

Prom. Nr. 2681

# Studien zur Verbesserung der Knitter- und Quellungseigenschaften von Viscosefasern

Von der  
Eidgenössischen Technischen  
Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
genehmigte

## PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**ARMANDO GEIGER**

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Wigoltingen (Kt. Thurgau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zürich  
1957

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

spreche ich für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank aus.

Gleichzeitig möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. M. Studer und der Firma Société de la Viscose Suisse für die wertvolle Unterstützung und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse danken.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>THEORETISCHER TEIL</b>	9
Einleitung	9
A. Versuche zur Erhöhung der Quell- und Knitterfestigkeit von Regeneratzellulose-Geweben durch Einpolymerisation von Methylolvinylketon, $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon oder Methylolvinylketon mit Styrol	13
B. Versuche zur Umsetzung von Regeneratzellulose in Form von Geweben mit reaktionsfähigen mono- und mehrfunktionellen Chlorverbindungen	37
C. Versuche zur Umsetzung von Regeneratzellulose in Form von Geweben mit p-Toluolsulfoisocyanat	47
<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	52
Zusammenfassung	62

Leer - Vide - Empty

## THEORETISCHER TEIL

---

### EINLEITUNG

Bei Zellulosegeweben, besonders aber bei solchen aus regenerierter Zellulose erstreben die wichtigsten modernen Ausrüstungsverfahren diesen Textilien Formtreue, Tragechtheit und Knitterfestigkeit zu verleihen. Eine grosse Anzahl Veröffentlichungen und Patente sind Zeugen von den seit Jahrzehnten durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der Faserveredlung. So sei in der Einleitung versucht, weniger auf die bestehende Literatur einzugehen, als vielmehr einen kurzen Ueberblick über den Aufbau der Zellulosefaser, die Mechanik des Quell- und Knittereffektes und den heute möglichen Methoden zur Verminderung der genannten Eigenschaften zu geben.

#### Aufbau der Zellulosefaser

Die molekulare Struktur der Zellulose: Nach heutiger Anschauung besteht die Zellulose aus in 1,4-Stellung  $\beta$ -glucosidisch gebundenen, fadenförmig aufgebauten Glucoseresten. Pro Glucoseeinheit sind drei reaktionsfähige Hydroxylgruppen enthalten, die zur Ester- oder Aetherbildung befähigt sind. Es besteht die Möglichkeit zur Herstellung von Zellulosederivaten oder auch zur Modifikation der Zellulose in Form von Geweben durch Reaktion mit eingelagerten Substanzen. Chemisch zeigen die native wie die regenerierte Zellulose nur geringe, jedoch in der Kettenlänge grosse Unterschiede. Weist die erstere Kettenlängen von 3000-4000 Glucoseeinheiten auf, so betragen die der letzteren etwa 300-600.

Die übermolekulare Struktur der Zellulose: Unter diesen Abschnitt gehört der Aufbau der Faser bis zu den einzelnen Molekülketten hinunter. Schon Naegeli<sup>1)</sup> hat bei optischen Untersuchungen an Zellulosepräparaten Doppelbrechung festgestellt, die auf eine besondere Bauweise zurückgeführt werden muss. Eingehende Studien führten ihn zu dem Schluss, dass die genannte

---

1) Ostwalds Klassiker, die Micellartheorie, 13, 227 (1928).

optische Erscheinung von polyedrischen Kristalliten aus zusammengelagerten Zellulosemakromolekülen herrührt. Spätere Veröffentlichungen trugen zur Verfeinerung genannter Theorie bei. Heute ist bekannt, dass z. B. die native Zellulose aus amorphen Bereichen und aus etwa 100 Å dicken kristallinen Strängen (Elementarfibrillen, Grundfibrillen, Micellarsträngen) besteht. Die kristallinen und amorphen Bereiche werden durch gemeinsame Fadenmoleküle zusammengehalten. Der oben beschriebene Aufbau wird als micellares System, die kristallgittermässig geordneten Bereiche als Micelle und die dazwischenliegenden Hohlräume als intermicellare Räume bezeichnet. Die native und die regenerierte Zellulose zeigen ungefähr die gleichen Strukturen. Unterschiede bestehen vor allem im verschieden grossen Anteil an kristallinen Bereichen.

#### Die Mechanik des Quell- und Knittereffektes

In der Zellulose sind mit Luft angefüllte Hohlräume (zwischenmicellare Räume) vorhanden. Bringt man eine solche Faser in Wasser, so dringt letzteres bedingt durch die Kapillarwirkung und die elektrostatischen Anziehungskräfte, die von den polaren Hydroxylgruppen der Zellulose ausgehen, in deren Poren ein. Diese Wasserbindung erfolgt hauptsächlich in den amorphen, nicht gittermässig geordneten Bereichen der Faser. Dort spielen sich auch in erster Linie Reaktionen mit der Zellulose ab. Der amorphe Teil beträgt für Baumwolle ca. 30 %, für Viscose-Kunstseide ca. 60 %. Damit lässt sich die ausgezeichnete Quelleigenschaft des letzteren Gewebes gegenüber dem ersteren erklären.

Heute wird angenommen, dass durch die Einlagerung der Wassermoleküle in die ungeordneten Bereiche zwischen den Kristalliten erstere auseinandergedrängt werden, wodurch das Gefüge der Faser gelockert wird. Dadurch wird ein Teil der Kohäsionskräfte, welcher zwischen den Ketten wirkt, aufgehoben, sodass sich letztere und damit auch die Kristallite bei Zugbeanspruchung gegenseitig parallel verschieben können. Zur elastischen Deformation tritt also eine plastische Verformung, welche wieder direkt verantwortlich ist für die schlechte Nassreissfestigkeit und Knitterfestigkeit der Regeneratzellulose. Wie schon erwähnt, ist die Möglichkeit einer plastischen Deformation von Kunstseide vor allem in feuchtem Zustand nicht unbedeutend. Wird eine solche Faser geknickt, so wirken auf die in der Aussenseite des Falzes liegenden Bereiche starke Zugkräfte, welche zuerst eine elastische, dann aber auch eine plasti-

sche Deformation bewirken. <sup>1, 2, 3)</sup> Nach der Rückbildung des Knickes bleibt die plastische Deformation bestehen. Bei gefalteten Geweben spielt also der Rückbildungswinkel, der nach der Entlastung bei vorheriger Beschwerung eintritt, eine erhebliche Rolle. Je flacher der Winkel ist, günstigstenfalls also  $180^{\circ}$ , umso geringer ist die Neigung zum Knittern. Ein Beweis dafür, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Viscoseseide besonders für die schlechte Knittereigenschaft verantwortlich ist, ist daraus zu erkennen, dass gewöhnliche Viscoseseide ohne jegliche Nachbehandlung dann vollständig knitterfrei ist, wenn sie absolut getrocknet wird.

### Methoden zur Verminderung des Quell- und Knittereffektes

Für das mehr oder weniger starke Auftreten der genannten Eigenschaften ist vor allem der Aufbau der Faser selbst verantwortlich. Versuche über die Zugabe von Vinylpolymerisaten, Phenol-Formaldehyd-Vorkondensaten oder andern Produkten zur Spinnlösung sollen durchgeführt worden sein, haben aber in der Technik noch nicht Eingang gefunden. Die Quell- und Knitterfestigkeit kann aber auch auf rein mechanische Art wie besondere Verwebung, besser aber noch durch Blockierung der in der Zellulose wirksamen Hydroxylgruppen erhöht werden. Unterschieden werden folgende Ausrüstverfahren:

Einlagerung amorpher Substanzen

Umsetzung oder Vernetzung mit monofunktionellen Verbindungen

Vernetzung mit bifunktionellen Verbindungen

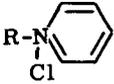
Einlagerung von Kunstharzen oder Polymerisaten mit reaktionsfähigen Gruppen

Einlagerung von Thermoplasten in Kombination mit Kunstharzen.

Gruppen, welche mit der Zellulose Reaktionen eingehen können, sind die folgenden:

- 
- 1) Gagliardi, *Textile Res. J.* 20, 180 (1950).
  - 2) Sommer, *Faserf. u. Textiltechn.*, 2, 467 (1951).
  - 3) Eloed, *Rayonne et Fibres Synth.*, 11, 3, 353 (1955).  
Übersichtliche Zusammenstellung der Theorien und Verfahren zur Verminderung der Knittereigenschaft:  
E. Pieper, *Rayonne et Fibres Synth.*, 11, 849 (1955).

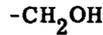
Alkylpyridinium-  
Chloride



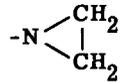
Isocyanate



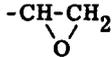
Oxymethylverb.



Aethylenimine



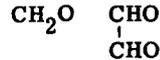
Alkylenoxyde



Ketene



Aldehyde



Bei sämtlichen Veredlungsarten muss auf folgende Punkte geachtet werden:

Umsetzung bei niedriger Temperatur

Möglichst hohe Reaktionsfähigkeit der Chemikalien

Beständigkeit gegen Chlor

Waschbarkeit und Geruchfreiheit

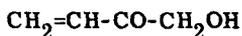
Keine Beeinflussung der Färbung

Keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften

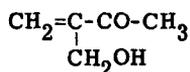
Die Erhöhung der Knitterfestigkeit von Regenerat-Zellulose erfolgt heute vor allem durch Einlagerung von Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und deren Kondensation auf und in der Faser. Die Quellfestigkeit wird durch Vernetzung mit Formaldehyd (Sthénosage) erhöht. Diese beiden Methoden dürften sich infolge der leicht zugänglichen Ausgangsprodukte nicht so rasch verdrängen lassen. Trotzdem besteht ein praktisches Interesse an solchen Produkten, die gleichzeitig beide Effekte mit gesteigerter Wirkung ergeben.

A. Versuche zur Erhöhung der Quell- und Knitterfestigkeit von Regeneratzellulose-Geweben durch Einpolymerisation von Methylolvinylketon,  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon oder Methylolvinylketon mit Styrol

I



II



Methylolvinylketon I und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon II sind wasserlösliche, polymerisierbare Verbindungen, in ihrem Oxymethylrest besitzen sie eine reaktionsfähige Gruppe. Letztere sollte nach der Einlagerung in das Gewebe in der Lage sein, mit sich selbst oder mit den Hydroxylgruppen der Zellulose zu kondensieren.

a. Die Darstellung von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

Methylolvinylketon

Ueber die Darstellung dieser Verbindung aus dem Zwischenprodukt Butindiol gibt es mehrere Veröffentlichungen. So sind im Werk von C. E. Schildknecht<sup>1)</sup> zwei Methoden zur Umlagerung von Butindiol in Methylolvinylketon angegeben. Diese erfolgt nach der ersten Methode in wässriger Lösung unter Einwirkung von Mercurisulfat, nach der zweiten in Essigester unter Einwirkung von Schwefelsäure und Mercurioxyd-Borfluorid als Katalysator. Das monomere Produkt soll ohne weiteres in Abwesenheit von Wasser oder Alkohol destillierbar sein. Nach einem Patent<sup>2)</sup> erfolgt die Umlagerung wieder in Essigester unter Einwirkung von Borfluorid, Quecksilberoxyd und Chloressigsäure. Allgemein sollen nach erwähntem Patent Katalysatoren wie Sulfate von Quecksilber, Silber und Kupfer, Mercurioxyd in Gegenwart von Schwefelsäure und Additionsverbindungen von Mercurioxyd und Borfluorid geeignet sein. Als Lösungsmittel werden Ester, Aether, Wasser und Alkohol verwendet. Die Beteiligung des Lösungsmittels an der Umsetzung wird z. B. durch Neutralisation nach beendeter Umla-

1) Vinyl and Related Polymers, (1952).

2) FP 903685 (1947).

gerung, durch Kühlung des Gemisches oder durch laufendes Abdestillieren des Methylolvinylketons verhindert. Nach A. W. Johnson<sup>1)</sup> soll durch kurze Erwärmung des Butindiols mit der Denige-Lösung (Quecksilberoxyd in Schwefelsäure) das Umlagerungsprodukt in geringer Menge neben Formaldehyd, Essigsäure, Acetol und einem nicht identifizierbaren Keton isolierbar sein. Schliesslich seien noch I. N. Nazarov, C. N. Terekhova und J. V. Torzov<sup>2)</sup> erwähnt, welche eine Lösung von Schwefelsäure und Quecksilbersulfat in Wasser allmählich mit einer solchen von Butindiol in Methanol versetzten, wobei nach Erwärmung und Destillation das 1-Methoxybutan-4-ol-3-on erhalten wird. Letzteres mit p-Toluolsulfosäure unter vermindertem Druck destilliert gibt 1-Buten-4-ol-3-on. Die Ausbeute soll nur gering sein.

Die beste, nach den genannten Methoden erreichbare Ausbeute an Methylolvinylketon, soll 50% betragen. Effektiv konnten aber bei der Umlagerung nach den obigen Angaben nur wesentlich geringere Mengen von dem gewünschten Produkt isoliert werden. Die Schwierigkeit lag vor allem in der Aufarbeitung der Reaktionslösung. Erwünscht wäre die Umlagerung in wässriger Phase gewesen, da nachher die Reaktionslösung direkt als Imprägnierlösung hätte Verwendung finden sollen. Methylolvinylketon weist aber mit Wasser einen azeotropen Siedepunkt auf, sodass die Isolierung des Monomeren durch Destillation ungünstig ist. Eine Extraktion des Produktes mit Aether im "Kutscher-Stuedel" war möglich, doch stieg die Ausbeute nie über 35 %. Ausserdem war diese Operation zeitraubend, sodass während der Isolierung ein grosser Teil der Monomeren polymerisierte. Eine Erhöhung der Ausbeute auf 52 % wurde durch Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor erzielt. Da eine höhere Ausbeute wie auch eine einfache Isolierung des Methylolvinylketons erwünscht war, wurde noch die Umlagerung in Essigester unter Einwirkung von Mercurioxyd und Schwefelsäure geprüft. Während dieser Operation diente Essigsäure, jedoch bei der nachfolgenden Destillation Hydrochinon, als Inhibitor. Die Ausbeute an Methylolvinylketon betrug so maximal 60 %. Die Umlagerung konnte mit gleich hoher Ausbeute auch in Aceton durchgeführt werden. Versuche wurden auch in wässrigem Milieu angestellt mit der Absicht, das Methylolvinylketon als Additionsverbindung auszufällen. So bildet bekanntlich Natriumbisulfit mit Ketonen Produkte, welche in saurem oder alkalischem Gebiet leicht wieder in ihre Ausgangssubstanzen gespalten werden können. Leider war die Bildung einer Additionsverbindung nicht möglich.

---

1) J. Chem. Soc. 1946, 1009-14.

2) Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim Nauk, 1, 287-92 (1949).  
Chem. Abstr. 43, 6624e (1949).

### $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

Die Darstellung des 2-Oxymethyl-3-Oxobuten-1,2 erfolgt durch Kondensation von Methylvinylketon mit Formaldehyd. Genannte Kondensation kann mit dem monomeren, wie auch mit dem polymeren Methylvinylketon durchgeführt werden. Nach H. Hopff<sup>1)</sup> entstehen als Kunstharze verwertbare Produkte durch Umsetzung von polymeren Alkylvinylketonen mit Aldehyden in Gegenwart von sauer reagierenden Substanzen. Diese Harze sollen sich zur Herstellung von Lacken, Fäden, Filmen und Imprägniermitteln eignen. W. Flemming, H. Dietrich<sup>2)</sup> stellen ungesättigte Ketonalkohole durch Abspaltung von Wasser aus Dimethylolketonen her. Das Ausgangsprodukt entsteht durch Kondensation von Aceton mit Formaldehyd. L. Germann<sup>3)</sup> stellt durch Kondensation von Aceton mit Formaldehyd neben einem weiteren Produkt  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon her. K. Vierling, H. Hopff<sup>4)</sup> stellen Harze aus Methylvinylketon und Formaldehyd mit mehrbasischen Säuren oder Anhydriden her. Nach einem weiteren Patent<sup>5)</sup> wird Vinylmethylketon mit einer wässrigen Lösung von Aldehyden oder wie diese reagierenden Substanzen kondensiert, wobei andere Kondensationsprodukte wie Phenole, Amine, Harnstoff oder Methylolverbindungen mitkondensiert werden können. Durch Zugabe von starken Alkalien entstehen Kunstharze. Nach H. Hopff<sup>6)</sup> verfestigt sich das aus Methylvinylketon und Formaldehyd bestehende Kondensationsprodukt unter Zugabe geringer Mengen von Kalium- oder Natriumhydroxydlösung oder org. Basen, z.B. Aethylendiamin, Tetramethylammoniumhydroxyd unter starker Temperaturerhöhung zu einem schwach gelb verfärbten Harz.

Nähere Angaben über die Isolierung von  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon machen Th. White, R. N. Howard<sup>7)</sup>. Obige Autoren haben die Kondensation von Aceton mit Formaldehyd näher untersucht und mittels Kolonnendestillation obige Verbindung bei  $Kp_{12}$  82-83° C mit 14-15 % Ausbeute neben vielen anderen Produkten erhalten. Die Destillation konnte unter Zugabe von Dibutylphthalat ohne Polymerisation der Produkte durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Versuche zur Isolierung des aus Methylvinylketon und Formaldehyd anfallenden  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylke-

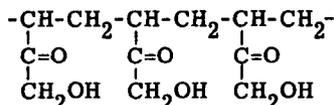
- 
- 1) DRP 554668 (1932).
  - 2) DRP 577256 (1933).
  - 3) C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., 203, 586 (1936).
  - 4) AP 2221705 (1941).
  - 5) EP 478899 (1938).
  - 6) DRP 720269 (1942).
  - 7) J. Chem. Soc., 1943, 25-31.

tons durchgeführt. Die Ausbeute an letzterem Produkt war stets gering infolge Polymerisation während der Kondensation oder Destillation. Mittels einer Widmerkolonne und Dibutylphthalat als Inhibitor konnte eine eindeutige Fraktion isoliert werden. Der Siedepunkt entsprach demjenigen des von Th. White und R. N. Howard isolierten Produktes.

b. Die Polymerisation von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

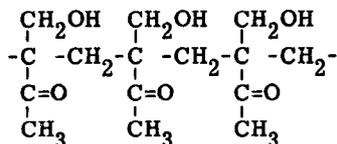
Die katalysatorfreie Polymerisation

Methylolvinylketon polymerisiert bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit. So bildete sich nach wenigen Stunden eine hochviscose Flüssigkeit, welche nach 12-15 Std. in eine glasklare, harte Masse überging.



Durch Temperaturerhöhung konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit bedeutend erhöht werden. Eine Stabilisierung des monomeren Methylolvinylketons ohne Inhibitor war bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  möglich. Das Polymerisat ist in Aceton schlechter, besser aber in Wasser infolge der freien hydrophilen Oxygruppen löslich.

$\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon zeigt eine bedeutend schlechtere Polymerisationsfähigkeit. Bei Zimmer- wie bei erhöhter Temperatur bildete diese Verbindung erst nach 24 Std. eine höherviscose Flüssigkeit.



Vergleichsweise wurden Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon in fünfprozentiger wässriger Lösung bei  $80^{\circ}\text{C}$  polymerisiert und die Umsatzkurven (prozentuale Angabe des Polymerisates bezogen auf die Monomerenmenge zur Zeit  $t_0$ ) aufgezeichnet.

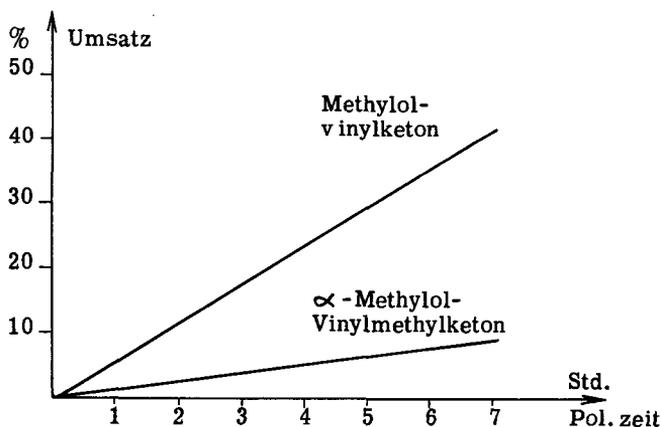


Fig. 1

### Katalysatorfreie Lösungspolymerisation von Methylolvinylketon und $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

#### Versuche zur alkalikatalysierten Polymerisation

Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon polymerisieren unter Zugabe kleiner Mengen alkalischer Substanzen wie Natronlauge oder organischen Basen plötzlich unter Wärmeentwicklung.<sup>1)</sup>

Die Polymerisate waren jeweils von gelber Farbe. Unter milderer alkalischen Polymerisationsbedingungen waren die Produkte in Wasser quellbar bis schlecht löslich. Bei zu starker Alkalität trat vollständige Unlöslichkeit infolge Vernetzung auf. Da für die Polymerisation auf der Faser nur eine geringe Alkalität erwünscht ist, wurde die Lösungspolymerisation unter Zugabe von wenig Aetznatron untersucht.

Die beiden Substanzen wurden in fünfprozentiger wässriger Lösung mit 0 %, 1 % und 5 % Aetznatron (auf Monomerenmenge berechnet) bei 80° behandelt und die Monomerenabnahme in der Lösung in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit titrimetrisch bestimmt.<sup>2)</sup>

1) Siehe Seite 15.

2) G. F. D'Alerio, Kunststoff-Prakt., 188 (1952).

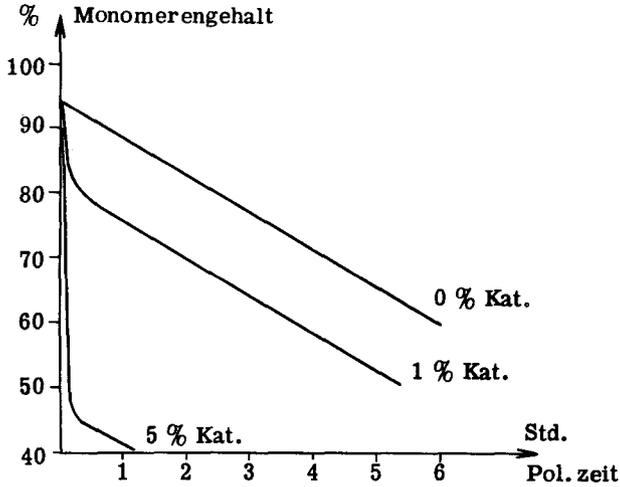
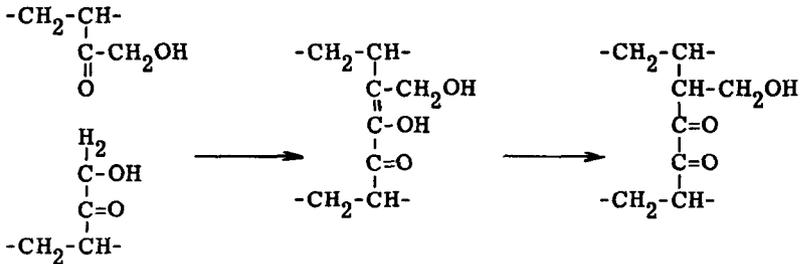


Fig. 2

### Alkalkatalysierte Lösungspolymerisation von Methylolvinylketon

Bei Zugabe von 1 % Aetznatron konnte, wie aus der Aufzeichnung ersichtlich ist, nur sofort nach der Katalysatorzugabe eine erhöhte Monomerenabnahme festgestellt werden. Mit mehr als 1 % Aetznatron färbte sich die Monomerenlösung stark gelb. Es dürfte deshalb die Annahme zutreffen, dass neben der auftretenden Polymerisation eine Kondensation der Ketogruppen mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen des zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms auftritt. Damit besteht die Möglichkeit, dass unter Austritt von Wasser Doppelbindungen entstehen, welche eine Verfärbung des Kunstharzes bewirken.



### Die radikalkatalysierte Polymerisation

Es wurde festgestellt, dass die Polymerisation von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylolvinylmethylketon durch Zugabe katalytischer Mengen von alkalischen Stoffen nur unbedeutend beschleunigt wird. Die alkalisch polymerisierten Harze waren bei Zugabe von mehr Aetznatron stark gelb bis braun verfärbt, zudem musste infolge der höheren Alkalität mit einer Schädigung der Textilfasern gerechnet werden. Zur Umgehung der genannten Nachteile wurden Versuche zur peroxydisch katalysierten Lösungspolymerisation durchgeführt. Als Vergleich wurden die Polymerisationskurven von nicht- und peroxydkatalysierter Polymerisation aufgenommen. Vorgelegt wurden fünfprozentige Lösungen von Methylolvinylketon. Die Temperatur betrug  $80^{\circ}\text{C}$ .

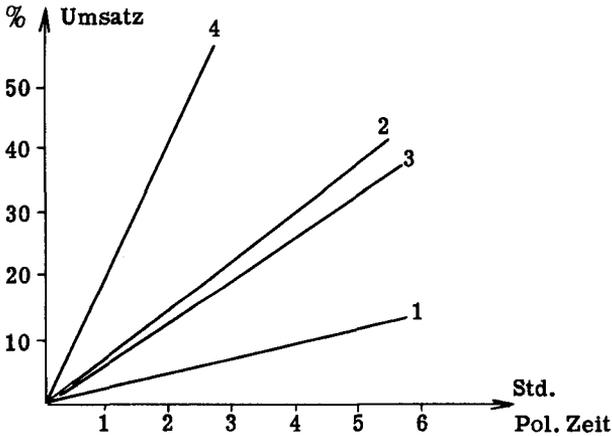


Fig. 3

#### Radikalkatalysierte Lösungspolymerisation von Methylolvinylketon

- 1) in Alkohol, ohne Katalysator
- 2) " , 1 % Wasserstoffsperoxyd
- 3) in Wasser, ohne Katalysator
- 4) " , 1 % Wasserstoffsperoxyd

#### Die Kondensation der Polymerisate

Nach durchgeführter Polymerisation der beiden Monomeren lagen lösliche,

thermoplastische Produkte vor, deren einzelne Ketten noch miteinander unter Vernetzung reagieren können. Unter Einwirkung höherer Temperaturen verringerten sich die Löslichkeit wie auch die thermoplastischen Eigenschaften der Harze, wobei die Annahme einer Vernetzung der Makromoleküle unter Wasserabspaltung zutreffen wird. Wie schon erwähnt, dürfte neben einer Reaktion zwischen den Oxygruppen auch eine solche zwischen den Ketogruppen und den Wasserstoffatomen des zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms eintreten. Diese zweite Reaktion liefert ungesättigte Bindungen, welche für die Verfärbung des Harzes verantwortlich gemacht werden können. Es entstanden so gelbe bis braune Harze, welche in sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Infolge der Eliminierung der hydrophilen Oxygruppen lief mit der Zunahme des Kondensationsgrades die Verringerung der Wasseraufnahme des Kunstharzes parallel.

Ein Methyloxyvinylketon-Polymerisat wurde 10 Min., ein zweites 2 Std. auf  $140^{\circ}$  C erhitzt. Die Gewichtszunahme nach 24-stünd. Lagerung in Wasser betrug für das erste Harz 47 %, für das zweite noch 31 %.

Es wurde ferner noch die Kondensation unter Einwirkung verschiedener Katalysatoren untersucht.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, wurde der höchste Kondensationsgrad unter Einwirkung saurer Katalysatoren erreicht.

Eine Verfärbung der Harze konnte auch durch Polymerisation und Kondensation unter Stickstoff nicht verhindert werden.

Tabelle 1

Die Kondensation von Polymethyloxyvinylketon unter Einwirkung verschiedener Katalysatoren

Katalysator	Kond. temp.	Kond. zeit	Verfärbung des Harzes	Wasseraufnahme nach 24 Std. %
-	$140^{\circ}$	10 Min.	gelblich	50
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	"	"	gelbbraun	30
NaOH	"	"	gelbbraun	25
Oxalsäure	"	"	braun	10
$\text{NH}_4\text{Cl}$	"	"	braun	8

Bei der Bestimmung der Wasseraufnahme handelt es sich nur um die Ermittlung vergleichbarer Werte.

c. Versuche zur Mischpolymerisation von Methylolvinylketon oder  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon mit Styrol, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester und Acrylnitril unter Einwirkung von Peroxydkatalysatoren

Versuche zur Mischpolymerisation wurden durchgeführt um hydrophobe Reste in das Kunstharz und damit in chemischer Bindung in die Faser einzuführen. Ausserdem sollten damit höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten erzielt werden.

$\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon - Styrol

Versuche zur Blockpolymerisation zeigten, dass Mischungen der obengenannten Verbindungen eine erhöhte Polymerisationstendenz gegenüber den reinen Monomeren aufweisen. Dies ist auch aus den aufgenommenen Lösungspolymerisations-Kurven in Alkohol ersichtlich. Vorgelegt wurde eine fünfprozentige Monomerenlösung mit 1 % Benzoylperoxyd (auf Monomerenmenge berechnet). Die Temperatur betrug  $80^{\circ}$ .

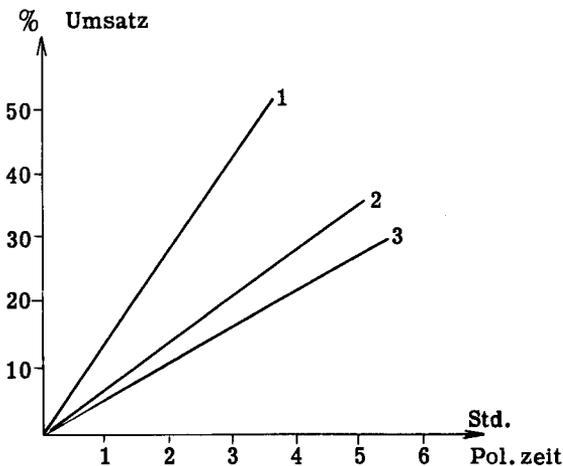


Fig. 4

Radikalkatalysierte Lösungspolymerisation von Styrol- $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon-Gemischen. Monomer-Molverhältnis m (Styrol:  $\alpha$ -MVMK) :  $0,3^1$ ,  $1^2$ ,  $3^3$ .

### Methylolvinylketon - Styrol

Zuerst wurden die beiden Monomeren bei verschiedenen Mischungsverhältnissen blockpolymerisiert. Wieder zeigten Monomerenmischungen eine erhöhte Polymerisationsfähigkeit. Dies bestätigen auch die aufgenommenen Lösungspolymerisationskurven. Die physikalischen Bedingungen entsprachen denen der vorangegangenen Versuche.

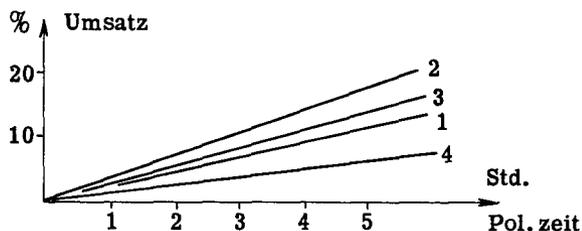


Fig. 5

Katalysatorfreie Lösungspolymerisation von Styrol-Methylolvinylketongemischen. Monomer-Molverhältnis  $m$  (Styrol: MVK):  $0^1$ ,  $0,5^2$ ,  $1,4^3$ ,  $3,3^4$ .

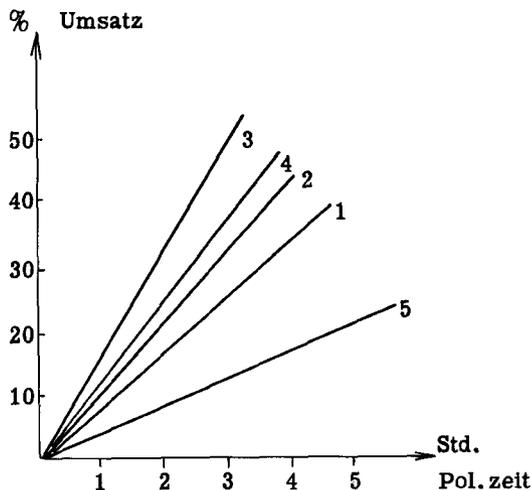


Fig. 6

Radikalkatalysierte Lösungspolymerisation von Styrol-Methylolvinylketon-Gemischen mit 1 % Wasserstoffsuperoxyd (auf Mon. menge berechnet) Monomer-Molverh.  $m$  (Styrol: MVK) :  $0^1$ ,  $0,2^2$ ,  $0,5^3$ ,  $1,4^4$ ,  $3,3^5$ .

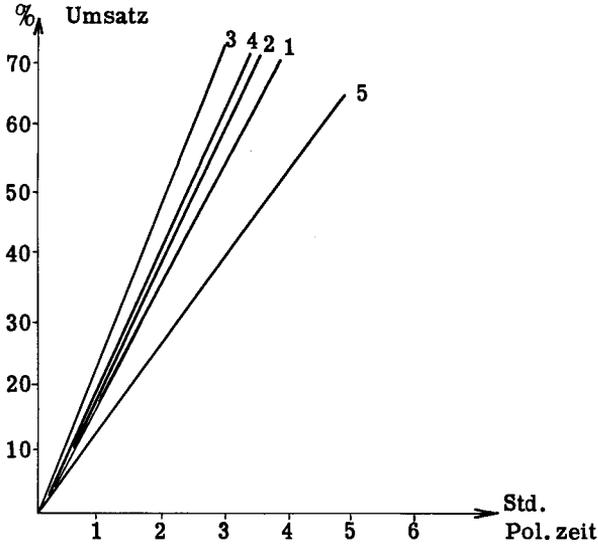


Fig. 7

Radikalkatalysierte Lösungspolymerisation von Styrol-Methylolvinylketon-Gemischen mit 5 % Wasserstoffsuperoxyd. m: 0<sup>1)</sup>, 0,2<sup>2)</sup>, 0,5<sup>3)</sup>, 1,4<sup>4)</sup>, 3,3<sup>5)</sup>.

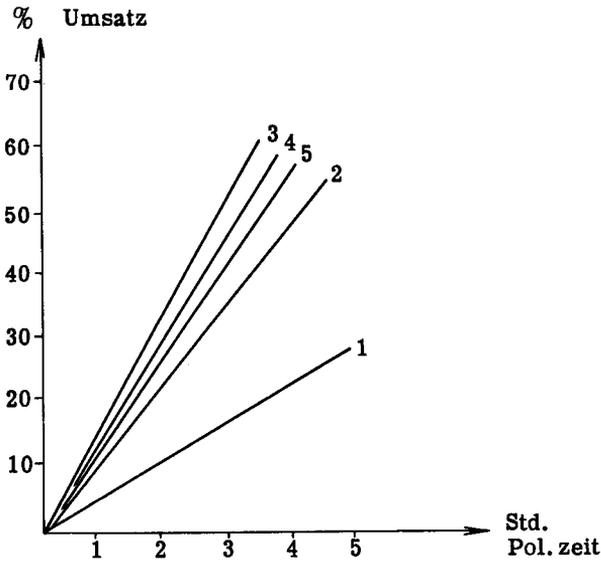


Fig. 8

Radikalkatalysierte Lösungspolymerisation von Styrol-Methylolvinylketon-Gemischen mit 5 % Benzoylperoxyd. m: 0<sup>1)</sup>, 0,2<sup>2)</sup>, 0,5<sup>3)</sup>, 1,4<sup>4)</sup>, 3,3<sup>5)</sup>.

Aus sämtlichen Polymerisationsversuchen ist ersichtlich, dass die Monomermischungen im Bereich der Molverhältnisse Styrol:Methylolvinylketon von  $m = 0,5$  bis  $1,4$  am raschesten polymerisieren. Somit wären diese Mischungsverhältnisse für die Einpolymerisation in die Gewebe besonders interessant.

Die Bestimmung der Monomer-Reaktionsfähigkeitsverhältnisse  $r_1$  und  $r_2$  von Styrol und Methylolvinylketon <sup>1, 2)</sup>

Laut Definition sind die beiden Parameter  $r_1$  und  $r_2$  das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zweier Wachstumsreaktionen. Es sind dies die Reaktionen eines Radikals, dessen aktives Kettenende von einem bestimmten Monomeren gebildet wird, einmal mit dem gleichen Monomeren und zweitens mit dem andern Monomeren. Die beiden Parameter bieten die experimentellen Grundlagen zur Beherrschung und zum molekularkinetischen Verständnis der Mischpolymerisation. Damit können Aussagen über die Zusammensetzung des Polymerisates für irgend ein Monomerenmischungsverhältnis gemacht werden. Die Berechnung der Polymerisatzusammensetzung erfolgt nach der Formel:<sup>3)</sup>

$$p = \frac{r_1 m + 1}{r_2 / m + 1}$$

$$m = \frac{M_1}{M_2} = \text{Molverhältnis im Monomeren}$$

$$p = \frac{M_1}{M_2} = \text{Molverhältnis im Polymeren}$$

Die p-Werte in einem Polymerisat stimmen aber nur dann mit den berechneten überein, wenn die Polymerisation vor der stärkeren Verarmung an einem Monomeren abgebrochen wird. Mit der obigen Formel lassen sich auch nach analytischer Bestimmung der Zusammensetzung von Polymerisaten aus mindestens zwei verschiedenen Monomerenmischungsverhältnissen  $r_1$  und  $r_2$  berechnen. Bedingung ist, dass die Mischpolymerisate bei sehr kleinem Umsatz entstehen.

1) L. Kuechler, Polymerisationskinetik, 181 (1951).

2) R. Houwink, Chem. und Techn. der Kunststoffe, 183 (1954).

3) Ableitung der Formel siehe:

R. Houwink, Chem. u. Techn. der Kunststoffe, 181 (1954).

Die meisten der in der Literatur zu findenden  $r$ -Werte wurden aus grösseren Polymerisationsumsätzen aus der integrierten Form der oben angegebenen Beziehung nach graphischer Methode erhalten. In dieser Arbeit jedoch wurde  $r_1$  und  $r_2$  nach der angegebenen Formel berechnet.

Analytisiert wurden die Polymerisate welche nach einem Monomerenumsatz von ungefähr 10 % anfielen. Genannte Gleichung soll bis zu Umsätzen von 10-20 % noch annehmbare Resultate liefern. So dürften die hier vorliegenden Werte ziemlich genau sein.

Tabelle 2

Die Monomer-Reaktionsfähigkeitsverhältnisse für Styrol  $r_1$  und dessen Polymerisationspartner  $r_2$

Partner	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	p für m = 1	m für p = 1
Methylolvinylketon	0,14	0,33	0,05	0,86	1,5
Methylvinylketon <sup>1)</sup>	0,29	0,35	0,1	0,96	

Je mehr sich beide  $r$ -Werte Null nähern, umso grösser wird die Neigung des Systems, unabhängig von dessen Zusammensetzung Mischpolymerisate mit dem Molverhältnis 1:1 zu bilden. So ist das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  ein Mass für die Tendenz eines Systems, Polymerisate mit streng abwechselnder Anordnung der beiden Komponenten zu bilden. Beträgt sein Wert 1, so fehlt diese Tendenz völlig. Mit zunehmender Tendenz zur Alternierung (sehr kleine Werte des Produktes  $r_1 \cdot r_2$ ) wird die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion im Gemisch gegenüber der Reinpolymerisation erhöht. Dies ist auch ersichtlich aus den Umsatzkurven von Styrol-Methylolvinylketon-Mischpolymerisaten, welche bei Monomerenmischungen von  $m = 0,5 - 1,4$  (40 % Styrol/60 % MVK - 60 % Styrol/40 % MVK) steiler ansteigen.

Dieses System besitzt eine azeotrope Mischpolymerisatzusammensetzung ( $p/m = 1$ ),

$$\underline{m} = \frac{r_2^{-1}}{r_1^{-1}} = \underline{0,78}$$

welche hier ungefähr bei einer Monomerenzusammensetzung von 50 % Styrol/50 % Methylolvinylketon liegt, bei welchem Mischungsverhältnis die Polyme-

1) F.M. Lewis, C. Walling, J. Amer. chem. Soc., 70, 1527 (1948).

risationskurven auch am steilsten verlaufen müssen.

Für die im vorhergehenden Kapitel aufgezeichneten Polymerisationskurven liegen die Molverhältnisse  $m$  und  $p$  bei folgenden Werten:

	$m$	$p$	
80 % Styrol 20 % MVK	3,3	1,3	und höher, da eine Verschiebung des Mon.mischungs-Verh. in der Lsg.
60 % Styrol 40 % MVK	1,4	0,95	während der Polymerisation gegen Styrol
40 % Styrol 60 % MVK	0,5	0,6	und tiefer, da eine Verschiebung des Mon.mischungs-Verh. in der Lsg.
20 % Styrol 80 % MVK	0,2	0,4	während der Polymerisation gegen Methylolvinylketon.

Die Werte für  $m$  gelten nur für den Beginn der Polymerisation zur Zeit  $t_0$ .

#### Die Mischpolymerisation von Methylolvinylketon mit Vinylacetat

Methylolvinylketon und Vinylacetat sind in jedem Verhältnis mischbar. Nach kurzer benzoylperoxydkatalysierter Polymerisation entmischten sich jedoch die beiden Komponenten, wobei die eine Phase rascher polymerisierte, die andere aber auch nach langer Erwärmung keine Verfestigung zeigte. Bei der radikalkatalysierten Lösungspolymerisation verliefen die Polymerisationskurven des reinen Methylolvinylketons wie diejenigen des reinen Vinylacetates am steilsten. Die Umsatzkurven für die verschiedenen Mischungen zeigten jedoch einen äusserst flachen Verlauf.

#### Die Mischpolymerisation von Methylolvinylketon mit Methacrylsäuremethylester

Bei der in jedem Verhältnis mischbaren Blockpolymerisation zeigte unter Einwirkung von Benzoylperoxyd der reine Methacrylsäuremethylester gefolgt vom reinen Methylolvinylketon die grösste Polymerisationstendenz. So verliefen denn auch bei der Lösungspolymerisation die Kurven der beiden Monomeren am steilsten.

### Die Mischpolymerisation von Methylolvinylketon mit Acrylnitril

Das reine Acrylnitril lag bei der Blockpolymerisation nach kurzer Polymerisationszeit als festes, trübes Produkt vor, während die Mischung Methylolvinylketon-Acrylnitril von 1 : 3 flüssig war. Hingegen bildeten die Mischungen von 1:1 und 3:1 feste, transparente Produkte.

Die Lösungspolymerisation unter den gleichen Bedingungen wie bei Methylolvinylketon - Styrol ergab äusserst flache Umsatzkurven für die Methylolvinylketon - Acrylnitril - Mischungen.

### d. Die Beeinflussung von Knitter- und Quelleffekt durch Einpolymerisation von $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon, Methylolvinylketon oder Methylolvinylketon mit Styrol in Regeneratzellulose-Gewebe (Viscose-Fibranne-Gewebe)

In dieser Arbeit wurde die Einpolymerisation der genannten Monomeren in Regeneratzellulose-Gewebe untersucht. Die Fixierung der eingelagerten Produkte sollte durch nachträgliche Kondensation bei erhöhter Temperatur erfolgen. Erwünscht ist eine möglichst intermicellare Einlagerung. Letztere kann durch Imprägnierung der Fasern mit den Monomeren, nicht aber mit den Polymerisaten, erreicht werden. Zur Polymerisation der Monomeren werden die folgenden zwei Methoden angewandt:

- a) Lösungspolymerisation: Die vorgequollenen, eventuell alkoholincludierten Gewebe befinden sich während der Polymerisation in der Monomerenlösung. In den zwischenmicellaren Räumen wie in dem Lösungsmittel tritt bei erhöhter Temperatur Kettenwachstum ein. Monomere können durch Diffusion aus der Lösung in die Faser nachgeliefert werden. Es ist klar, dass nach genanntem Verfahren auch Makromoleküle ausserhalb der Faser entstehen. Diese schlagen sich zum Teil auf letztere nieder. Bekanntlich verschlechtern aufgelagerte Kunstharze den Knitterfreieffekt eines Gewebes bedeutend. Es ist aber auch bekannt, dass reaktionsfähige Verbindungen nur langsam und unvollständig mit den oberflächlichen Oxygruppen der Fasern reagieren. Es sollte deshalb möglich sein, diese nicht fixierten Auflagerungen nach der Kondensation durch einen Waschprozess zu entfernen. Genannte Methode gibt, wie aus den folgenden Untersuchungen ersichtlich, interessante Resultate, ist aber grosstechnisch zu umständlich.
- b) Die vorgequollenen oder alkoholincludierten Gewebe werden mit einer wässrigen oder alkoholischen Monomerenlösung imprägniert. Nach dem Abpressen des überschüssigen Lösungsmittels erfolgt Erwärmung auf milde Temperaturen zwecks

Polymerisation, dann auf höhere zwecks Kondensation des gebildeten Polymerisates. Da sich die in folgenden Versuchen angewandten Monomeren bei Erwärmung leicht verflüchtigen, ist eine möglichst rasche Polymerisation erwünscht.

Allgemein wurden die Polymerisationen in stark alkalischem oder auch peroxydhaltigem Milieu mit nachträglich saurer Kondensation durchgeführt.

### Die alkalische Einpolymerisation

Die alkalische Einpolymerisation von Methylolvinylketon oder  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon in Regeneratzellulose ist wegen der höhern Polymerisationsgeschwindigkeit interessant, ist aber infolge des notwendigen hohen Alkaligehaltes von Nachteil.

Methode a) Die Einpolymerisation erfolgte in wässriger Lösung, welche Natronlauge und Methylolvinylketon oder  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon enthielt, bei tiefen Temperaturen. Nach dem Abpressen des überschüssigen Lösungsmittels wurde bei hohen Temperaturen kondensiert.

Methode b) Die Gewebe wurden mit wässrigen Lösungen verschiedener Alkali- und Monomerenkonzentration kurz behandelt, abgepresst und hohen Temperaturen zwecks Polymerisation und Kondensation ausgesetzt.

Die Gewebe waren stets stark gelb verfärbt. Die Erhöhung der Quellfestigkeit war unter a) wie unter b) gering, und die Abnahme der Reissfestigkeit des behandelten gegenüber dem unbehandelten Gewebe bedeutend. Die eingelagerten Harze zeigten ohne nachträglich durchgeführte saure Kondensation eine nicht befriedigende Waschfestigkeit. Obige Feststellungen lassen darauf schliessen, dass bei alkalischer Kondensation weder eine genügende Auskondensation unter den Hydroxylgruppen des Polymerisates noch eine solche zwischen letzteren und denjenigen der Zellulose eintrat <sup>1)</sup>.

### Die peroxydische Einpolymerisation von Methylolvinylketon mit nachträglich saurer Kondensation

Die ersten Versuche zur Einpolymerisation von Methylolvinylketon wurden ohne Polymerisationskatalysator durchgeführt. Die Gewebe wurden mit den wässrigen Monomerenlösungen von verschiedener Konzentration imprägniert, abgepresst und zwecks Polymerisation des Methylolvinylketons in den auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzten Trockenschrank gegeben. Infolge der niedri-

1) Siehe Seite 20.

gen Polymerisationsgeschwindigkeit <sup>1)</sup> war der Monomerenverlust durch Verdampfung so gross, dass die behandelten Gewebe nur unbedeutende Gewichtszunahmen zeigten. Durch Imprägnierung der Gewebe in Lösungen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln wurden keine viel besseren Resultate erzielt. Höhere Einlagerungen wurden erst durch Zugabe eines Polymerisationsbeschleunigers erhalten. Bedeutende Gewichtszunahmen wiesen aber Gewebe auf, welche sich in vorgequollenem Zustand während dem Kettenwachstum in der Lösung befanden. Nach beendeter Polymerisation wurden letztere abgepresst, mit einer wässrigen Lösung des Kondensationskatalysators (Ammoniumchlorid) kurz imprägniert und zwecks Kondensation auf höhere Temperaturen erhitzt.

Die Prüfungsergebnisse wie Knitterwinkel, Quellung und Berstdruck waren, ob mit oder ohne Katalysator einpolymerisiert wurde, gleich. Eine Abhängigkeit bestand lediglich von der Einlagerungsmenge und Vorquellung. So konnten ohne Polymerisationsbeschleuniger die gleichen Messergebnisse erzielt werden, indem die Polymerisationszeit verlängert wurde. Beträgt der Umsatz mit 1 % Wasserstoffsuperoxyd (auf Monomerenmenge bezogen) 40 % nach 2 Std., so ist der gleiche Umsatz ohne Katalysator nach 7 Std. erreichbar.

Tabelle 3

Abhängigkeit von Knitterwinkel, Quellung und Berstdruck von der eingelagerten Menge Polymethylolvinylketon <sup>2)</sup>

% Harz	Knitter $\Delta^{\circ 3)$		Quellung %	Berstdruck Kg / cm <sup>2</sup>
	sofort	1 Std.		
Rohgewebe	82	110	95	5,4
0	-	-	-	6,6
1	100	125	89	5,8
3	122	148	75	6,0
6	140	163	70	5,6
8	142	165	63	5,3

Höhere Einlagerungen bewirkten starke Verfärbungen der Gewebe.

1) Siehe Seite 17.

2) Siehe Seite 27, Methode a.

3) In Kettrichtung gemessen. Deformation und Erholung im Trockenzustand.

Tabelle 4

Abhängigkeit von Knitterwinkel, Quellung und Berstdruck von der eingelagerten Menge Polystyrol <sup>1)</sup>

% Poly- merisat	Knitter $\Delta^\circ$		Quellung %	Berstdruck Kg /cm <sup>2</sup>
	sofort	1 Std.		
Rohgewebe	82	110	95	5,4
3	132	153	-	6,6
5	140	163	-	6,1
7	145	164 <sup>1/2</sup>	78	6,9
9	142	161	-	6,5
11	140	159	71	6,8

Die Zunahme des Berstdruckes durch Einlagerung eines thermoplastischen Polymerisates ist nicht unbedeutend. Ein Patent <sup>2)</sup> basiert auf dieser Erkenntnis, wobei Messungen ergeben haben sollen, dass die Erniedrigung der Gesamtzugfestigkeit bei Einlagerung härubarer Harze 24 %, unter Zusatz von Styrol-Aethyl-Acrylat-Co-Polymerisaten aber nur noch 2 % beträgt.

Die peroxydkatalysierte Einpolymerisation von Methylolvinylketon-Styrol-Mischungen mit nachträglich saurer Kondensation

Styrol-Methylolvinylketon-Mischungen wurden unter gleichen Bedingungen wie zur Aufnahme der Polymerisationskurven mit 5 % Wasserstoffsperoxyd während einer 2-stündigen Lösungspolymerisation einpolymerisiert. Unter diesen Bedingungen ergaben sich nach einmaligem Waschen die folgenden Einlagerungsmengen:

1) Siehe Seite 27, Methode a.

2) OeP 165080 (1943).

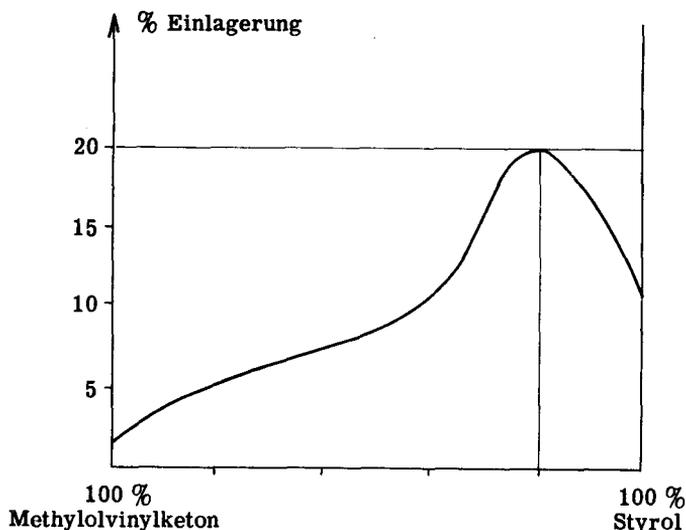


Fig. 9

#### Abhängigkeit der Einlagerungsmenge von der Monomerenzusammensetzung

Festgestellt wurde eine bedeutende Gewichtszunahme der Gewebe bei einem Mischungsverhältnis von 80%Styrol/20%Methylolvinylketon. Nach den aufgenommenen Polymerisationskurven<sup>1)</sup> ist ersichtlich, dass eine Maximaleinlagerung sich bei 40-60%Styrol/60-40%Methylolvinylketon ergeben sollte. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, dass

- a) infolge der raschen Polymerisation bei 40-60Styrol/60-40%Methylolvinylketon eine Verarmung an Monomeren in der Lösung und dadurch erst recht eine solche im Gewebe wegen Diffusionswiderständen entsteht, sich aber die in der Lösung gebildeten Makromoleküle nicht in die Fasern einlagern.
- b) die Polymerisate des Mischungsverhältnisses 80%Styrol/20%Methylolvinylketon in der Kälte aus der wässrig-alkoholischen Lösung ausfallen, sodass sie sich vor dem Auspressen des überschüssigen Lösungsmittels auf dem Gewebe niederschlagen und eine bedeutende Gewichtszunahme desselben bewirken.

#### Die Abhängigkeit der Quellung und des Knitterwinkels von der Einlagerungsmenge und dem Monomeren-Mischungsverhältnis

Die Polymerisations- und Kondensationsbedingungen waren wieder gleich

1) Siehe Seite 23.

wie bei den vorangegangenen Versuchen. Variiert wurden zwecks Art und Menge der Einlagerung:

- a) Vorquellung der Gewebe in Wasser von 0 - 2 Std.
- b) Konzentration der Lösungen an Monomeren von 2 - 10 %
- c) Polymerisationsdauer: 1/2, 1 oder 2 Std.

Durch a) wird vor allem die Art der Einlagerung, und zwar auf die einzelne Faser bezogen intermicellar oder oberflächlich, durch b) und c) die Einlagerungsmenge beeinflusst.

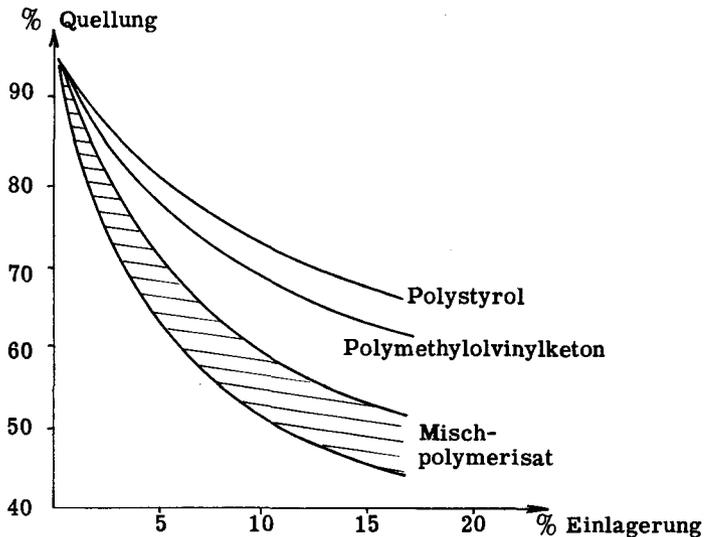


Fig. 10

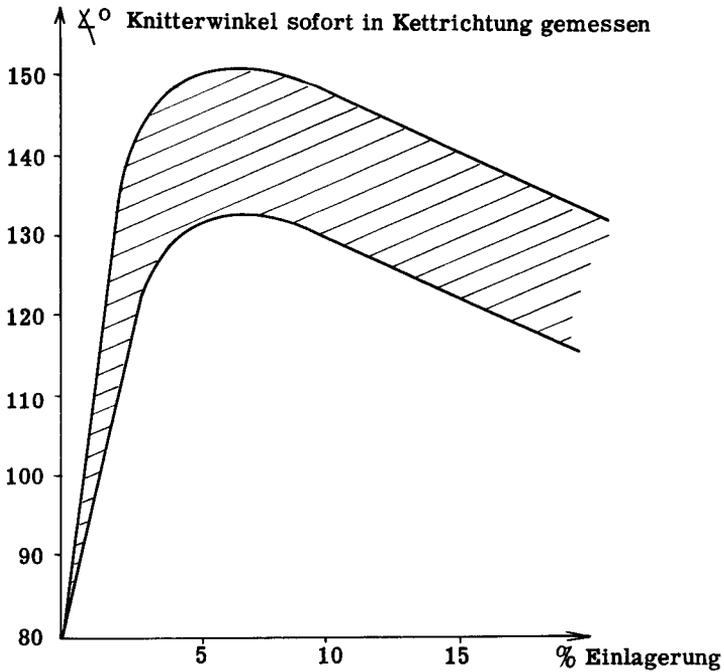
Abhängigkeit der Quellung von der Einlagerungsmenge und der Vorquellung der Gewebe

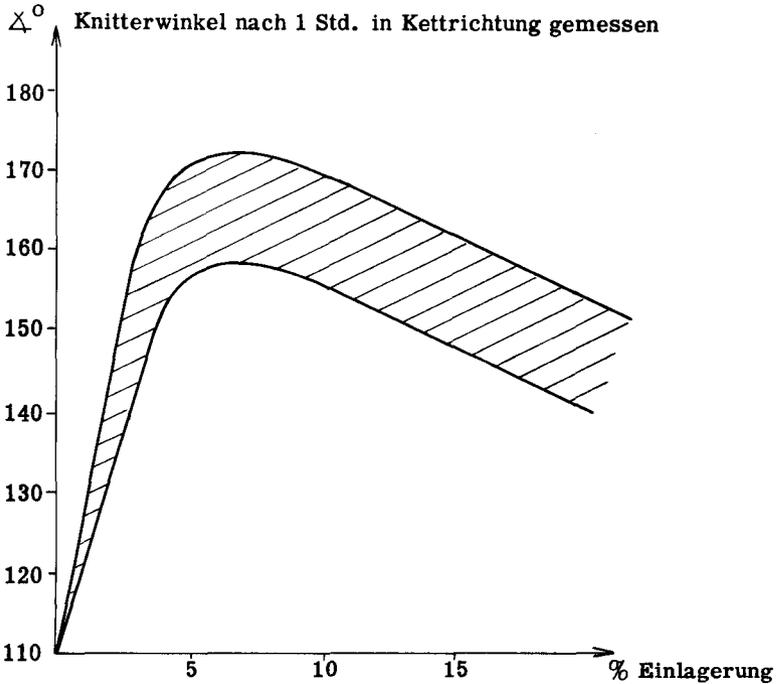
Die Quellungskurven der mit verschiedenen Monomerenmischungen behandelten Gewebe verlaufen innerhalb der schraffierten Fläche. Die Quellfesterhöhung war bei den angewandten Mischungsverhältnissen nicht von der Monomerenzusammensetzung abhängig, was sich damit erklären lässt, dass durch Vorlage von Monomerenmischungen im Bereiche von 80%Styrol/20%Methylolvinylketon bis 20%Styrol/80%Methylolvinylketon Polymerisate von stets fast gleicher Zusammensetzung gebildet wurden. Diese Feststellung konnte erst nach Bestimmung der Monomerenreaktionsfähigkeits-Verhältnisse gemacht werden. Bei vorheriger Kenntnis der Parameter  $r_1$ ,  $r_2$  hätte auf eine grosse Anzahl durch-

geführter Versuche verzichtet werden können. Bei guter Vorquellung der Gewebe in Wasser verlaufen die Kurven im oberen Bereich (geringere Quellfesterhöhung), bei schlechter Vorquellung im untern Bereich der aufgezeichneten Fläche (bessere Quellfesterhöhung infolge Auflagerung).

Fig. 11 u. 12

Abhängigkeit des Knitterwinkels von der Einlagerungsmenge u. Vorquellung der Gewebe





Die Kurven der mit verschiedenen Mischungsverhältnissen behandelten Gewebe verlaufen innerhalb der aufgezeichneten Fläche. Die Erhöhung der Knitterfestigkeit ist nur in geringem Masse von der Zusammensetzung des einzelnen Harzes abhängig. Stärker bemerkbar macht sich die Art der Vorquellung des Gewebes in Wasser, sodass ohne Vorquellung die Kurven im unteren Bereich der aufgezeichneten Fläche verlaufen (schlechte Resultate infolge Auflagerung). Die maximalen Werte liegen bei Einlagerungsmengen von 5-10 % und einer Vorquellzeit von mindestens 2 Std.

Die Einpolymerisation von Methylolvinylketon-Styrol-Mischungen durch Benzoylperoxyd-katalysierte "Blockpolymerisation" mit nachträglich saurer Kondensation

Da die Lösungspolymerisation, wie in den vorangegangenen Versuchen durchgeführt, technisch uninteressant ist, wurde die Einpolymerisation der auf

die Faser gebrachten Monomeren im Trockenschrank versucht <sup>1)</sup>. Das Mischungsverhältnis Styrol-Methylolvinylketon betrug 3 : 1 Mole. Durch Vorlage von Imprägnierlösungen verschiedener Konzentration konnten die folgenden Einlagerungsmengen und Prüfungsergebnisse erhalten werden.

Tabelle 5

Einlag. menge %	Quellung	Knitter $\Delta$ °		Berstdruck Kg / cm <sup>2</sup>
		sofort	1 Std.	
Rohgewebe	104	89	116	5,4
4	72	115	149	6,4
5	72	112	149	5,8
6	68	119	155	5,7
7	68	127	161	5,6

Der Knitterfesteffekt ist nach dieser Methode etwas schlechter als bei der Einlagerung durch Lösungspolymerisation. Es dürfte möglich sein, dass sich hier die Harze infolge Migration eher an der Oberfläche der Fasern bilden und deshalb den Knitterfreieffekt der Gewebe verschlechtern.

Die Gewebe zeigten nach der Kondensation wieder eine gelbbraune Verfärbung.

e. Die Cuoxamlöslichkeit der mit Methylolvinylketon behandelten Regeneratzellulose-Gewebe und die Waschfestigkeit der Einlagerungen

Von Anfang an war diese Arbeit darauf ausgerichtet, die eingelagerten Polymerisate durch eine nachträgliche Kondensation mit den Zellulosemolekülen zu vernetzen. Um eine Vernetzung nachweisen zu können, wurden Versuche über die Löslichkeit der behandelten Gewebeabschnitte in Cuoxam <sup>2)</sup> durchgeführt. Von W. G. Cameron und T. H. Morton <sup>3)</sup> durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass von 15 % eingelagertem Harnstoffharz nur etwa 1 % durch Querbrücken fest mit der Zellulose verbunden ist. Der Rest von 14 % soll sich eingelagert in den amorphen Bereichen der Faser befinden.

1) Siehe Seite 27, Methode b.

2) H. Kraessig, Makromolekulare Chem. 10, 1 (1953).

3) J. Soc. Dyers Col. 64, 329 (1948).

Tabelle 6

Löslichkeit der mit Methylolvinylketon behandelten Proben in Cuoxam

Einl. menge %	Lösl. in Cuoxam %
1	100
3	100
6	82
8	69
11	60

Als ein weiterer Beweis für eine mögliche Kondensation zwischen dem Polymethylolvinylketon und der Zellulose könnte die schlechte Auswaschbarkeit der Einlagerung aus dem Gewebe betrachtet werden.

Die Einpolymerisation und die Kondensation des eingelagerten Polymethylolvinylketons erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie sie zur Einpolymerisation in wässriger Lösung bei den vorangegangenen Versuchen Anwendung fanden.

Tabelle 7

Waschfestigkeit der Polymethylolvinylketon- und der Polystyroleinlagerung

Anzahl Waschungen	Einlagerungsmenge	
	Polymethylolvinylketon %	Polystyrol %
0	19	17,5
1	19	16
2	18,5	15
3	19	13,5
4	18,5	11,5
5	18	10

## B. Versuche zur Umsetzung von Regeneratzellulose in Form von Geweben mit reaktionsfähigen mono- und multifunktionellen Chlorverbindungen

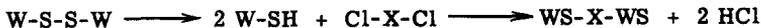
Zur Erhöhung der Quellfestigkeit oder zur Hydrophobierung von Zellulosegeweben werden oft Halogenverbindungen verwendet, welche in der Lage sind, quaternäre Ammoniumsalze zu bilden. Umsetzungen sollen mit diesen Salzen durch Erhitzung der damit imprägnierten Gewebe eintreten.

### a. Versuche zur Umsetzung mit Bischlormethyl-m- und -p-Xylol

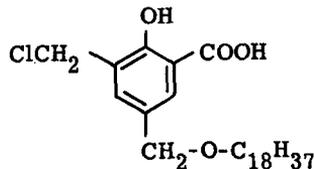
Bischlormethyl-Xylol wurde bis jetzt noch nicht mit Zellulose umgesetzt. Hingegen sind Umsetzungen mit ähnlich reagierenden Verbindungen beschrieben. Genannt sei die Bildung von Benzyl- oder Xylyl-Zellulose unter Anwendung von Benzylchlorid resp. Bischlormethyl-Benzol. Die Bedingungen zur Darstellung solcher vernetzter Produkte sind aber so drastisch (Erhitzung während längerer Zeit auf höhere Temperaturen in stark alkalischem Gebiet), dass ein Abbau der Zellulose unvermeidlich ist, womit die Veredlung nach genannter Methode dahinfällt.

Bekannt sind Umsetzungen von Bischlormethyl-m-Xylol mit Wolle unter Einwirkung von Soda oder Natriumbicarbonat.

W. Kirst<sup>1)</sup>, H. Zahn, A. Wuerz, A. Raeuchle<sup>2)</sup>



Es muss aber berücksichtigt werden, dass die SH-Gruppe bedeutend reaktionsfähiger als die Hydroxydgruppe der Zellulose ist. Befriedigende Resultate zur Hydrophobierung sollen z. B. mit nebenstehender Verbindung erzielt worden sein. Nach dem S. P. 219652 soll die Umsetzung über das Pyridiniumchlorid möglich sein.



1) Melliand Textilb. 28, 394-396 (1947).

2) Melliand Textilb. 34, 609 (1953).

36, 125-126 (1955).

Zur Umsetzung der Zellulose mit den durch Chlormethylierung von m- und p-Xylol leicht zugänglichen Verbindungen wurden folgende Versuche durchgeführt:

Umsetzung der Regeneratzellulose mit dem Pyridiniumchlorid der Chlorverbindungen

Umsetzung der Alkalizellulose mit den Chlorverbindungen

Umsetzung der Regeneratzellulose mit den Chlorverbindungen unter Einwirkung salzsäurebindender Substanzen.

#### Umsetzung mit dem Pyridiniumchlorid

Bischlormethyl-m- wie -p-Xylol bilden mit Pyridin quaternäre Ammoniumsalze. Die Gewebe wurden mit den wässrigen Lösungen genannter Salze imprägniert, getrocknet und 10 Min. auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Es konnten Gewichtszunahmen der Gewebe von ungefähr 2 % erzielt werden.

Als Beweis für eine eingetretene Umsetzung zwischen den Zellulosemolekülen und den beiden Verbindungen darf die nicht mehr vollständige Löslichkeit der ersteren in Cuoxäm betrachtet werden. Die Beeinflussung der Effekte wie Quellung und Knittereigenschaft waren nur unbedeutend; fielen die Werte der ersteren von 100 % auf 80 %, so stiegen diejenigen der letzteren von  $122^{\circ}$  (sofort gemessen) und  $150^{\circ}$  (nach 1 Std. gemessen) auf  $140^{\circ}$  (sofort gemessen) und  $160^{\circ}$  (nach 1 Std. gemessen).

Durch Variation sämtlicher Bedingungen wie Vorquellung, Reaktionstemperatur und -Zeit, Konzentration der Salzlösung konnte kein höherer Vernetzungsgrad erzielt werden. Trotzdem erlangten die Gewebe durch obige Behandlung eine nicht unbedeutende Hydrophobie.

#### Versuche zur Umsetzung mit der Alkalizellulose

Bekannt sind Umsetzungen von alkalisierten Zellulosegeweben mit reaktionsfähigen Chlorverbindungen wie z.B. Säurechloriden, (E. Profft<sup>1)</sup>). Von grossem Nachteil dürfte hier sein, dass diese Reaktion infolge alkalischem Abbau der Zellulose nur bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden darf. So wurden auch in dieser Arbeit Gewebe mit stark verdünnter Natronlauge behandelt und mit Aceton entwässert, sodass der Alkaligehalt des Gewebes ungefähr

1) DRP 746570 (1945).

Mercerisierstärke besass. Diese Gewebe wurden mit Lösungen der Chlorverbindungen behandelt und trotz Schädigung infolge Abbau der Zellulose auf Temperaturen bis  $120^{\circ}$  C erhitzt.

Es konnte weder eine Gewichtszunahme noch eine Verbesserung des Quell- und Knittereffektes festgestellt werden. Nach der Behandlung war die Zellulose vollständig in Cuoxam löslich. Analoge Reaktionen mit Cyclohexanol-Natrium anstelle von Alkalizellulose waren unter den gleichen Bedingungen ohne weiteres durchführbar, wobei zunächst nur ein monosubstituiertes Bischlormethyl-m-Xylol in geringer Menge isoliert werden konnte, jedoch mit einem grossen Ueberschuss an Cyclohexanolnatrium auch der Diäther darstellbar war.

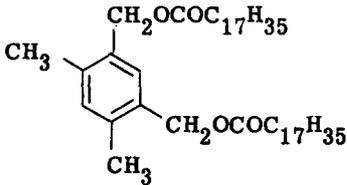
#### Versuche zur Umsetzung unter Einwirkung salzsäurebindender Verbindungen

In Wasser vorgequollene und alkoholincludierte Regeneratzellulose-Gewebe wurden mit alkoholischen Lösungen der Chlorverbindungen imprägniert und mit wässrigen Lösungen von Soda, Natriumbicarbonat, Natriumacetat oder stearinsaurem Natrium nachbehandelt. Hierauf wurden die Gewebe unter verschiedenen Bedingungen bis max. 20 Min. auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Bei diesen Versuchen konnte unter Einwirkung von Soda oder Natriumbicarbonat keine Reaktion festgestellt werden.

Hingegen wurde mit Natriumacetat oder stearinsaurem Natrium ein geringer Effekt erzielt, indem der Quellwert der Gewebe von 100 % auf 80 % erniedrigt wurde. Die Gewebe zeigten aber eine gute Hydrophobie. Die Proben waren in Cuoxam total löslich, und nach fünf Waschungen war weder eine erhöhte Quellfestigkeit noch eine bedeutende wasserabweisende Eigenschaft feststellbar, was auf eine blosser Einlagerung von eventuell gebildeten Stearinsäure- oder Essigsäure-Estern des Bischlormethyl-m-Xylols schliessen lässt.

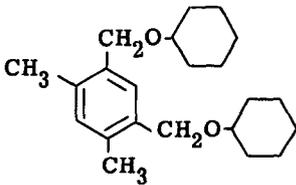
Ein Vergleichsversuch unter Anwendung von Cyclohexanol anstelle von Zellulose ergab, dass sich ein Distearat unter den angewandten Bedingungen tatsächlich bildet. Jedoch liess sich ein Cyclohexyläther des Bischlormethyl-m-Xylols nicht isolieren, obwohl, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, Cyclohexanol zur Bildung dieser Aether befähigt ist.

Diester gebildet aus Bischlormethyl-m-Xylol und Natriumstearat



Smp. 58°

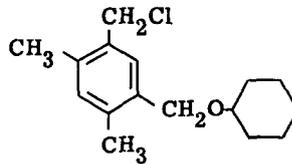
So konnte unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit Zellulose, Bischlormethyl-m-Xylol unter Einwirkung von Soda, Natriumbicarbonat oder Natronlauge anstatt Natriumacetat oder -stearat mit Cyclohexanol umgesetzt werden. Dabei bildete sich der Diäther I, mit z.B. Natronlauge und wenig Cyclohexanol der Monoäther II.



I

Smp. 57°

Kp<sub>0,05</sub> 180°

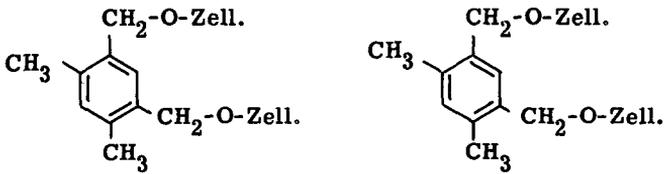


II

Kp<sub>0,05</sub> 130-135°

Die Ursache der fehlgeschlagenen Umsetzung der Zellulose mit den Chlorverbindungen unter milderen Bedingungen dürfte nicht nur die schlechte Reaktionsfähigkeit derselben, sondern auch das jeweils vorliegende heterogene Reaktionsgemisch sein.

Mit Bischlormethyl-m- und -p-Xylol waren Vernetzungen an z.B. reiner Baumwolle möglich. Erforderlich war aber eine lange Erhitzung der alkalisierten Zellulose mit den Chlorverbindungen auf höheren Temperaturen. Es sind dies Bedingungen wie sie zur Herstellung von Benzyl- und Xylylzellulose oder auch Methylzellulose angewandt werden.

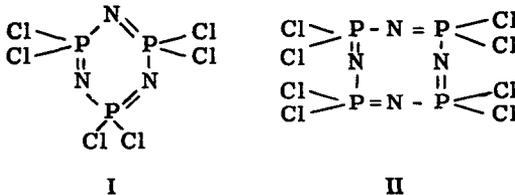


Unter den zur Vernetzung erforderlichen Reaktionsbedingungen<sup>1)</sup> ist eine Veredlung von Geweben aus Regeneratzellulose undenkbar, da durch die lange Temperatureinwirkung im alkalischen Medium die Zellulose zu stark abgebaut wird.

b. Versuche zur Umsetzung mit Phosphornitrilchlorid und Cyanurchlorid

Phosphornitrilchlorid

Das trimere<sup>1)</sup> und tetramere<sup>2)</sup> Phosphornitrilchlorid lassen sich nach F. Patat, K. Kollinski<sup>2)</sup> leicht herstellen.



Diese beiden Verbindungen sind laut Literatur bei 260° zu kautschukartigen Massen polymerisierbar. Das Chlor kann durch Oxygruppen oder primäre und sekundäre Aminogruppen ersetzt werden.

Zuerst wurden in dieser Arbeit Versuche zur Polymerisation des Phosphornitrilchlorids auf der Faser durchgeführt. Infolge Temperaturempfindlichkeit der Zellulose waren Polymerisationstemperaturen von höchstens 140° möglich. Eine Kettenbildung trat wie aus Veröffentlichungen ersichtlich erst bei 255° ein, wobei nach 6 Std. ein kautschukähnliches anorganisches Polymerisat von ausgezeichneter Elastizität anfiel. R. Schenk, G. Roemer<sup>3)</sup>, P.

1) EP 364426 (1931).

2) Makromolekulare Chem. 5, 292-317 (1951).

3) Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1343 (1924).

Renaud<sup>1)</sup>, K. H. Meyer<sup>2)</sup>, F. Patat, K. Kollinski<sup>3)</sup>. Unter solchen Bedingungen ist aber eine Polymerisation auf der Faser undenkbar.

### Versuche zur Umsetzung des Pyridiniumchlorides von Phosphornitrilchlorid mit Zellulose

Phosphornitrilchlorid lässt sich in Pyridin leicht lösen, wobei das quaternäre Ammoniumsalz entstehen wird. Ein einheitliches Salz konnte jedoch nicht isoliert werden, sodass die Proben direkt mit der Pyridinlösung oder pyridin-wässrigen Lösung behandelt wurden. Umsetzungen mit der Zellulose (nachgewiesen durch die Löslichkeitsabnahme in Cucoxam) traten erst unter Einwirkung höherer Temperaturen ein.

Die besten Resultate wurden bei einer 6-stündigen Erhitzung der Imprägnierlösung mit den darin befindlichen Proben auf 115<sup>0</sup> C erzielt.

Tabelle 8

	Einlag. <sup>4)</sup> menge %	Lösl. in Cuox. %	Quellung %	Knitter $\Delta^0$ sofort	1 Std.
Rohgewebe	-	100	93	85	110
(PNC <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	~ 2	80	108	127	150
(PNC <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	~ 2	80	103	128	153

Die Gewebe waren braun verfärbt und besaßen nur eine geringe Reissfestigkeit.

### Versuche zur Umsetzung von Phosphornitrilchlorid mit der Zellulose unter Einwirkung salzsäurebindender Substanzen

Benzolincludierte Regeneratzellulose-Gewebe wurden mit Benzollösungen des Phosphornitrilchlorids imprägniert und mit einem Ueberschuss an Soda oder Natriumbicarbonat auf höhere Temperaturen erhitzt.

Trotz weitgehender Variation der Bedingungen konnten nie Vernetzungen an der Zellulose festgestellt werden.

1) C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 194, (1932).

2) Helv., 19, 930 (1936).

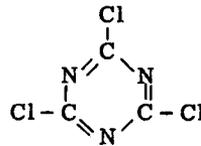
3) Makromolekulare Chem. 6, 292-317 (1951).

4) Umgesetzte Menge (PNC<sub>2</sub>)<sub>3,4</sub> bez. auf Trockengewicht des Gewebes.

Erst unter Bedingungen wie sie zur Umsetzung von Bischlormethyl-m-Xylol mit Zellulose Anwendung fanden fiel ein in Cuoxam unlösliches Vernetzungsprodukt an. Ueber die Anzahl der am Phosphornitrilchlorid umgesetzten Chloratome kann nichts ausgesagt werden. Chlor konnte im Vernetzungsprodukt nachgewiesen werden. Wieder ist hier eine Veredlung von Geweben unter diesen Bedingungen nicht möglich.

### Cyanurchlorid

Obschon bereits Veröffentlichungen über die Umsetzung von Zellulose mit Cyanurchlorid bestehen, wurde die Einwirkung einer Cyanurchloridbehandlung auf die Quell- und Knittereigenschaft von Regeneratzellulose-Geweben vergleichsweise untersucht. Cyanurchlorid zeigt die Reaktionsfähigkeit eines aliphatischen Säurechlorides. Die Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit Alkoholen unter Einwirkung salzsäurebindender Substanzen oder auch mit Alkoholaten gut reagiert. Es sei hier nur auf die schon durchgeführte Reaktion zwischen Cyanurchlorid und Zellulose hingewiesen<sup>1)</sup>. Allerdings ist laut diesem Patent die Umsetzung mit nur einem der drei reaktionsfähigen Chloratome erwünscht, um die restlichen beide noch für andere Umsetzungen zur Verfügung zu haben. Es handelt sich dabei um Versuche zur Herstellung von chemisch an die Textilfasern gebundenen Farbstoffen.



In den hier durchgeführten Versuchen wurde die Umsetzung möglichst aller drei Chloratome des Cyanurchlorids versucht.

Versuche zur Umsetzung über das Pyridiniumchlorid wurden analog denjenigen des Phosphornitrilchlorides durchgeführt. Unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wurden folgende Resultate erzielt:

---

1) FP 687301 (1930).

Tabelle 9

	Einlag. <sup>1)</sup> menge %	Lösl. in Cuox. %	Quellung %	Knitter $\Delta$ ° sofort	1 Std.
Rohgewebe	-	100	95	85	110
(CNCl) <sub>3</sub>	~ 2	50	80	100	125

Die Cuoxamlöslichkeit wurde analog den vorhergehenden Versuchen bestimmt, die Einlagerungsmenge nach Kjeldahl durch Stickstoffbestimmung.

Bessere Resultate konnten erzielt werden durch Behandlung der acetoni-cludierten Regeneratzellulose-Gewebe mit Acetonlösungen des Cyanurchlorids. Die so behandelten Proben wurden mit einem Ueberschuss an Soda, welches aus wässriger Lösung auf die Faser gebracht wurde, höheren Temperaturen ausgesetzt. Der Vernetzungsgrad bei konstant gehaltener Konzentration an Cyanurchlorid war von der eingehaltenen Temperatur abhängig, wobei die folgenden Cuoxamlöslichkeiten ermittelt wurden.

Tabelle 10

Temp. °C	Zeit Min.	Cuox. lösl. %
20	15	29
50	"	20
80	"	14
110	"	8

Weitere Versuche wurden bei 110° C durchgeführt, wobei die Konzentration der vorgelegten Cyanurchloridlösung variiert wurde.

Die folgenden Prüfungsergebnisse seien aufgeführt:

1) Umgesetzte Menge (CNCl)<sub>3</sub> bez. auf das Trockengewicht des Gewebes.

Tabelle 11

	Konz. der (CNCl) <sub>3</sub> -Lsg. %	Lösl. in Cuoxam %	N %
1)	0	100	-
2)	3	70	0,47
3)	5	35	0,96
4)	7	33	1,2
5)	10	18	1,5

	Quellung %	Knitter $\Delta$ °		Berstdruck Kg/cm <sup>2</sup>
		sofort	1 Std.	
1)	95	82	110	5,4
2)	-	-	-	-
3)	76	107	127	6,0
4)	75	128	151	5,9
5)	71	122	140	5,2

Der Stickstoff der Zellulose wurde nach Kjeldahl bestimmt.

Nicht feststellbar war nach diesen Versuchen, ob zwei oder drei Chloratome des Cyanurchlorides bei der Umsetzung mit Zellulose substituiert wurden. Deshalb wurden noch einmal Versuche unter gleichen Bedingungen mit einem monosubstituierten Cyanurchlorid durchgeführt. Falls nur zwei Chloratome des Cyanurchlorides unter den angewandten Bedingungen reagieren, wird es bei dem monosubstituierten Produkt wahrscheinlich nur noch ein einziges sein. Damit würde eine Vernetzung der Zellulose nicht eintreten, und letztere in Cuoxam löslich bleiben. Als geeignetes monosubstituiertes Cyanurchlorid wurde das Monophenylcyanurchlorid gewählt, da die Einführung eines hydrophoben Phenylrestes die Quellfestigkeit der Gewebe noch verbessern kann.

Die Darstellung des Monophenylcyanurchlorides erfolgte nach A. Ostrogovich<sup>1)</sup>. Die Umsetzung mit der Zellulose wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen durchgeführt. Die Konzentration der Acetonlösung betrug 5 %. Die folgenden Prüfungsergebnisse seien aufgeführt:

Tabelle 12

Lösl. in Cuox. %	Einlag. %	Quellung %	Knitter $\Delta$ °		Berstdruck Kg / cm <sup>2</sup>
			sofort	1 Std.	
100	Rohgewebe	104	89	116	5,4
100	1,5	81	137	155	5,8

1) Chem. Ztg., 738 (1912).

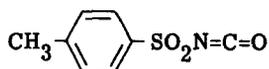
Die Reaktionstemperatur wurde bis auf 150° C gesteigert, ohne dass Vernetzung in der Zellulose eintrat, sodass anzunehmen ist, dass Cyanurchlorid unter den angewandten Bedingungen nur mit zwei reaktionsfähigen Chloratomen in die Zellulose eintritt.

Es wurden noch einige Versuche durchgeführt, bei welchen Umsetzungen des Cyanurchlorides kombiniert mit mono- und bifunktionellen Verbindungen unter Einwirkung von Soda untersucht wurden. Die Konzentration der Imprägnierlösungen betrug 5 %, die Temperatureinwirkung 15 Min. auf 110° C.

Tabelle 13

Eingelagerte Verbindung	Quellung %	Knitter $\chi$ °		Berstdruck Kg/cm <sup>2</sup>
		sofort	1 Std.	
Rohgewebe	103	89	116	5,4
Cyanurchlorid	72	122	146	5,9
Cyanurchlorid Stearylalkohol Molverh. 1:1	75	140	157	6,2
Cyanurchlorid Butandiol Molverh. 1:1	73	129	155	5,9

### C. Versuche zur Umsetzung von Regeneratzellulose in Form von Geweben mit p-Toluolsulfoisocyanat



Isocyanate haben die Eigenschaft unter milden Bedingungen mit allen Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome haben, zu reagieren. Mit Alkoholen werden leicht Urethane gebildet. Da die Zellulose Hydroxygruppen besitzt und deshalb mit Isocyanaten Reaktionen eingehen kann, wurde bis jetzt schon oft versucht auf diese Weise hydrophobe Reste in die Zellulose einzuführen, oder auch letztere mit bifunktionellen Isocyanaten zwecks Erniedrigung des Quellwertes umzusetzen. Ausführliche Untersuchungen über die Einwirkung von Hexamethylen-diisocyanat auf Zellulose wurden von H. Kraessig<sup>1)</sup> durchgeführt. Obige Umsetzung war aber nur mit Zellwollgeweben möglich, die vorher in eine reaktionsfreudige Form überführt worden waren, z. B. durch Quellung der Fasern in Wasser mit nachträglicher Verdrängung des Quellwassers durch Inclusion mit Benzol. Diese sog. Inclusionszellulose wurde mit Benzollösungen des Hexamethylen-diisocyanates behandelt und erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Es wurden so in der Zellulose Stickstoffgehalte bis zu 3,5 %, was einem Verhältnis von 4 Molen  $C_6H_{10}O_5$  zu 1 Mol Diisocyanat entspricht, nachgewiesen.

Früher noch setzten P. Eckert und E. Herr<sup>2)</sup> Octamethylen- bzw. Tetramethylen-diisocyanat mit pyridinincludierter Zellulose um, wobei hier Stickstoffgehalte von bis 3,6 % bzw. 6 % bestimmt werden konnten. Durch die Isocyanatbehandlung wurde die Trocken- und Nassreissfestigkeit verbessert und der Quellwert vermindert. Die Dehnung der behandelten Gewebe war geringer als die der unbehandelten, jedoch grösser als bei Vernetzung durch diacetalische Methylenbrücken (Sthénosage). Schon lange ist bekannt, dass eine gequollene Zellulose besser reagiert als eine trockene, da bei der letzteren die Makromoleküle infolge Wasserstoffbrücken eng miteinander verknüpft sind, sodass ein Eindringen der reaktionsfähigen Verbindungen in die intermicellaren oder amorphen Bereiche verhindert wird. Durch Solvatisierung werden in der gequoll-

1) Die Makromolekulare Chem. 10, 1 (1953).

2) Kunstseide u. Zellwolle 25, 204 (1947).

lenen Zellulose die Wasserstoffbrücken gesprengt, wodurch das Gefüge gelockert wird. Diese Auflockerung der Faser ermöglicht den reaktionsfähigen Molekülen das Eindringen in die oben genannten Bereiche. Die reaktionsfähige Zellulose wird hergestellt durch Quellung der Faser mit hydrophilen Flüssigkeiten, welche schrittweise durch weniger hydrophile bis hydrophobe Lösungsmittel ersetzt werden.

In den folgenden Arbeiten wurde versucht p-Toluolsulfoisocyanat mit Regeneratzellulose umzusetzen. Als Resultat dieser Reaktion wurde weniger eine hohe Knitter- und Quellungsfestigkeit, als vielmehr eine gute Hydrophobierung der Fasern erwartet.

Die Darstellung des p-Toluolsulfoisocyanates erfolgte nach H. Krzikala<sup>1)</sup>. So werden nach dieser Methode Isocyanate aus Sulfamiden durch Einwirkung von Phosgen bei höheren Temperaturen erhalten. Das p-Toluolsulfoisocyanat liess sich nach der Umsetzung durch Destillation bei  $Kp_{0,3-0,5}^{114-116^{\circ}}$  als farblose Flüssigkeit isolieren, welche sich an der feuchten Luft sofort unter Bildung von p-Toluolsulfamid und Kohlendioxyd zersetzt.

#### Die Umsetzung von p-Toluolsulfoisocyanat mit Regeneratzellulose unter verschiedenen Bedingungen

Die Versuchsbedingungen wurden ähnlich denjenigen von H. Kraessig gewählt.

Die Herstellung der Inclusionszellulose erfolgte durch aufeinander folgenden Quellen mit Wasser, Pyridin, Aether und Benzol, wobei die Lösungsmittel peinlichst getrocknet wurden. Nach diesem wie nach dem von H. Kraessig beschriebenen Verfahren (Wasser, Aceton, Aether, Benzol) konnte mit Fibrannegewebe nie absolut wasserfreie Inclusionszellulose hergestellt werden.

Die benzolincludierten Gewebe wurden darauf mit Benzollösungen des p-Toluolsulfoisocyanates behandelt, abgepresst und höheren Temperaturen ausgesetzt.

Dass der Quellungszustand der Gewebe für deren Reaktionsfähigkeit von grosser Bedeutung ist, zeigt die folgende Zusammenstellung:

---

1) DP 817602 (1951).

Tabelle 14

Vergleich der Reaktionsfähigkeit von trockener und benzolinkludierter Regeneratzellulose (Nachbehandlung 12 Std. bei 80°)

Vorbehandlung des Gewebes	Zusammensetzung des Reaktionsgem.	% Stickstoff
Gewebe unbehandelt	-	0,0
absolut trocken 2 Std. mit Reaktionslösung imprägniert	10 % p-Toluolsulfoisocyanat 90 % Benzol	0,0
absolut trocken 12 Std. mit Reaktionslösung imprägniert	"	0,12
Benzol inkludiert 12 Std. mit Reaktionslösung imprägniert	"	0,33

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich wie bedeutend besser benzolinkludierte Regeneratzellulose reagiert. Bei der Umsetzung von p-Toluolsulfoisocyanat mit Zellulose spielt sich die folgende Reaktion ab.



Ebenfalls wurde eine Versuchsreihe zur Ermittlung des Einflusses der Konzentration an p-Toluolsulfoisocyanat in der Reaktionslösung und der Einwirkungs-dauer des Isocyanates auf den Umsatz durchgeführt.

Tabelle 15

Einfluss des Isocyanatgehaltes und der Einwirkungsdauer der Heissbehandlung auf den Umsatz von p-Toluolsulfoisocyanat mit Inclusionszellulose

Isocyanatkonz. der Reakt. lsg. %	Temp. und Dauer der Erhitzung	N %	Anzahl der Mole $C_6H_{10}O_5$ die auf 1 Mol Isocyanat ent- fallen
5	80 <sup>o</sup> 12 <sup>h</sup>	0,13	61
10	" "	0,33	24
15	" "	0,55	15
30	" "	0,72	11
50	" "	0,75	10
100	" "	1,1	7
10	" 6	0,31	25
10	" 12	0,33	24
10	" 24	0,61	14

Unter den angewandten Bedingungen konnten Regeneratzellulosegewebe mit maximal 1,1 % Stickstoff erhalten werden. Falls alle Hydroxygruppen der Zellulose mit p-Toluolsulfoisocyanat umgesetzt würden, so besäße ein solches Gewebe einen Stickstoffgehalt von 5,7 %, wenn nur eine Oxygruppe der Glucoseeinheit die Reaktion eingehen würde, wäre ein Stickstoffgehalt von 3,9% nachweisbar.

Die folgende Tabelle soll einen Einblick über den Einfluss einer p-Toluolsulfoisocyanat-Behandlung auf die Quell- und Knittereigenschaft eines Gewebes geben. Die Quelfesterhöhung der aufgeführten Proben wird nicht von der sonst üblichen Vernetzung, sondern nur von der Hydrophobierung der Fasern bedingt.

Tabelle 16

Einfluss der mit Regeneratzellulose umgesetzten Menge p-Toluolsulfoisocyanat auf die Quell- und Knittereigenschaft und den Berstdruck des Gewebes

Isocyanatkonz. der Reakt. lsg. %	Temp. u. Dauer der Erhitzung	N %	Knitter $\Delta^o$ sofort 1 Std.	Quellung %	Berstdruck Kg/cm <sup>2</sup>
15	80 <sup>o</sup> 12 <sup>h</sup>	0,55	130 <sup>l</sup> /2 150 <sup>l</sup> /2	73	4,4
30	" "	0,72	142 <sup>l</sup> /2 161 <sup>l</sup> /2	56	3,4
50	" "	0,75	131 <sup>l</sup> /2 150 <sup>l</sup> /2	47	3,0
Rohgewebe		-	89 116	104	5,4

Die behandelten Gewebe waren farblos, zeigten jedoch einen leicht härteren Griff.

Die Waschfestigkeit der behandelten Stoffabschnitte schien gut zu sein, war doch die Erniedrigung des Stickstoffgehaltes durch dreimaliges Waschen ( $\frac{1}{2}$  Std. in kochender Lösung von 0,5 % Seife und 0,5 % Soda) von 7,3 auf 6,8 % nur gering.

Der Berstdruck der behandelten Gewebe war bedeutend geringer als derjenige des Rohgewebes. Letzte Erscheinung dürfte sich damit erklären lassen, dass infolge der Anwesenheit geringer Mengen p-Toluolsulfochlorid in der Reaktionslösung ein Abbau der Zellulose eintrat.

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

### Darstellung von Methylolvinylketon

Zu 70 g Essigester oder Aceton wurden 2 g feinpulverisiertes Mercurioxyd und 30 g geschmolzenes Butindiol gegeben. Nach weiterer Zugabe von 1 ccm Eisessig und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure (0,15 g) konnte ein rascher Temperaturanstieg der Lösung festgestellt werden. Unter Rühren und Kühlen wurde letztere 3 Std. auf 30-35° gehalten. Nach Zugabe von Soda und Natriumsulfat wurde die Lösung von den festen Anteilen wie Quecksilber etc. durch einen Cellitfilter abgenutscht und das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Die nachfolgende Destillation des Rückstandes im Prasselkolben ergab bei  $Kp_{11}$  46° das farblose Methylolvinylketon mit einer Ausbeute von 18 g oder 60% d. Th.

Zur Verhinderung einer Polymerisation wurde die Destillationsvorlage in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt. Zur längeren Lagerung musste das inhibitorfreie Methylolvinylketon auf -40° abgekühlt werden. Das monomere Produkt konnte auch durch Zugabe von Hydrochinon stabilisiert werden.

### Darstellung von $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

25 g einer 30%igen Formalinlösung wurden mit Natronlauge auf pH 8 eingestellt, und der Lösung unter Rühren 12 g frisch destilliertes Methylvinylketon zugetropft. Nach Zugabe von wenig Hydrochinon wurde das Reaktionsgemisch während 4 Std. auf 40-45° gehalten. Die Destillation erfolgte nach weiterer Zugabe von wenig Dibutylphthalat als Inhibitor. Bei  $Kp_9$  70° konnte eine Fraktion einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden. Die Ausbeute betrug 7,3 g oder 45% d. Th. an  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon.

Die Aufnahme der Polymerisationskurven (Umsatzkurven) für die Lösungspolymerisation von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon

---

Zur Aufnahme der Polymerisationskurven wurden 5%ige alkoholische oder wässrige Monomerenlösungen mit oder ohne Katalysator vorgelegt. Die Poly-

merisation erfolgte bei  $80^{\circ}$ . Zur Bestimmung des Umsatzes wurden der Lösung jede Stunde 10 ccm entnommen und am Vakuum das Lösungsmittel samt den noch vorhandenen Monomeren abdestilliert. Bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel mussten die Proben der heissen Lösung entnommen werden, da die Polymerisate beim Erkalten ausfielen.  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon und Methylolvinylketon verflüchtigen sich leicht mit Wasser. Deshalb wurden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die harzigen Rückstände noch weitere dreimal in Wasser aufgenommen und eingedampft. So konnten fast monomerfreie Polymerisate erhalten werden. Die Trocknung derselben erfolgte während 6 Std. am Hochvakuum bei  $80^{\circ}$ , worauf der Rückstand gewogen wurde.

Die Monomerenabnahme in der Lösung während der Polymerisation wurde auch durch Bromanlagerung an die Doppelbindungen titrimetrisch bestimmt. Dazu wurden den wässerigen Lösungen jede Stunde 25 ccm entnommen und abgekühlt. Zur vollständigen Anlagerung an die Doppelbindung musste die Probe nicht wie in der im theoretischen Teil angegebenen Vorschrift 5 Min. auf Eis, sondern 40 Min. bei Zimmertemperatur der Bromlösung ausgesetzt werden. Eventuelle Fehler, die sich durch die lange Bromeinwirkung bei Zimmertemperatur hätten ergeben können, spielten hier keine Rolle, da es sich nur um Vergleichsmessungen unter stets gleichen Bedingungen handelte.

#### Die Kondensation von Polymethylolvinylketon unter Einwirkung verschiedener Katalysatoren

---

Methylolvinylketon wurde mit 2 % Benzoylperoxyd unter Stickstoff bei  $80^{\circ}$  polymerisiert. Der Kondensationskatalysator wurde infolge hemmenden Einflusses auf die Polymerisation erst nach diesem Prozess zugegeben. Zur homogenen Beimengung wurde das harte Polymerisat über Nacht in Wasser gequollen, dann unter Erwärmen gelöst. Als Katalysatoren wurden 1 % Soda, Aetznatron, Oxalsäure oder Ammoniumchlorid zugegeben. Die Kondensation erfolgte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels während 10 Min. auf  $140^{\circ}$ .

Bedingung für das Erhalten vergleichbarer Werte für die Wasseraufnahme des Harzes war, dass sämtliche Proben die gleichen Abmessungen besaßen. Die Auskondensation erfolgte deshalb stets in Reagenzgläsern gleicher Grösse. Die Harzproben wurden darauf weitere 24 Std. bei  $80^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtszunahme nach 24-stündiger Lagerung in Wasser von  $25^{\circ}$  ergab die Wasseraufnahme des Harzes.

Aufnahme der Polymerisationskurven für die Mischpolymerisation von Methylolvinylketon mit Styrol

---

Sämtliche Versuche zur Mischpolymerisation von  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon und Methylolvinylketon mit Styrol, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester und Acrylnitril wurden nach der gleichen Methode durchgeführt. Deshalb sei hier nur beschrieben wie der Polymerisatgehalt von Methylolvinylketon - Styrol im Lösungsmittel bestimmt wurde.

Die 5%ige Monomerenlösung wurde mit der notwendigen Menge Wasserstoffsperoxyd oder Benzoylperoxyd auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Jede Stunde wurden der Lösung 10 ccm entnommen. Die Isolierung des Polymerisates erfolgte nach gleicher Art wie bei den Methylolvinylketon-Versuchen, ausser dass die Rückstände in alkoholisch bis alkoholisch-wässrigen Lösungen (bei Acrylnitril in Dimethylformamid) aufgenommen wurden. Nach mehrmaligem Wiederlösen und Abdampfen am Vakuum wurde 6 Std. unter Hochvakuum bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

Die Bestimmung der Monomer-Reaktionsfähigkeitsverhältnisse  $r_1$  und  $r_2$  von Styrol und Methylolvinylketon

---

Zur Berechnung von  $r_1$  und  $r_2$  mussten zu mindestens zwei m-Werten (Molverhältnis Styrol : Methylolvinylketon im Monomeren) analytisch die p-Werte (Molverhältnis Styrol : Methylolvinylketon im Polymerisat) bestimmt werden. Vorgelegt wurden 5%ige Monomerenlösungen. Es wurde nur bis zu einem Umsatz von 10 % anpolymerisiert. Die Polymerisation unter Stickstoff wie die Aufarbeitung der Polymerisate erfolgte analog den Versuchen zur Bestimmung der Polymerisationskurven. Getrocknet wurden hingegen die Proben 24 Std. unter Hochvakuum bei  $80^{\circ}$ .

Dabei wurden für die Monomerenmischungs-Verhältnisse m zur Zeit  $t_0$  die folgenden Molverhältnisse p im Polymerisat analytisch bestimmt:

m	Sauerstoffbest. im Polymerisat		p
	Versuch I	Versuch II	
	%	%	
<u>1</u>	( 18,50 18,21	( 18,11 18,20	<u>0,86</u>
<u>3</u>	( 14,65 14,43		<u>1,28</u>

Daraus ergaben sich folgende Parameter:

für Styrol  $r_1 = 0,14$  und dessen Pol. partner Methylolvinyl-  
keton  $r_2 = 0,33$

Die alkalische Einpolymerisation von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon in Regeneratzellulose-Gewebe

**Methode a:**

Die Polymerisation von Methylolvinylketon und  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon erfolgte in 1%igen Natriumhydroxydlösungen von je 100 ccm wässriger Lösung mit den darin eingelegten Gewebeabschnitten (20x20 cm). Die Konzentration betrug bis zu 40 % an Monomeren. Nach 1 Std. schon ergaben sich Einlagerungsmengen von bis 20 %. Nach der Polymerisation wurden die Gewebe auf ihr doppeltes Trockengewicht abgepresst und zwecks Kondensation der eingelagerten Polymerisate nach dem Trocknen 10 Min. von 110<sup>0</sup> steigend auf 140<sup>0</sup> erhitzt.

**Methode b:**

Die Gewebe (20x20 cm) wurden in wässrigen Lösungen, welche bis zu 40% Methylolvinylketon oder  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon und 1 % Aetznatron enthielten kurz imprägniert. Nach dem Abpressen auf ihr doppeltes Trockengewicht wurden die Proben sofort zwecks Polymerisation und Kondensation 10 Min. von 110<sup>0</sup> steigend auf 140<sup>0</sup> erhitzt. Es ergaben sich Einlagerungsmengen von etwa 2-3 %. Durch Vortrocknung der Gewebe bei Zimmertemperatur ergab sich eine Einlagerung von max. 5 %. Zur sauren Kondensation wurden die Gewebe kurz in eine 0,3%ige wässrige Ammoniumchlorid-Lösung getaucht.

Die Gewichtszunahme wurde nach einmaligem Waschen (1/2 Std. in kochender Lösung von 0,5 % Soda und 0,5 % Seife) bestimmt. Nach gutem Spülen der Proben wurden diese bis zur Gewichtskonstanz (ungefähr 6 Std. bei 110<sup>0</sup>) getrocknet.

Die peroxydische Einpolymerisation von Methylolvinylketon und Methylolvinylketon-Styrol mit nachträglich saurer Kondensation

Vorerst wurden die Gewebe durch zweimal halbstündige Behandlung mit

kochender Seifenlösung entschlichtet. Auch wurden sie vor der Imprägnierung mit den Monomerenlösungen 2 Std. in Wasser vorgequollen.

**Einpolymerisation und Kondensation von Methylolvinylketon zur Ermittlung der Abhängigkeit von Knitterwinkel, Quellung und Berstdruck von der Einlagerungsmenge.**

Die Gewebe (20x20 cm) befanden sich während der 2-stündigen Polymerisation auf 80° je in 100 ccm einer wässrigen 2-10%igen Methylolvinylketonlösung. Polymerisationskatalysator: 1 % Wasserstoffsuperoxyd (auf Monomerenmenge bezogen). Nach dem Abpressen des Lösungsmittels auf das zweifache Trockengewicht des Gewebes, wurde dieses kurz mit einer 0,3%igen Ammoniumchloridlösung behandelt. Die Kondensation erfolgte während 10 Min. steigend von 110°-140°. Die Bestimmung der Gewichtszunahme erfolgte auf gleiche Art wie bei der alkalischen Einpolymerisation.

**Einpolymerisation und Kondensation von Styrol-Methylolvinylketon-Gemischen zur Ermittlung der Abhängigkeit von Knitterwinkel etc. von der Einlagerungsmenge.**

Ausser Alkohol als Lösungsmittel anstelle von Wasser, einer Polymerisationskatalysatormenge von 5 % und einer variablen Polymerisationsdauer von 1/2 - 2 Std. waren sämtliche Bedingungen gleich wie bei der Einpolymerisation von Methylolvinylketon.

**Einpolymerisation und Kondensation einer Styrol-Methylolvinylketon-Mischung im Trockenschrank (Blockpolymerisation) zur Ermittlung der Abhängigkeit von Knitterwinkel etc. von der Einlagerungsmenge.**

Die Stoffabschnitte wurden 2 Std. in Wasser vorgequollen und letzteres durch zweimal halbstündige Acetonbehandlung aus den Fasern verdrängt. Darauf folgte eine 10-minütige Imprägnierung in einer 10-40%igen Monomerenlösung vom Mischungsverhältnis Styrol : Methylolvinylketon von 3:1 Molen in Aceton. Polymerisationskatalysator: 5 % Benzoylperoxyd (auf Monomerenmenge berechnet). Nach dem Abpressen der Gewebe vom überschüssigen Lösungsmittel auf ungefähr das zweifache Trockengewicht erfolgte die Polymerisation der eingelagerten Monomeren im Trockenschrank bei 60° während 1/2 Std.

Die Weiterbehandlung der Gewebe erfolgte gleich wie bei den vorhergehenden Versuchen.

#### Die Bestimmung der Waschfestigkeit der Einlagerungen

Zur Untersuchung der Waschfestigkeit wurden die Gewebe 1/2 Std. in kochende alkalische Seifenlösung gegeben. Letztere enthielt 0,5 % Seife und 0,5 % Soda.

Dieser Prozess wurde fünfmal wiederholt, wobei nach jeder Waschung und Trocknung die Gewichtsabnahme des Gewebes bestimmt wurde.

Zur Berücksichtigung von Faserverlusten der Gewebe während den Waschungen wurde eine unbehandelte Probe als Blindversuch mitgewaschen.

#### Umsetzung von Regeneratzellulose mit den Pyridiniumsalzen von Bischlormethyl-m- und -p-Xylol

Die Darstellung des Pyridiniumchlorides erfolgte durch zweistündiges Erwärmen von 5 g Bischlormethyl-m- oder -p-Xylol mit 10 g Pyridin auf 60°. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich ein weisses, wasserlösliches Produkt aus, welches nach dem Abnutschen mit Aceton gewaschen und am Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Von den angefallenen Produkten wurden 10%ige wässrige Lösungen hergestellt, die Gewebe darin behandelt und auf ihr etwa zweifaches Trockengewicht abgepresst. Nach der Trocknung der Stoffabschnitte wurden dieselben 10 Min. auf 130° erhitzt.

Zur Erhöhung des Vernetzungsgrades wurde die Reaktionstemperatur zwischen 80° und 150°, die Reaktionszeit zwischen 5 und 20 Min. und die Konzentration der Pyridiniumsalzlösung zwischen 5 und 30 % variiert. Eine stärkere Vernetzung, d. h. eine Löslichkeit von unter 85 % in Cuoxam, wurde unter den angegebenen Bedingungen nie erreicht.

#### Umsetzung von Bischlormethyl-m-Xylol mit Cyclohexanol-Natrium

20 g Bischlormethyl-m-Xylol wurden mit 27 g Cyclohexanol-Natrium 6 Std. auf 100° erhitzt. Die Rührung erfolgte mittels eines Vibromischers. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bildeten sich eine flüssige und eine feste Phase. Nach dem Abfiltrieren vom festen Anteil, welcher aus Ausgangsprodukten bestand, wurde das Filtrat in Aether aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand einer Destillation unterworfen. Neben Cyclohexanol konnten 2,1 g einer höherviscosen, farblosen Flüssigkeit bei  $K_p$  0,05 130-135° destilliert werden. Im Kolben blieb ein harziger Rückstand. Nach der Analyse handelt es sich beim Destillat um das Monosubstitutionsprodukt des Bischlormethyl-m-Xylols.

3,880 mg Substanz gaben 10,350 mg CO<sub>2</sub> und 3,030 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> OCl	Ber.	C 72,02 %	H 8,69 %
	Gef.	C 72,80 %	H 8,73 %

Die gleiche Reaktion wurde auch bei 120° durchgeführt, wobei die Temperatureinwirkung nur 1/2 Std. dauerte. An monosubstituiertem Produkt konnten 0,6 g isoliert werden.

#### Umsetzung von Bischlormethyl-m-Xylol mit stearinsauerm Natrium

3,5 g Bischlormethyl-m-Xylol wurden mit 6,12 g stearinsauerm Natrium während 6 Std. auf 100° erhitzt. Die Rührung des heterogenen Gemisches erfolgte mittels eines Vibromischers. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann in Aether aufgenommen (nur teilweise löslich), mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat entwässert. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde das vorliegende Produkt aus Aceton umkristallisiert. Es fielen 5,8 g einer bei 58-59° schmelzenden Verbindung an. Kp<sub>0,1</sub> 180-185°. Die Analyse entsprach dem Diester.

4,064 mg Substanz gaben 11,725 mg CO<sub>2</sub> und 4,278 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>46</sub> H <sub>82</sub> O <sub>4</sub>	Ber.	C 79,02 %	H 11,82 %
	Gef.	C 78,82 %	H 11,79 %

Die gleiche Reaktion wurde auch bei 20-minütiger Temperatureinwirkung von 140° durchgeführt, wobei ebenfalls der Diester mit 6,2 g Ausbeute isoliert werden konnte.

#### Umsetzung von Bischlormethyl-m-Xylol mit Cyclohexanol unter Einwirkung von Natriumhydroxyd, Soda oder Natriumbicarbonat

20 g Bischlormethyl-m-Xylol wurden mit 20 g Cyclohexanol und 20 g konz. Natronlauge 6 Std. mit einem Vibromischer auf 100° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann in Aether aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat entwässert. Nach dem Abdampfen des Aethers ergaben sich bei der Hochvakuumdestillation Kp<sub>0,05</sub> 130-135° C 6,6 g einer höherviscosen Flüssigkeit, dem aus Bischlormethyl-m-Xylol und Cyclohexanol gebildeten Monoaether.

Bei Zugabe eines dreifachen Ueberschusses an Cyclohexanol bildete sich hingegen der Diaether mit 16,8 g Ausbeute.

Die Versuche mit Soda und Natriumbicarbonat wurden mit einem Ueberschuss an Cyclohexanol unter den gleichen Bedingungen wie mit Natronlauge durchgeführt. Es wurden bedeutend höhere Mengen an Dicyclohexyläther des Bischlormethyl-m-Xylols erhalten.

15 g Bischlormethyl-m-Xylol wurden mit 48 g Cyclohexanol und 20 g Soda in 20 ccm Wasser gegeben. Unter Rühren mit einem Vibromischer wurde obiger Ansatz 6 Std. auf 100° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet und ersterer abgedampft. Durch Hochvakuumdestillation  $Kp_{0,05}$  175-185° C ergaben sich 11,5 g einer bei 48° C schmelzenden Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton wies die Verbindung einen Smp. von 57° C auf. Nach der Analyse handelt es sich um den Dicyclohexyläther des Bischlormethyl-m-Xylols.

3,878 mg Substanz ergaben 11,376 mg CO<sub>2</sub> und 3,618 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	C 79,95 %	H 10,37 %
	Gef.	C 80,05 %	H 10,44 %

---

Umsetzung von Bischlormethyl-m-Xylol mit Zellulose unter Einwirkung von  
Natronlauge

---

2 g Baumwoll-Watte wurden mit 10 g Natronlauge 50 %ig und 5 g Bischlormethyl-m-Xylol unter Stickstoff in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Letzteres wurde während 6 Std. einer Temperatur von 130° C ausgesetzt.

Nach der Umsetzung wurde die Watte mit Wasser neutral gewaschen und mit Aether geschüttelt.

Die angefallenen gelben Fasern waren in Cuoxam absolut unlöslich.

---

Umsetzung des Pyridiniumsalzes von Phosphornitrilchlorid mit Regeneratzellulose

---

Regeneratzellulose-Gewebe (20x20 cm) wurden 2 Std. in Wasser vorgequollen, dann 1 Std. in Pyridin gelegt, abgepresst und 6 Std. in je 100 ccm 10%igen Pyridinlösungen des Phosphornitrilchlorids ( (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> oder (PNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ) auf Siedetemperatur erhitzt.

Nach dem Abpressen des Lösungsmittels wurden die bräunlich verfärbten Proben in kochender alkalischer Seifenlösung wie bei den vorhergehenden Ver-

suchen gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur genaueren Feststellung der geringen Gewichtszunahmen von ungefähr 2 % mussten parallel unter den gleichen Bedingungen Blindversuche durchgeführt werden. Dadurch konnte der Verlust an Fasermaterial infolge den durchgeführten Prozessen bei der Ermittlung der Gewichtszunahme des Gewebes berücksichtigt werden.

#### Umsetzung von Phosphornitrilchlorid mit Zellulose unter Einwirkung von Natronlauge

2 g Baumwoll-Watte wurden mit 10 g Natronlauge 50 %ig und 5 g Phosphornitrilchlorid ( $(\text{PNCl}_2)_3$  oder  $(\text{PNCl}_2)_4$ ) unter Stickstoff in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Letzteres wurde während 6 Std. einer Temperatur von  $130^\circ \text{C}$  ausgesetzt.

Nach der Umsetzung wurde die Watte mit Wasser neutral gewaschen und mehrere Male mit Aceton ausgewaschen.

Die nun bräunlich verfärbten Fasern waren in Cuoxam völlig unlöslich.

#### Umsetzung des Pyridiniumsalzes von Cyanurchlorid mit Regeneratzellulose

Ein Regeneratzellulose-Gewebe wurde 2 Std. in Wasser vorgequollen, dann 1 Std. in Pyridin gelegt. Der pyridin-includierte Stoffabschnitt von 20x20 cm wurde 6 Std. in 100 ccm einer siedenden 10 %igen Pyridinlösung des Cyanurchlorides behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Gewebes wurde das mit der Zellulose umgesetzte Cyanurchlorid nicht durch Gewichtszunahme, sondern durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt. Dazu wurde eine genau bestimmte Menge von ungefähr 3 g Regeneratzellulose-Gewebe in einen Kjeldahlkolben gegeben und die Zersetzung derselben nach bekannter Methode<sup>1)</sup> durchgeführt. Statt der vorgeschriebenen Mischung von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure wurde nur konz. reine Schwefelsäure vorgelegt. Die Destillation des in Freiheit gesetzten Ammoniaks erfolgte in eine Vorlage mit n/10 Schwefelsäure. Die Rücktitration der überschüssigen Schwefelsäure wurde mit n/50 Natronlauge durchgeführt.

1) Treadwell, Analytische Chemie 2, 54 (1943).

### Umsetzung von Cyanurchlorid mit Regeneratzellulose unter Einwirkung von Soda

Regeneratzellulose-Gewebe wurden 2 Std. in Wasser vorgequollen, dann 1 Std. in Aceton und 1 Std. in 3-10%igen Acetonlösungen des Cyanurchlorides gegeben. Nach dem Abpressen des überschüssigen Lösungsmittels wurden die Proben kurz mit einer 10%igen Sodalösung behandelt, wieder abgepresst und 15 Min. auf 110° C erhitzt. Die Gewebe wurden vor der Prüfung wie bei den vorhergehenden Versuchen gewaschen.

### Umsetzung von p-Toluolsulfoisocyanat mit Regeneratzellulose in Form von Geweben

Die Viscose-Fibranne-Gewebe wurden vor der Umsetzung dreimal mit Soda-Seifenlösungen gewaschen.

Die umzusetzenden Proben wurden darauf nacheinander 12 Std. in Wasser, 2x6 und 1x12 Std. in mit Aetznatron getrocknetem und destilliertem Pyridin, 2x6 und 1x12 Std. in über Natrium getrocknetem Aether und 2x6 und 1x12 Std. in über Natrium getrocknetem Benzol gequollen. Die Gewebe wurden dann 12 Std. in die verschiedenen Isocyanatlösungen gegeben, auf ungefähr das dreifache Gewicht abgepresst und in zugeschmolzenen Röhrchen der Heissbehandlung ausgesetzt. Die Reinigung der Proben erfolgte nachher durch nacheinanderfolgendes, je viermal 15 Min. dauerndes Ausschütteln im Scheidetrichter mit Benzol, Aceton, Aether und Wasser auf der Schüttelmaschine.

Getrocknet wurden die Gewebe bis zur Gewichtskonstanz 6 Std. auf 100° C.

## Zusammenfassung

1. Es wurden Modellversuche zur Polymerisation von Methylolvinylketon,  $\alpha$ -Methylol-Vinylmethylketon allein oder in Kombination mit Styrol durchgeführt. Ferner wurde Methylolvinylketon allein oder zusammen mit Styrol vor allem unter Einwirkung von Peroxydkatalysatoren in Regeneratzellulose-Gewebe (Fibranne-Gewebe) einpolymerisiert. Nach durchgeführter Kondensation der eingelagerten Polymerisate wurde deren Einfluss auf die Quell- und Knittereigenschaft der Gewebe untersucht.

Besonders bei Behandlung mit Methylolvinylketon - Styrol - Mischungen wurden recht gute Quell- und Knitterfesteffekte erzielt, wobei der Berstdruck der behandelten Proben keine Erniedrigung gegenüber demjenigen des Rohgewebes erfuhr. Die Gewebe waren jedoch infolge der Eigenfärbung des eingelagerten Harzes stets braungelb verfärbt.
2. Es wurde versucht Bischlormethyl-m-Xylol, Phosphornitrilchlorid und Cyanurchlorid unter verschiedenen Bedingungen mit Regeneratzellulose zu kondensieren.

Eine bedeutende Vernetzung von Zellulose mit Bischlormethyl-m-Xylol oder Phosphornitrilchlorid trat erst unter Anwendung drastischer Bedingungen, wie sie zur Herstellung von Benzyl- oder Methyl-Zellulose üblich sind, ein. Cyanurchlorid liess sich hingegen in Uebereinstimmung mit älteren Veröffentlichungen leicht mit Regenerat-Zellulose umsetzen.

Es wurde der Einfluss einer Cyanurchloridbehandlung auf die Quell- und Knittereigenschaft von Regeneratzellulose-Geweben (Fibranne-Gewebe) untersucht.

Eine Verbesserung der Quell- und Knitterfestigkeit trat ein, jedoch nicht in dem Masse, wie bei den Versuchen zur Kunstharzeinlagerung. Die Erniedrigung der Cuoxamlöslichkeit des behandelten Gewebes war bedeutend. Der Berstdruck war gegenüber demjenigen des Rohgewebes leicht erhöht. Durch Einführung eines Fettalkohols in Kombination mit Cyanurchlorid konnte die Knitterfestigkeit etwas weiter gesteigert werden, wobei auch der Berstdruck noch eine leichte Erhöhung erfuhr.
3. p-Toluolsulfoisocyanat wurde mit Regeneratzellulose-Geweben umgesetzt. Ein höherer Umsetzungsgrad konnte jedoch nur bei Anwendung von Inclusionszellulose erreicht werden.

Unter dieser Voraussetzung war es möglich, auf bis 7 Glucoseeinheiten eine Isocyanatgruppe in die Gewebe einzuführen. Die Erhöhung der Knitter- und besonders auch der Quellfestigkeit war nicht unbedeutend.

## Lebenslauf

Am 21. Februar 1929 wurde ich in Baden (AG) geboren. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule in Wettingen (AG) bereitete ich mich in Zürich auf die eidgenössische Maturitätsprüfung, Typus C, vor, die ich im Herbst 1948 in Basel bestand. Gleich darauf begann ich meine Studien an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Im Frühling 1953 wurde mir das Diplom als Ingenieur-Chemiker erteilt. Nach einjähriger Industrietätigkeit begann ich im Frühling 1954 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff mit der Durchführung der vorliegenden Promotionsarbeit, die ich im November 1956 beendete.