

Diss. ETH 5682

CHEMISCHE MODIFIZIERUNG VON POLYESTER IN FESTER PHASE

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von

HEINRICH MÜLLER

dipl. Ing. chem. ETH

geboren am 13. Juli 1943

von Riehen (Kanton Basel-Stadt)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent

Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1976

7. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, dass Cyanurchlorid aus organischen Lösungsmitteln kovalent in Polyester, der in fester Phase vorliegt, eingeführt werden kann, und dass es möglich ist, über die so eingeführten reaktiven Gruppen einen Farbstoff kovalent ans Substrat zu binden. Als Modellverbindung wurde hierfür α -Aminoanthrachinon gewählt.

Der maximal erreichte Umsetzungsgrad zwischen Polyester (Fasern) und der Reaktivgruppe betrug unter den gewählten Reaktionsbedingungen 68 % bzw. 80 %. Der tiefere Wert wurde durch die Bestimmung des mit dem Cyanurchlorid eingeführten Stickstoffes erhalten. Es gibt das Verhältnis der Anzahl Mol eingeführten Cyanurchlorids zur Molzahl der im unbehandelten Material vorhandenen Hydroxylendgruppen wieder. Der höhere Wert resultierte aus der Bestimmung des Gehältes an freien Hydroxylendgruppen vor und nach der Reaktion mit Cyanurchlorid und gibt das Verhältnis zwischen den nach der Reaktion mit Cyanurchlorid umgesetzten Hydroxylendgruppen und den vor der Reaktion im Polymeren vorhandenen wieder. Die Diskrepanz der beiden Werte wurde auf eine teilweise mehrfunktionelle Reaktion der Reaktivgruppe zurückgeführt.

Die an Polyesterfolien durchgeführte Reaktion zwischen dem cyanurierten Substrat und dem als Modell für einen Farbstoff eingesetzten α -Aminoanthrachinon lieferte einen Umsetzungsgrad von 56 %, bezogen auf die noch freien Chloratome der auf dem Substrat gebundenen Reaktivgruppe. Dieser Wert ist höher als derjenige für die Reaktion zwischen der Polyesterfolie und Cyanurchlorid, die unter denselben Bedingungen durchgeführt wurde und einen Umsetzungsgrad von 46 % lieferte (bezogen auf die Hydroxylendgruppen des Substrates). Die Differenz wurde mit einer höheren Beweglichkeit des gebundenen Cyanurchlorids im Vergleich zu den Hydroxylendgruppen erklärt.

In einem zweiten Teil wurde die Hydrierung von Polyester in fester Phase unter Druck und hoher Temperatur mit Hilfe eines homogenen Katalysatorsystems studiert. Es gelang, in nicht vorbehandelten Polyesterfasern ca. 2 % der im Polymeren vorhandenen aromatischen Kerne zu hydrieren. Dabei sank der mittlere Polymerisationsgrad des Substrates um ca. 20 %. Durch geeignete Vorbehandlung konnte der Hydrierumsatz bis ca. 5 % erhöht werden, was jedoch mit einer verstärkten Schädigung des Substrates einherging, die auf eine Spaltung der aliphatischen C-C-Bindungen eines Teils der Glykolkomponenten zurückgeführt wurde. Die Reaktionsausbeute wurde durch Protonenresonanzspektroskopie sowie durch Totalabbau des Substrates und gaschromatographische Bestimmung der Abbauprodukte ermittelt. Der bei dieser Modifizierungsmethode erreichbare Umsatz ist um einen Faktor von ca. 15 geringer als bei der Cyanurierung. Die Ursache dafür dürften die sehr voluminösen Katalysatormoleküle sein, deren Diffusion ins Substrat gegenüber Cyanurchlorid erschwert ist.

Im dritten Teil wurde versucht, Polyester (Fasern) durch Reduktion nach Birch ins Polyäthylenglykol-dihydroterephthalat überzuführen. Es konnte jedoch keine Kernreduktion nachgewiesen werden. Das Substrat wurde bis zur Monomereinheit abgebaut.

Schliesslich wurde nachgewiesen, dass die kovalente Einführung von Brom und Jod in Polyester mit Hilfe Thallium-organischer Verbindungen, die für die Halogenierung zahlreicher aromatischer Verbindungen als wirksame Katalysatoren eingesetzt werden können, nicht möglich ist. Ursache ist die zu geringe Elektronendichte des durch 2 Carboxylatgruppen in para-Stellung substituierten Benzolringes.