

Reversible Vernetzung von Cellulose als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften*

Von H. REBLIN

Lonza AG, Basel

Summary

A modification of the method of STAUDINGER and EICHER was used for treating cotton fabrics with diketene. If the acetoacetylation of the cellulosic hydroxyl groups is stopped at a lower degree the structure and mechanical properties of the material remain unchanged. In a second step the acetoacetylated cotton was crosslinked by treating with different aliphatic diamines. The resulting "enamin-ketimid" bond may be hydrolysed again with dilute acids. Variations of cross-linking are possible by using material with different content of acetoacetyl groups and diamines of different chain length. The properties of the cotton fabrics have been measured before and after cross-linking (wrinkle recovery, tensile strength, saponification). The tensile strength of the treated fabrics is drastically lowered. After opening of the cross-links by hydrolysis the mechanical properties are recovered. The decrease of tensile strength therefore only depends on the cross-linking.

I. Einleitung

Vernetzungen von Cellulose spielen auch in der Technik eine Rolle, weil durch eine derartige Modifikation die Knitteranfälligkeit von Baumwolle, besonders in nassem Zustand, herabgesetzt werden kann. Es gibt daher über dieses Gebiet eine sehr große Anzahl von Veröffentlichungen, von denen im folgenden nur wenige zitiert werden können, z. B.¹⁻⁴.

Eine Vernetzung erfolgt durch verschiedenste Substanzen, wie Aldehyde, Dimethylolverbindungen, Di-epoxyde, Diisocyanate, Dimethylenverbindungen, Di-halogenverbindungen, Diaminbasen, z. B.¹⁻¹⁷.

Als Folge der Vernetzung, die wohl zuerst als Formalisierung von Baumwollgewebe mit Hilfe von sauren Katalysatoren durchgeführt wurde, beobachtet man auch bei Verwendung anderer Substanzen ein Absinken der Reißfestigkeit des Stoffes, z. B.¹⁸⁻²². Als Ursache dafür wurde früher eine chemische Schädigung der Faser diskutiert. Heute macht man eher physikalische Änderungen der Faserfeinstruktur für diese Erscheinung verantwortlich.

* Vorgetragen beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

¹ H. KRÄSSIG, *Chimia* 22 (1968) 234.

² W. A. MÜLLER und R. SWIDLER, *Textile Res. J.* 34 (1964) 656.

³ G. H. NIKONOWICH, S. A. LEONTYEVA und KH. V. USMANOV, *J. Polymer Sci. (Part C)* 16 (1967) 877.

⁴ G. C. TESORO, *J. Appl. Polymer Sci.* 5 (1961) 721.

⁵ TH. ABEND, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1391.

⁶ R. R. BENERITO, R. J. BERNI, D. B. MCKELVEY und B. G. BURGIS, *J. Polymer Sci. (Part A)* 1 (1963) 3407.

⁷ S. J. O'BRIEN und W. J. VAN LOO, *Textile Res. J.* 31 (1961) 340.

⁸ *Ind. Eng. Chem.* 57 (1965) 13.

⁹ D. D. GAGLIARI und F. B. SHIPPEE, *Textile Res. J.* 31 (1961) 316.

¹⁰ J. D. GUTHRIE, *Textile Res. J.* 29 (1959) 834.

¹¹ J. B. MCKELVEY, R. R. BENERITO, B. G. WEBRE und R. J. BERNI, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 209.

¹² J. B. MCKELVEY, R. R. BENERITO, R. J. BERNI und B. G. BURGIS, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 1371.

¹³ C. M. MORAN, S. L. VAIL und J. D. REID, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development* 2 (1963) 179.

¹⁴ W. P. MUNRO, *Amer. Dyestuff Rep.* 51 (1962) 30.

¹⁵ H. SOMMER und F. LINKE, *Textil-Rdsch.* 16 (1961) 622.

¹⁶ H. M. ULRICH, *Prakt. Chem.* 14 (1963) 253.

¹⁷ F. C. WOOD, *Textil-Rdsch.* 16 (1961) 726.

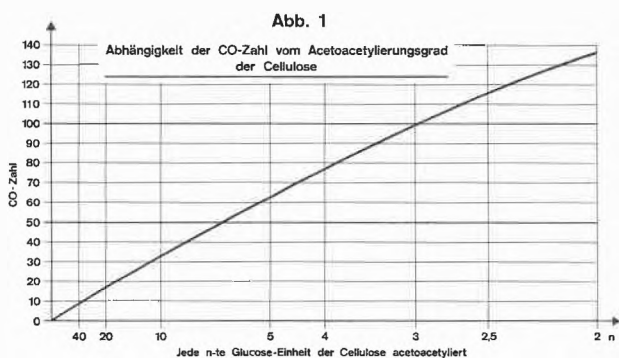
¹⁸ R. ALLSCHER, *Melliand Textilber.* 43 (1962) 274.

¹⁹ H. DOLMETSCH, *Melliand Textilber.* 45 (1964) 542.

²⁰ K. MATSCHAT, *Textil-Rdsch.* 16 (1961) 580.

²¹ W. RÜTTIGER, W. RÜMENS und A. FEINAUER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 296.

²² F. H. STEIGER, S. Y. WANG und M. D. HURWITZ, *Textile Res. J.* 31 (1961) 327.



angegeben. Damit werden analog zur Hydroxylzahl die mg KOH bezeichnet, die zur Neutralisation der bei der Oxymerung von 1 g acetoacetylierter Cellulose freierwerdender Salzsäure nötig sind. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen COZ und Acetoacetylierungsgrad.

Nach erfolgter Umsetzung mit Aminen sinkt die COZ acetoacetylierten Materials erwartungsgemäß wieder. Sie steigt nach der Spaltung mit Säure erneut.

2. Färbung

Den Textilchemikern sind Methoden bekannt, um mit Farbstoffmischungen chemisch verschiedenartig zusammengesetzte Fasern unterschiedlich anzufärben.

Diese Arbeitsweise erwies sich in unserem Fall als sehr leistungsfähig.

Behandelt man mit einer wäßrigen Lösung eines Rot-, eines Blau- und eines Gelbstoffes das zu untersuchende Baumwollgewebe, so hängt die resultierende Farbe des Stoffes von seinem Acetoacetylierungsgrad ab.

Unbehandelte Popeline wird z. B. blau, mit zunehmendem Acetoacetylierungsgrad ändert sich die Farbe von Violett über Rötlich bis zu gelben Tönen. Nach der Vernetzung mit Diaminen entstehen rotbraune Nuancen, der Farbton wird hier von der Art des Diamins und der Stärke der Vernetzung nur wenig beeinflusst.

Nach der Eichung mit einer Absolutmethode wie der beschriebenen Bestimmung der CO-Zahl läßt sich besonders bei tieferen Umsetzungsgraden colorimetrisch auf diese Art auch der Acetoacetylierungsgrad bestimmen.

Außerdem sind stattgefundenen Verseifungen usw. leicht nachweisbar.

Dieser Farbttest war auch zum Nachweis der Einheitlichkeit der Acetoacetylierung sehr geeignet. Bei einer früheren Art der Versuchsführung, bei der die Popeline zur Acetoacetylierung auf eine Spule von rostfreien Stahlstäben aufgewickelt wurde, schwankten zunächst unerklärlicherweise sehr stark die mechanischen Eigenschaften des gleichen Materials nach der anschließenden Vernetzung. Bei der Färbung der acetoacetylierten Baumwolle vor der Vernetzung entstanden auf rotem bzw. gelblichem Grund blaue Streifen, die zeigten, daß an den Stellen, an denen der Stoff auf den Metallstäben auflag, keine Acetoacetylierung stattgefunden hatte.

Tabelle 1. Stickstoffbestimmung an acetoacetylierter Cellulose nach der Reaktion mit verschiedenen Diaminen

Acetoacetylierte Cellulose	Umgesetzt mit	1,2-Diaminoäthan			1,4-Diaminobutan			1,6-Diaminohexan					
		coz	N-Gehalt % nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	gefunden	coz	N-Gehalt % nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	gefunden	coz	N-Gehalt % nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	gefunden
D 98	36	1	0,88	1,73	1,1	0	0,87	1,70	1,0	1	0,86	1,67	1,0
D 106	78	7	1,68	3,23	1,8	5	1,70	3,21	1,7	5	1,66	3,11	1,8
D 58	131	53	1,82	3,38	2,1	16	2,62	4,77	2,8	12	2,62	4,68	2,7

Tabelle 2. Abhängigkeit der Eigenschaften von Baumwollpopeline von der Art der Modifizierung an zwei Beispielen

Reaktions-Nr.	Behandlung der Popeline	Versuch Nr. D 64				Versuch Nr. D 56			
		coz	Reißfestigkeit (relativ)	Trockenknitter (relativ)	Naßknitter (relativ)	coz	Reißfestigkeit (relativ)	Trockenknitter (relativ)	Naßknitter (relativ)
/0	Unbehandelt	0	100	100	100	0	100	100	100
/1	Acetoacetyliert	68	108	110	110	131	115	140	105
	Vernetzt mit:								
/12	1,2-Diaminoäthan	4	48	150	150	0	46	260	160
/12 E	+ 5prozentige Essigsäure	48	88	95	110	131	96	150	100
/14	1,4-Diaminobutan	3	62	150	160	39	53	260	180
/14 E	+ 5prozentige Essigsäure	58	92	110	90	105	90	170	120
/16	1,6-Diaminohexan	3	53	150	170	27	52	260	180
/16 E	+ 5prozentige Essigsäure	64	102	100	105	127	105	130	110

3. Nachweis der Vernetzung durch Stickstoffbestimmung

Für die Umsetzung der in die Cellulose durch Acetoacetylierung eingeführten Carbonylgruppen mit Diaminen bestehen verschiedene Möglichkeiten.

Das Diamin reagiert nur mit einer Aminogruppe, die zweite bleibt frei.

Die beiden Aminogruppen eines Diamins reagieren mit Carbonylgruppen im gleichen Cellulosemolekül.

Es erfolgt eine Vernetzung durch Reaktion des Diamins mit zwei verschiedenen Cellulosemolekülen.

Durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der acetoacetylierten und dann mit Diaminen umgesetzten Cellulose läßt sich zeigen, daß im geprüften Bereich mit den eingesetzten Diaminen wahrscheinlich eine Vernetzung vorliegt (Tabelle 1). Bei der Berechnung des Stickstoffgehaltes wurde der erhaltene Umsetzungsgrad der Carbonylgruppen mit den Diaminen berücksichtigt, der, wie die CO_2 zeigen, nicht immer 100% betrug.

III. Auswertung der Versuchsergebnisse

Auf Grund einer größeren Anzahl von Versuchen ergab sich:

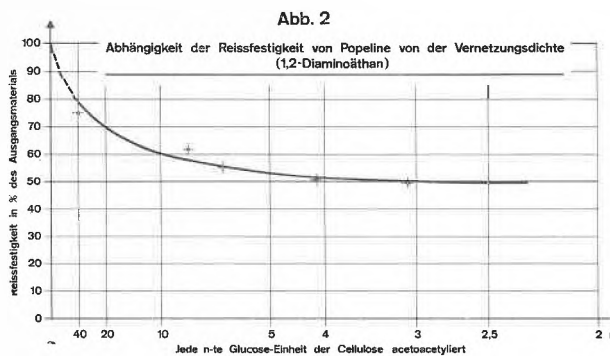
Das Aussehen der Popeline ändert sich nach der Behandlung mit Diketen bei niederen Umsätzen kaum. Erst bei CO_2 über etwa 120 (> jede 2,5te Glucoseeinheit acetoacetyliert) tritt eine geringfügige Versteifung und leichte Gelbfärbung des Gewebes auf. Mit weiter zunehmenden Umsetzungsgraden beginnen unter starker Schrumpfung des Stoffes die einzelnen Fasern zu verkleben.

Die Acetoacetylgruppe ist durch Kochen mit 1prozentiger Sodalösung leicht verseifbar, aber wesentlich beständiger gegen 5prozentige wäßrige Essigsäure.

Die Reißfestigkeit des durch Behandlung mit Diketen modifizierten Stoffes zeigt die Tendenz, gegenüber der reinen Baumwolle geringfügig zuzunehmen, wogegen Naß- und Trockenknitterwinkel als Maß für die Knitteranfälligkeit sich durch die Veresterung nur wenig ändern (Beispiele: Tabelle 2).

Nach der Reaktion der acetoacetylierten Popeline mit Diaminen erfolgt mit steigender Vernetzung eine Versteifung, Gelbfärbung und Schrumpfung des Gewebes.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen ist im Vergleich zum unvernetzten, acetoacetylierten Stoff keine Verseifung beim Kochen mit verdünnter Sodalösung mehr zu beobachten. Dagegen tritt relativ leicht die bereits beschriebene Spaltung der Vernetzung mit verdünnter Essigsäure auf.



Die Reißfestigkeit der Popeline ist unabhängig von der Kettenlänge des verwendeten Diamins bei der Vernetzung etwa jeder 40. Glucoseeinheit bereits merklich abgesunken (Abb. 2). Mit zunehmender Vernetzung nähert sie sich asymptotisch einem Grenzwert von etwa 50% der Ausgangsfestigkeit. Dagegen läßt sich mit wachsender Vernetzung zuerst eine zunehmende Erhöhung des Naßknitterwinkels, bei Vernetzungen etwa jeder 3. Glucoseeinheit der Cellulose auch eine Erhöhung des Trockenknitterwinkels feststellen (Beispiele: Tabelle 2).

Nach der Spaltung der Vernetzung mit verdünnter Essigsäure stellen sich wieder die Eigenschaften des Gewebes vor der Vernetzung ein. Der Stoff wird weich, Naß- und Trockenknitterwinkel gehen zurück, die Reißfestigkeit zeigt die Tendenz, zuzunehmen, und erreicht in vielen Fällen den Ausgangswert vor der Vernetzung. Die Vernetzung ist also reversibel.

Aus den beschriebenen Befunden lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Wie bereits durch andere Autoren gezeigt wurde, führt die Einführung von Substituenten, hier der relativ sperrigen Acetessigestergruppe, in das Cellulosemolekül zu keinen wesentlichen Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Gewebes.

Durch die durchgeführte reversible Vernetzung der Cellulose wird einwandfrei gezeigt, daß das Absinken der Reißfestigkeit der Fasern bei gleichzeitig wachsenden Knitterwinkeln wenigstens bei der untersuchten Modifizierung eine reine Folge der Vernetzung ist.

Mein Dank gilt Herrn dipl. Chem. E. STILLI, der zum größten Teil die Versuche durchführte, den Firmen Heberlein & Co., Wattwil, und Lonzona, Säkingen, für wertvolle Ratschläge sowie die Messung der textiltechnologischen Daten und der Geschäftsleitung der Lonza AG für die Genehmigung zur Veröffentlichung der Arbeit.