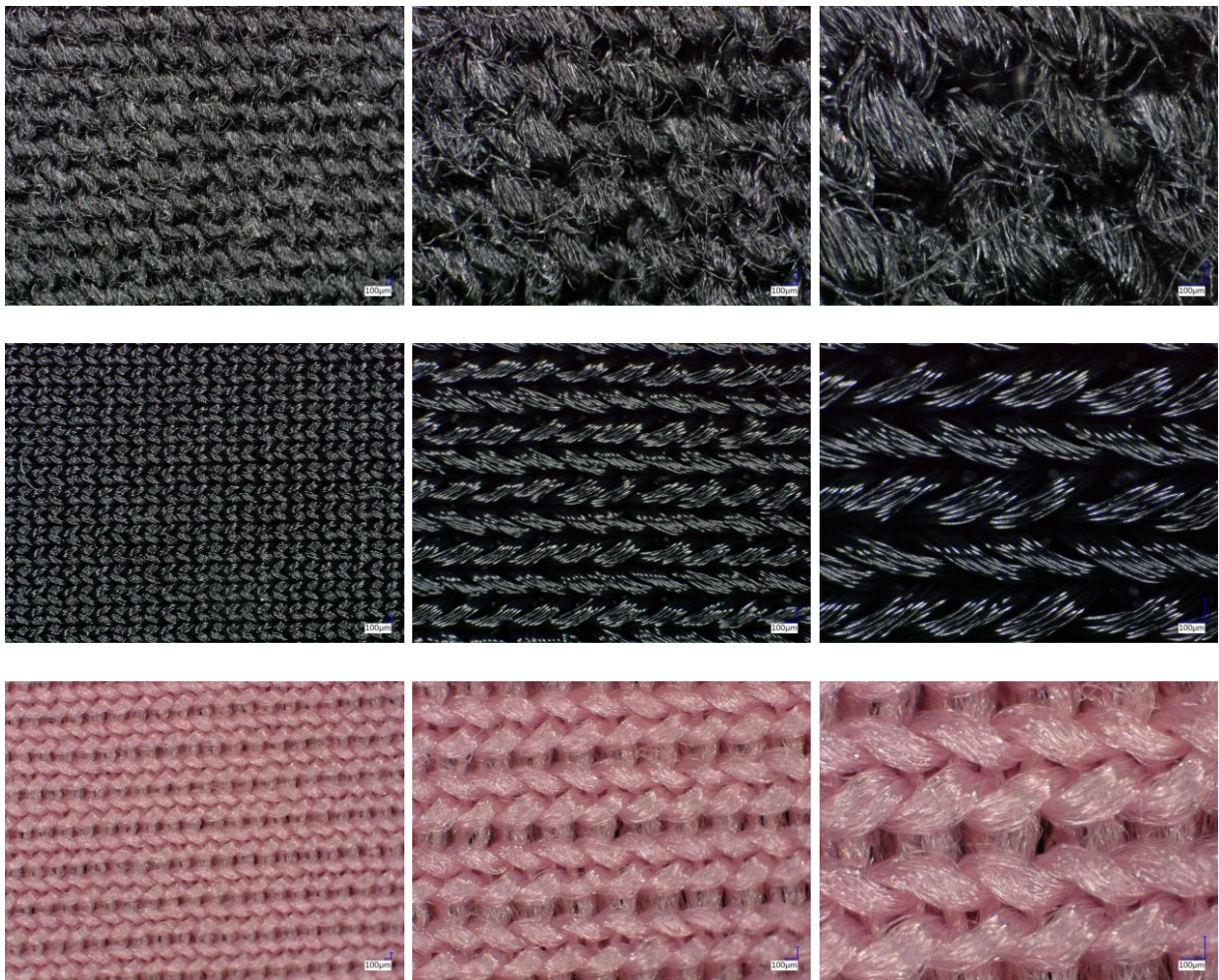


Abbildung 33: Aufnahmen aus Versuch N1 (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, HS, HR)

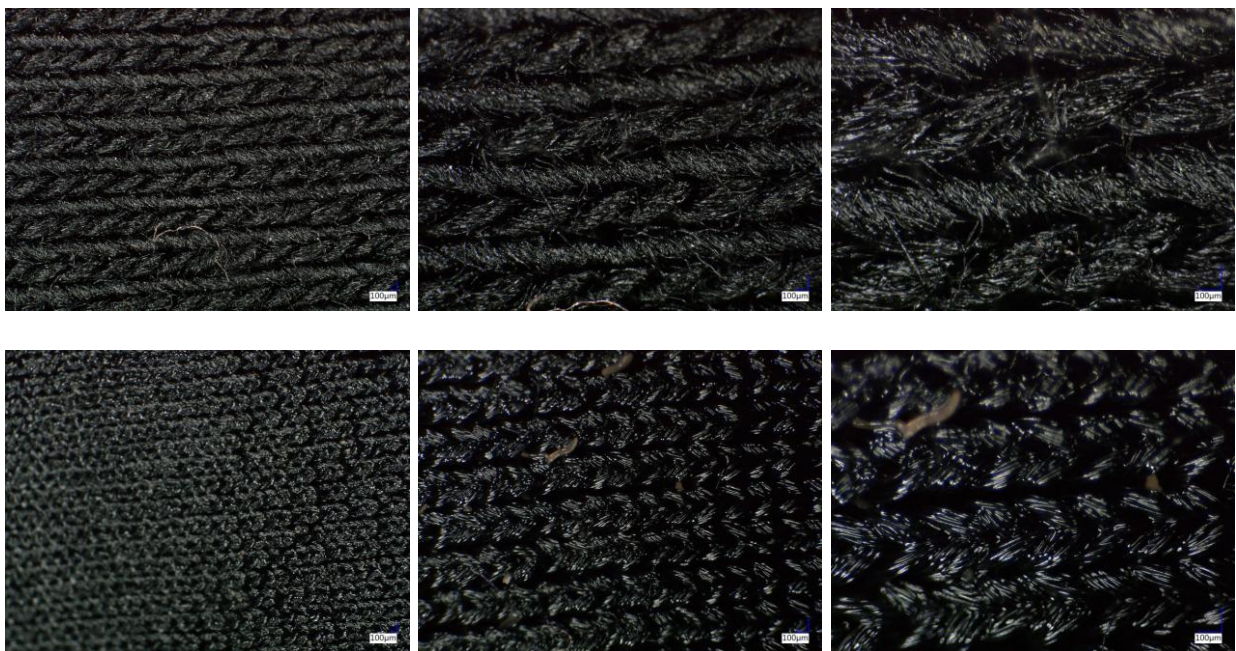




Abbildung 34: Aufnahmen aus Versuch T1 (v.l.n.r.: x50, x100, x200, v.o.n.u.: TS, HS, HR)

Es sind zwar Unterschiede zu den unbehandelten Textilien erkennbar, jedoch können die Elastanfasern nicht von den anderen unterschieden werden, weshalb eine derartige Beurteilung des Erfolgs schwierig ist. Eine Schädigung der Fasern ist jedenfalls nicht zu erkennen. Polyester und Polyamid sind bei der thermischen Behandlung teilweise geschmolzen, was aber auf kurzzeitige Ausfälle der Rührung zurückzuführen ist. Die Haptik hat sich vor Allem bei den thermischen Versuchen verändert, was auf anhaftendes Öl zurückzuführen ist. Die Elastizität war bei allen Textilien auch nach der Behandlung noch gegeben. Während der Versuche fand eine Färbung der Lösungen statt, was darauf hindeuten kann, dass Elastan entfernt wurde, falls diese Fasern ebenfalls gefärbt waren. Eine sichtbare Entfärbung der Proben fand nicht statt. Alle Reaktoren enthielten nach dem Versuch einen Bodensatz.

Bei der Elastanentfernung ist vermutlich jene Methode mit DMF in höchster Konzentration die effektivste. DMF ist zwar relativ problematisch, ist aber laut Massenbilanz wahrscheinlich in der Lage, Elastan selektiv zu lösen. Eine rein thermische Behandlung ist eher nicht praktikabel. Eine wesentliche Schädigung der Fasern war bei keiner Behandlung zu erkennen.

5.3 Eigenschaften der verwendeten Chemikalien

Im Folgenden sind noch einmal überblicksmäßig die Eigenschaften der in den Versuchen verwendeten Reagenzien dargestellt. Die Daten wurden [76] und [77] entnommen.

Wasserstoffperoxid

Formel	H ₂ O ₂
Molmasse	34,015 g/mol
Dichte (20°C)	1,45 g/cm ³
Viskosität (20°C)	1,249 mPa*s
Siedepunkt (101,3 kPa)	150,2 °C
Löslichkeit	Wasser, organische Lösungsmittel
Gefahrenhinweise	Wirkt bei höheren Konzentrationen reizend und ätzend.. Umweltgefährlich. Bei vielen Reaktionen Explosionsgefahr.



Natriumhypochlorit (Pentahydrat)

Formel	NaClO · 5 H ₂ O
Molmasse	74,44 g/mol
Dichte (20°C)	1,12 g/cm ³ (13% LSG)
Löslichkeit (23°C)	Wasser, 942 g/L
Gefahrenhinweise	Höher konzentrierte Lösungen und Dämpfe wirken stark ätzend. Wirkt oxidierend (brandfördernd). Möglichkeit der Abgabe von giftigem Chlorgas



Natriumpercarbonat (Natriumcarbonat Wasserstoffperoxid Komplexe)

Formel	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$
Molmasse	157 g/mol
Dichte (20°C)	2,14 g/cm ³
Löslichkeit (20°C)	Wasser, 150 g/L
Gefahrenhinweise	Gesundheitsschädlich. Brandfördernd.



Natriumdithionit

Formel	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Molmasse	174,11 g/mol
Dichte (20°C)	2,5 g/cm ³
Löslichkeit (20°C)	Wasser, 250 g/L
Gefahrenhinweise	Entzündlich. Reizend.

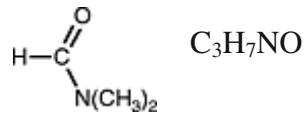


Polyvinylpyrrolidon

Formel	
Molmasse	2500–750000 g/mol je nach DP
Löslichkeit	Wasser, organische Lösungsmittel
Gefahrenhinweise	Ungefährlich

N,N- Dimethylformamid

Formel



Molmasse

73,09 g/mol

Dichte (20°C)

0,9445 g/cm³

Siedepunkt (101,3 kPa)

153°C

Löslichkeit

Wasser, Alkohole, Ether

Gefahrenhinweise

Reizend. Kann Leber- und Nierenschäden verursachen.
Entzündlich. Gesundheitsschädlich. Akut toxisch.



6 Zusammenfassung und Ausblick

Wenn man im Zusammenhang mit Textilien von Recycling spricht, wird sehr schnell klar wie vielfältig die Probleme sind, die sich beim Versuch geeignete Verfahren zu etablieren ergeben. Beginnend damit, dass Textilien für verschiedene Anwendungen aus den verschiedensten Faser- Blends bestehen, die mit einer noch größeren Zahl an Farbstoffen gefärbt und zahlreichen weiteren Additiven behandelt werden, ist es ressourceneffizient nur möglich, Recyclingprozesse für möglichst sortenrein gesammelte Blends zu entwickeln. Der Einsatz von Chemikalien, etc. sollte exakt auf die vorliegenden Stoffgemische abstimmbare sein, ansonsten kommt es vermehrt zur Schädigung der Wertstofffraktion.

Dabei muss speziell auch die Problematik der beim Prozess verwendeten Chemikalien und der nötigen Anzahl dieser im Auge behalten werden. Die beste Wirkung wurde in den Versuchen mit teils gefährlichen-, gesundheitsschädlichen- und umweltgefährlichen Substanzen erreicht. Generell ist es erstrebenswert Prozesse mit möglichst wenigen Reagenzien bei moderaten Prozessbedingungen zu entwickeln, dies ist jedoch oft nur mit derartigen Chemikalien realisierbar.

Der Einsatz von Enzymen ist die einzige wirklich selektive Methode, die außerdem umweltfreundlich und sicher in der Anwendung ist und stellt daher die vielversprechendste Alternative zu konventionellen Reagenzien dar. Sie hat jedoch den Nachteil sehr langer Verweilzeiten und einer großen Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen jeder Art.

Die Entwicklung in der Textilindustrie und dem Konsumverhalten wird es jedoch notwendig machen, Recyclingverfahren noch mehr in den Fokus zu rücken. Denn nur so wird es möglich sein die wachsenden Müllberge zu beseitigen, dabei gleichzeitig die Rohstoffknappheit zu bekämpfen und den Impact von bedenklichen Chemikalien auf die Umwelt zu verringern. Ökologisch und ökonomisch sinnvoll geplantes Recycling ist also trotz aller gegebenen Schwierigkeiten eine win-win-win-Situation.

Literaturverzeichnis

- [1] *Preferred fiber and materials market report 2020*, Textile Exchange
- [2] *Information on man-made fibers*, CIRFS: European Man-Made Fibers Association
- [3] H Zollinger, *Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*. In: *Color Chemistry*, VCH Publishers, 1987
- [4] T Robinson, G McMullan, R Marchant, P Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Biosecure Technology, 2001
- [5] CJ Ogugbue, T Sawidis, *Bioremediation and Detoxification of synthetic Wastewater Containing Triarylmethane dyes by aeromonas hydrophilia isolated from industrial effluent*, Biotechnology Research International, 2011
- [6] A Luiken, G Bouwhuis, *Recovery and recycling of denim waste*, In: *Denim*, Woodhead Publishing, 2015
- [7] P Knaack, *VO Unterlagen: Chemische Technologie II*, TU Wien, 2020
- [8] M Clark, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, processes and types of dyes*, Woodhead Publishing, 2011
- [9] J Shore, *Advances in direct dyes*, NISCAIR-CSIR, 1996
- [10] J Fabian, H Hartmann, *Indigoid Dyes*, In: *Light Absorption of Organic Colorants. Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry, vol 12*, Springer Berlin Heidelberg, 1980
- [11] <https://www.britannica.com/science/azo-dye>, zugriff am 05.05.2021
- [12] P Pal, *Industrial Water Treatment Process Technology*, Butterworth-Heinemann, 2017
- [13] J.N. Chakraborty, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 2011
- [14] JR Aspland, *Pigments as Textile Colorants: Pigmenting or Pigmentation*, Clemson University
- [15] ED Weil, SV Levchik, *Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles*, In: *Journal of Fire Sciences*, Sage Publishing, 2008
- [16] U Bollert, E Lohmar, A Ohorodnik, (1977). (to Hoechst), U. S. Patent 4,033,936
- [17] C Mauric, R Wolf, (1980). (to Sandoz), U. S. Patent 4,220,472.
- [18] E Guenther, W Reuther, E Kirchgassner, (1996). (to BASF), U. S. Patent 5,530,031.
- [19] ED Weil, M Lewin, V Barinov, *Sulfur Compounds in Flame Retardancy – Old and New, Recent Adv. Flame Retardancy Polym. Mater.*, Stamford CT, 2002
- [20] AW Frank, DJ Daigle, SL Vail, *Chemistry of Hydroxymethyl Phosphorus Compounds. Part II. Phosphonium Salts*, Text. Res. J., 52: 678–693, 1982
- [21] A Timothy, JR Calamari, J Robert, JR Harper, *Flame retardants for textiles*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- [22] V Mischutin, (1982). (to White Chemical) U. S. Patent 4,348,306.
- [23] S Xinyuan, *Structure and elasticity of elastic fiber and its dyeing and finishing (I)*, *Printing and Dyeing*, 8, 44–46, 2006
- [24] J HU, J LU, Y ZHU, *New Developments in Elastic Fibers*, In: *Polymer Reviews*, 48:275–301, Taylor & Francis Group LLC, 2008

- [25] J Hayavadana, N Anbumani, M.Senthilkumar, *Elastane fabrics – A tool for stretch applications in sports*, Indian Journal of .Fibre & Textile Research Vol. 36, pp. 300-307, 2011
- [26] WN Rozelle, *Spandex: Miracle fibre now coming into its own*, Text World, 1997
- [27] <https://kirste.userpage.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/elastan.htm>, zugriff am 06.06.2021
- [28] US EPA (1996) Manual. *Best management practices for pollution prevention in the textile industry*. EPA/625/R-96/004
- [29] WD Schindler, PJ Hauser, *Chemical finishing of textiles*, Woodhead Philadelphia, 2004
- [30] AKR Choudhury, *Eco-friendly dyes and dyeing*, Academia, 2018
- [31] A Khandual, *Green flame retardants for textiles*, Springer Science + Business Media Singapore, 2016
- [32] A Khandual, A Luximon, A Sachdeva, N Rout, PK Sahoo PK, *Enhancement of functional properties of cotton by conventional dyeing with Tio2 nanoparticles*, Mater Today Proc 2(4):3674–3683, 2015
- [33] J Alongi, RA Carletto et al, *Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics*, Polym Degrad Stab 99(1):111–117, 2014
- [34] KK Smanata, S Basak, SK Chattopadhyay SK, *Eco-friendly coloration and functionalization of textile using plant extracts*. In: Muthu SS (ed) *Roadmap to sustainable textiles and clothing*. Springer Publication Singapore, pp 263–328, 2014
- [35] F Bosco, RA Carletto, J Alongi, L Marmo, A Di Blasio, G Malucelli, *Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins*. In: *Carbohydr Polym* 94(1):372–377, 2013
- [36] DNFI- Discover Natural Fibres Initiative, <https://dnfi.org/>, zugriff am 06.06.2021
- [37] Bremer Baumwollbörse, <https://baumwollboerse.de/>, zugriff am 06.06.2021
- [38] A Bartl, B Piribauer, *Textile recycling processes, state of the art and current developments: A mini review*, Waste Management & Research Vol. 3, 7(2) 112–119, 2019
- [39] Singhanian R, Adsul M, Pandey A, et al., *Cellulases. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, pp.73–101, 2017
- [40] Jeihanipour A, Karimi K and Taherzadeh M, *Acid hydrolysis of cellulose- based waste textiles*. In: *7th international chemical engineering congress & exhibition, Kish Island, Iran, Tehran: Iranian Association of Chemical Engineering, 2011, pp. 21-24*
- [41] Mansfield S.D., Mooney C. and Saddler J.N., *Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis*. Biotechnol. Prog. 15: 804 –816.
- [42] A Vasconcelos, A Cavaco-Paulo, *Enzymatic removal of cellulose from cotton/polyester fabric blends*, In: *Cellulose* 13:611 –618, Springer, 2006
- [43] A Ouchi, T Toida, S Kumaresan, W Ando, J Kato, *A new methodology to recycle polyester from fabric blends with cellulose*, In: *Cellulose* 7:215–222, Springer, 2010
- [44] Negulescu II, Kwon H, Collier BJ, Collier JR, Pendse A, *Recycling cotton from cotton/polyester fabrics*, Text Chem Color 30:31–35, 1998
- [45] Gruntfest I, Turner R (1976) *Treatment of textile waste formed of polyester and cellulosic fibers*. US Pat 3937675
- [46] C Ling, S Shi, W Hou, Z Yan, *Separation of waste polyester/cotton blended fabrics by phosphotungstic acid and preparation of terephthalic acid*, In: *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 2019
- [47] W Shi, J Zhao, X Yuan, S Wang, X Wang, M Huo, *Effects of brønsted and Lewis acidities on catalytic activity of heteropolyacids in transesterification and esterification reactions*, Chem. Eng. Technol. 35, 347e352, 2011
- [48] R De Silva, X Wang, N Byrne, *Recycling textiles: the use of ionic liquids in the separation of cotton polyester blends*, In *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, 2014

- [49] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, *Green Chem*, 8, 325–327, 2006
- [50] W Shuhua, Y Xiaoying, C Xiaogang, H Wensheng, N Mei, *Recycling of Cotton Fibers Separated from the Waste Blend Fabric*, Journal of Natural Fibers, 2018
- [51] HP Fink HP, Weigel, HJ Purz, J Ganster, *Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions*, Progress in Polymer Science, 26:1473–524, 2001
- [52] T Rosenau, A Hofinger, A Potthast, P Kosma., *On the conformation of the cellulose solvent N-methylmorpholine- N -oxide (NMMO) in solution*, Polymer 44 (20):6153–58, 2003
- [53] LV Haule, CM Carr, M Rigout, *Preparation and physical properties of regenerated cellulose fibres from cotton waste garments*, Journal of Cleaner Production 112 (5):4445–51, 2016
- [54] Y Yin, D Yao, C Wang, Y Wang, *Removal of spandex from nylon/spandex blended fabrics by selective polymer degradation*, Textile Research Journal, 2014
- [55] Kakvan A, Najjar SS, Saidi RG, et al, *Effects of draw ratio and elastic core yarn positioning on physical properties of elastic wool/polyester core-spun ring yarns*, J Textil Inst 98: 57–63, 2007
- [56] Kim SH, Oh KW and Bahk JH, *Electrochemically synthesized polypyrrole and Cu-plated nylon/spandex for electrotherapeutic pad electrode*, J Appl Polym Sci 91: 4064–4071, 2004
- [57] F Lv, D Yao, Y Wang, C Wang, P Zhu, Y Hong, *Recycling of waste nylon 6/spandex blended fabrics by melt processing*, In: *Composites Part B*, 232-237, Elsevier, 2015
- [58] Segatelli MG, Yoshida IVP, Gonçalves MC, *Natural silica fiber as reinforcing filler of nylon 6. Compos Part B-Eng*, 41(1):98e105, 2010
- [59] M Määttänen, S Asikainen, T Kamppuri, E Ilen, K Niinimäki, M Tanttu, Ali Harlin, *Colour management in circulareconomy: decolourization of cotton waste*, In: *Research Journal of Textile and Apparel Vol. 23*, pp. 134-152, Emerald Publishing Limited, 2019
- [60] JR Asplan, *Chapter 9: reactive dyes: their application and chemistry*, In *Textile Dyeing and Coloration*, Research Triangle Park, American Association of textile Chemists and Colorists, NC, p. 130., 1997
- [61] RB Chavan, *Stripping of Dyestuffs from Textiles*, Rayon Industries of India, February, 1969, pp. 167-170, 1969
- [62] I Sapers, *Products and Process for Removing organic Pigments and dyes from dyed and printed natural and synthetic textile materials*, US Pat. No. 3,591,325, 1971
- [63] J Winkler, ER Smith, RG Compton, *A study of the mechanism of bleaching cotton using peracids and hydrogen peroxide as model systems*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 195 No. 1, pp. 229-240, 1997
- [64] E Walger, C Rivollier, N Marlin, G Mortha, G, *Activated hydrogen peroxide decolorization of a model azo dye-colored pulp*, Holzforschung, Vol. 69 No. 6, pp. 677-683.
- [65] S Eren, B Gümüs, H Eren, H, *Color stripping of reactive-dyed cotton by ozone treatment*, Coloration Technology, Vol. 132 No. 6, pp. 466-471, 2016
- [66] Carvalho MGVS, Carvalho NMV, *Loureiro PEG, Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of eucalypt DOEOPDI kraft pulps*, Tappi Journal August, 2008
- [67] Shahzad AS, Chatha1 Ali I, Mallhi I, Abdullah I, HussainI, Muhammad A, P Singh, Nigam A, *Biological Approach for Color-Stripping of Cotton Fabric Dyed with C.I. Reactive Black 5 Using Fungal Enzymes from Solid State Fermentation*, Current Biotechnology, February 2014
- [68] Shahzad A, Shahid C, Muhammad A, Shaukat A, Abdullah IH, *Biological color stripping: A novel technology for removal of dye from cellulose fibers*, In: *Carbohydrate Polymers*, 87, 1476– 1481, Elsevier, 2012
- [69] Deirdre, K Gardiner, B J Borne, *Textile Waste Waters : Treatment and Environmental Effects*, JSDC, August 1978
- [70] S Vecchiato, L Skopek, S Jankova, A Pellis, W Ipsmiller, A Aldrian, B Mueller, E Herrero Acero, GM Guebitz, *Enzymatic Recycling of High Value Phosphor Flame-Retardant Pigment and Glucose from Rayon Fibers*, ACS Sustainable Chem. Eng, 2017
- [71] EN ISO 1973:1995, *Textilfasern – Bestimmung der Feinheit*, Internationale Organisation für Normung

- [72] EN ISO 5079:1995, *Textilfasern – Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraftdehnung an Spinnfasern*, Internationale Organisation für Normung
- [73] *Facts and Key Figures of the European Textile and Clothing Industry 2020 Edition*, EURATEX – European Apparel and Textile Confederation, 2020
- [74] <http://de.statista.com> – zugriff am 22.05.2021
- [75] T Takamoto, H Shirasaka, H Uyama, S Kobayashi, *Lipase-Catalyzed Hydrolytic Degradation of Polyurethane in Organic Solvent*, Chemistry Letters, 2001
- [76] <https://roempp.thieme.de/>, zugriff am 21.06.2021
- [77] <https://www.chemie.de/lexikon/>, zugriff am 21.06.2021

