

## Beitrag zur Konstitutionsaufklärung vernetzter Cellulose\*

Von S. PATEL, S. RAMANATHAN, J. RIVLIN, T. SAMUELSON, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

### Kurzreferat<sup>1</sup>

Die Vernetzung von Cellulose in Baumwollgeweben spielt heute zur Herstellung pflegeleichter Textilien eine außerordentlich große Rolle. Da über die chemische Konstitution dieser Produkte relativ wenig bekannt ist, wurden Baumwollfasern nach verschiedenen technischen Verfahren (Form W, Form D, Form V usw.) mit Formaldehyd behandelt und die Reaktionsstellen an den Anhydroglucoseeinheiten durch anschließenden geeigneten Abbau bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die formalisierte Cellulose zunächst permethyliert, dann säurehydrolytisch abgebaut (wobei die Cellulose-Formaldehyd-Bindungen gespalten werden), die erhaltenen methylierten Glucosen zu den entsprechenden Sorbitderivaten reduziert, die freien Hydroxylgruppen durch geeignete Reagentien blockiert (Trimethylsilanchlorid, Essigsäureanhydrid, Trifluoressigsäureanhydrid) und die Verbindungen anschließend gaschromatographisch getrennt und quantitativ durch Vergleich mit Modellsubstanzen bestimmt.

Die folgende Tabelle 1 enthält einige Resultate. Sie zeigen, daß für verschiedene Applikationsbedingungen des Formaldehyds erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen der Cellulose bestehen. Außerdem ergibt sich, daß die Vernetzungsbrücken durchschnittlich mehr als eine Methylengruppe enthalten<sup>2</sup>.

Tabelle 1. Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte permethylierter Cellulose-Formale

Applikationsmethode	Form W				
	Form D	Form V	3,48	1,30	1,00
%CH <sub>2</sub> O	3,51	4,20	3,48	1,30	1,00
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,8	0,9	0,5	0,7	0,1
2,3,6-Trimethylsorbit	79,7	76,3	83,5	89,3	91,0
3,6-Dimethylsorbit	3,2	3,4	2,4	2,2	2,0
2,6-Dimethylsorbit	1,4	2,0	0,9	0,6	0,5
2,3-Dimethylsorbit	10,0	10,9	8,0	4,9	5,3
6-Monomethylsorbit	1,9	3,8	3,4	1,5	0,6
2-Monomethylsorbit	0,9	0,8	0,3	0,2	0,2
3-Monomethylsorbit	1,4	1,0	0,6	0,3	0,2
Sorbit	0,7	0,9	0,4	0,3	0,1

<sup>1</sup> Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz). Vollständige Fassung vgl. *Textilveredlung* 2 (1967) 712.

<sup>2</sup> Vgl. S. PATEL, J. RIVLIN, T. SAMUELSON, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Textile Res. J.*, erscheint April 1968.

Tableau 1. N-glycidylamides préparées et leurs propriétés (R =  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ )

Amides cycliques (matières premières)	Substances époxydées obtenues	Teneur en groupes époxydes équivalents/kg (équivalents/mole calc. 2,0)	Etat de la résine, viscosité (cp) Point de fusion	Solubilité dans l'eau à 20°C
Ethylénurée	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	8,4	900 cp	en toutes proportions
Propylénurée	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	5,2	résine très visqueuse	solution trouble
Acide parabanique	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	4,3	résine très visqueuse	en toutes proportions
Hydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	5,95	9000 cp	en toutes proportions
5-Méthylhydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	7,3	2500 cp	en toutes proportions
5,5-Diméthylhydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	8,3	produit pour 73°C	25%
5,5-Méthyléthylhydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	7,10	3500 cp	peu soluble
5-Propylhydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	7,50	3600 cp	< 1%
5,5-Pentaméthylène- hydantoïne	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	5,61	résine solide	< 1%
Méthylène-bis-5,5-diméthyl- hydantoïne	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{C} \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad   \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad    \quad \quad \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	5,25	produit pur 147°C	0,6%