

Ueber die Einwirkung von Konzentrierten Aethylendiaminlösungen auf Regeneratcellulosefasern

B. MAREK und E. LERCH, *Versuchsabteilung der Societe de La Viscose
Suisse, Emmenbrücke,*

EINLEITUNG

Hess und Trogus¹ beschrieben im Jahre 1931 die Effekte, welche konzentrierte Lösungen von Hydrazinhydrat, Aethylendiamin und anderen aliphatischen Diaminen bei der Einwirkung auf Cellulose I und Cellulose II (mercerisierte native Fasern) hervorrufen. Röntgenographisch wurden besondere Additionsverbindungen nachgewiesen, die beim Zersetzen mit Wasser die ursprüngliche Gitterstruktur der Cellulose hinterlassen. In den letzten Jahren haben Loeb, Segal und Creely²⁻⁵ umfangreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet unternommen und konnten im grossen und ganzen die Resultate von Hess und Trogus bestätigen. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl die Cellulose I als auch die aus ihr durch Mercerisieren entstandene Cellulose II sowie die Cellulose III komplexe Verbindungen mit Aethylendiamin wie auch mit anderen Diaminen bilden. Im Falle von Aethylendiamin (Aethylendiamin im weitern als AED bezeichnet) wird ein "Vernetzungskomplex" aus 1 Mol AED auf 2 Glukosereste postuliert. Der Komplex, dessen Entstehen schon bei Konzentrationen über 60% AED röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, ist bemerkenswert stabil. Durch Zersetzen mit Wasser wird bei Cellulose I und Cellulose II die Ausgangssymmetrie des Gitters erhalten. Cellulose III geht hingegen in Cellulose I über.

Ueber die Beziehungen der Cellulose II in Form von Regeneratcellulosefasern und AED sind in der Literatur nur spärliche Angaben, meist Hinweise auf unveröffentlichte Arbeiten, zu finden (siehe z.B. Howsmon⁶).

Gewisse Effekte, welche konzentrierte Lösungen von AED an Geweben aus Regeneratcellulosefasern ergeben und die unter Umständen für die Ausrüstung von Interesse sein könnten (siehe z.B. Belg.Pat. 587,811, Franz. Pat. 1,252,273, Span.Pat. 255,846), führten uns dazu, grundlegende Untersuchungen über das System AED-Regeneratcellulosefaser in Angriff zu nehmen.

AUSGANGSMATERIAL FÜR EIGENE VERSUCHE

Normale Viscoemantelfaser vom Titer 1.5 denier und 40 mm Schnittlänge sowie eine polynosische Faser (über Definition der polynosischen

Faser siehe Rayon und Zellwolle 9 439 (1959)) vom Titer 1.0 denier und 40 mm Schnittlänge wurden vorgängig der Versuche 8 Stunden mit Methylenchlorid/Aether 7/3 im Soxhlet extrahiert und bei 60°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Für einige Versuchsvarianten wurde zum Vergleich gereinigte aegyptische Baumwolle miteinbezogen. Die Rohfaser wurde zuerst 8 Stunden mit Methylenchlorid/Aether 7/3 extrahiert, dann 1 Stunde bei 95°C mit 2 g/lit NaOH und 1 g/lit Ultravon W gebeucht, heiss und kalt ausgewaschen und anschliessend mit 0.5 g/lit Natriumchlorit 15 Minuten bei 70°C und pH 4 gebleicht, chlorfrei ausgewaschen und bei 60°C getrocknet. In Tabelle I sind zur Charakterisierung der 3 Faserarten die Quellwerte (nach 20 Minuten Zentrifugieren mit 1000 g) und die DP angeführt.

TABELLE I
% Gewichtsquellung in Wasser und DP in Cuen der
Regeneratcellulosefaser und Baumwolle

| Faserart | DP (Cuen) | % Quell- ung in Wasser |
|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
| Normale Viscosefaser (Faser F) | 253 | 85 |
| Polynosische Faser (Faser Z) | 490 | 53 |
| aegyptische Baumwolle gereinigt | 1835 | 47 |

I. Die Quellung von Regeneratcellulosefasern in AED-Lösungen steigender Konzentration

Die Bestimmung der Gewichtsquellung nach der Schleudermethode geschah in folgender Weise: 4 Proben à 0.5 g des während 24 Stunden bei 65% RF und 20°C konditionierten Fasermaterials wurden 30 Minuten in 50 ml der AED-Lösung entsprechender Konzentration eingelegt und anschliessend in *verschlossenen Röhrchen* 20 Minuten mit 1000 g zentrifugiert. Nach dem Auswägen der Einzelproben wurden diese gründlich mit kaltem Wasser, 0.5% Essigsäure und wiederum mit Wasser ausgewaschen, 16 Stunden bei 105°C getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtsquellung wird in üblicher Weise als % bezogen auf das absolut trockene Ausgangsmaterial angegeben.

In Abb. 1 sind die Quellwerte der Faser F und der Faser Z in Abhängigkeit von der AED-Konzentration der Quelllösung für den Bereich 30–99% AED graphisch dargestellt. Man erkennt sogleich, dass die Quellung in Lösungen von AED für beide Faserarten in drei voneinander deutlich verschiedenen Phasen vor sich geht. Im Gebiet der Konzentrationen von 30 bis 50% AED (Phase I) nimmt die Quellung mit der Konzentration in beiden Fällen rasch zu. Bei der Faser F wird bei 50% AED das erste Maximum erreicht. Von da an nimmt die Quellung bis zu 62.5% AED deutlich ab, währenddem sie bei Faser Z bis zu 55% AED noch leicht ansteigt und dann bis zu 62.5% AED konstant bleibt (Phase II). Nach

dem Ueberschreiten der Grenzkonzentration von 62.5% AED (entsprechend AED + 2 H₂O) setzt die dritte Phase ein. Die Quellung steigt regelmässig an, bei Faser Z etwas schneller als bei Faser F, und bei 86% AED-Konzentration erreichen beide Faserarten den gleichen Wert, der sich dann bis zu 99% AED nur noch unwesentlich ändert. In dieser Phase, also nach dem Ueberschreiten des Dihydrat-Bereichs, setzt offenbar die Bildung des AED-Cellulose-Komplexes ein, dessen Ausbildung mit zunehmendem Gehalt an freiem AED immer vollständiger wird. Von 86% AED an ist die Ausbildung des Komplexes nahezu vollständig geworden, und die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Faserarten, wie man sie noch beim Uebergang der Phase I in Phase II beobachten konnte, verschwinden völlig. Die Ausbildung des ersten Maximums bei Faser F bei 50% AED-Konzentration fällt in das Gebiet, wo neben Dihydrat noch freies Wasser existenzfähig ist, und zwar entfällt in diesem besonderen Fall auf 1 Mol Dihydrat rund 1.4 Mol freies Wasser. Das Ausbleiben einer markanten Aenderung im Quellverhalten bei Faser Z kann durch die

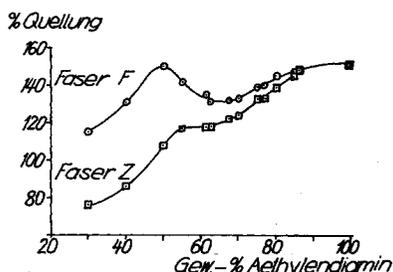


Abb. 1. % Gewichtsquellung der Regeneratcellulosefasern F und Z in konzentrierten AED-Lösungen in Abhängigkeit von der AED-Konzentration der Lösung.

Besonderheit der Struktur dieser hochorientierten und einen höheren Ordnungsgrad aufweisenden polynosischen Faser erklärt werden. Es wäre denkbar, dass bei Faser Z, bei welcher im Vergleich zu normaler Faser F kein Mantel und Kern existieren, die Quellung gleichmässiger zunimmt, währenddem bei der normalen Mantelfaser eine vollständigere Aufquellung gewisser Bereiche erst bei einem bestimmten Gehalt an freiem Wasser möglich ist. Ein weiteres Aufweiten der Struktur bei Konzentrationen über 62.5% AED ist dann durch beginnende Komplexbildung bedingt. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass auch gemäss Segal und Creely⁵ die Bildung von Cellulose-AED-Komplexen bei Konzentrationen über 60% AED einsetzt und mit zunehmender AED-Konzentration vollständiger wird.

Wenn man nun den diskutierten Verhältnissen Rechnung trägt, indem man die Quellung als Funktion des freien Wassers bzw. des "freien" AED, das sich im Gleichgewicht mit AED-Dihydrat in der Lösung befindet, aufträgt, erhält man Kurven, die in Abb. 2 wiedergegeben sind. Die einzelnen Phasen der Quellvorgänge, insbesondere das Abflachen der Kurve

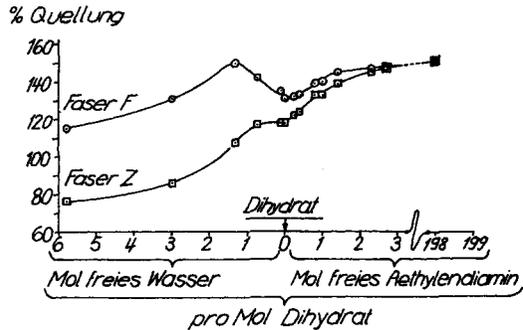


Abb. 2. % Gewichtsquellung der Regeneratcellulosefasern F und Z in konzentrierten AED-Lösungen, in Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Wasser bzw. freiem AED in Mol/Mol AED-Dihydrat in der Lösung.

im Uebergangsgebiet zum Dihydrat und Monohydrat, kommen hier besonders deutlich zum Ausdruck.

Es ist bekannt, dass hochgequollene Regeneratcellulosefasern nach dem Auswaschen des Quellmittels und Trocknen oft eine tiefgreifende Aenderung der Struktur erleiden. Aus diesem Grunde wurde an den mit AED-Lösungen verschiedener Konzentrationen behandelten Proben noch die Quellung in Wasser nach dem Auswaschen und Trocknen bestimmt. Die Resultate sind in Abb. 3 veranschaulicht. Man erkennt auch hier, dass die Konzentration der AED-Lösung auf den Zustand des Gels nach dem Auswaschen des AED und Trocknen einen deutlichen Einfluss ausübt. Faser F. verhält sich dabei grundverschieden von Faser Z. Im Gebiet des Dihydrates tritt demnach bei Faser F ein Quellungsminimum, bei Faser Z dagegen ein Quellungsmaximum auf. Im Vergleich zu der nur in Wasser vorgequollenen Kontrolle sind bei Faser F die Quellungen über den ganzen Bereich der AED-Konzentrationen tiefer, im Gegensatz zu Faser Z.

Bei Faser Z tritt ein Quellungsminimum bei 30% AED auf; von da bis zu 99% AED nimmt die Quellung zu und erreicht im Gebiet des Dihydrates (62.5% AED) einen Wert, der deutlich über demjenigen der Wasserkontrolle liegt und sich weiter bis zu 99% AED wenig ändert. In diesem Verhalten spiegeln sich die strukturellen Unterschiede zwischen einer

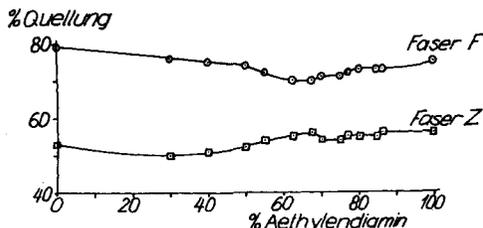


Abb. 3. % Gewichtsquellung der Regeneratcellulosefasern F und Z in Wasser nach der Behandlung mit AED-Lösungen steigender Konzentration, Auswaschen und Trocknen bei 105°C.

normalen Viscosemantelfaser und einer polynosischen Faser. Man muss annehmen, dass durch die Vorquellung in AED-Lösungen hoher Konzentration, Auswaschen und Trocknen bei höherer Temperatur bei normaler Viscosefaser eine Desorientierung mit deutlichen Rekristallisationseffekten, bei der polynosischen Faser dagegen starke Desorientierung ohne bedeutende Aenderung des Ordnungsgrades eintritt. Dieser Frage soll im Abschnitt III besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

II. Stabilität des Komplexes AED-Cellulose bei Regeneratcellulosefasern

Von Segal und Loeb⁴ wurde die Beständigkeit des AED-Cellulose-I-Komplexes geprüft. Die Autoren entfernten durch mehrstündige Vakuumdestillation bei erhöhter Temperatur das überschüssige AED und lagerten die Fasern teils offen an der Luft, teils unter genau kontrollierten Bedingungen. Es wurde gefunden, dass der Komplex an der Luft, vermutlich durch unkontrollierbare Wasser- und CO₂-Aufnahme, ziemlich rasch zersetzt wird. Dagegen konnte beim Lagern während 100 Tagen bei Zimmertemperatur über 44%iger Schwefelsäure im Exsikkator nur eine langsame Abnahme im AED-Gehalt festgestellt werden. Wir bedienten uns der Technik von Segal und Loeb und verfolgten die Abnahme des gebundenen AED in Faser F, Faser Z und Baumwolle durch Lagerung über 44% Schwefelsäure während 50 Tagen. Zur Prüfung der Wirksamkeit der Entfernung von nicht gebundenem AED durch die Schwefelsäure wurde als nicht "komplexbildende" Faser eine Nylon-Hohlfaser während 4 Stunden in 99% AED eingelegt und unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit scharf abgesaugt.

Nach Segal und Loeb verblieben nach dem Entfernen des überschüssigen AED im Vakuum bei 8 mm Hg-Säule im Falle von Baumwolle 17-26% AED in der Faser. In unserem Falle gelang es weder bei den Regeneratcellulosefasern F und Z noch bei der Baumwolle, den Gehalt an AED unter 26% herabzusetzen. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, erreichen jedoch alle

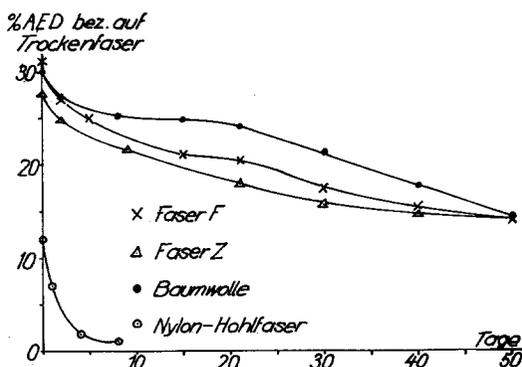


Abb. 4. Stabilität des Cellulose-AED-Komplexes bei Regeneratcellulosefasern F und Z und Baumwolle während der Lagerung bis zu 50 Tagen über 44% Schwefelsäure.

drei Faserarten trotz relativ hohem Anfangswert nach 50 Tagen fast genau den gleichen Gehalt an AED wie ihn Loeb und Segal feststellen konnten (rund 15% AED). Das Beispiel der Nylon-Hohlfaser, bei welcher nach nur 8 Tagen Lagerung der Gehalt an AED auf ca. 10% des Ausgangswertes sank, beweist, dass oberflächlich oder kapillar anhaftendes AED sehr rasch von der Schwefelsäure gebunden wird. Obwohl deutliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der AED-Gehaltsabnahme zwischen Regeneratcellulosefasern und Baumwolle bestehen, konnte auf diese Weise die Existenz von Komplexverbindungen zwischen AED und Cellulose II in Form von Regeneratfasern bewiesen werden, deren Stabilität jener von AED-Cellulose-I-Komplexen ähnlich ist.

III. Aenderungen des physikalischen und chemischen Verhaltens der Regeneratcellulosefasern nach Behandlung mit konzentrierten AED-Lösungen, Auswaschen und Trocknen

In Abb. 3 wurden die Quellwerte der Fasern F und Z in Wasser nach vorheriger Quellung in AED steigender Konzentration, Auswaschen und Trocknen dargestellt und die dabei beobachteten Effekte kurz diskutiert. Die Erscheinungen der reduzierten Quellung nach Netzen und Trocknen sind bekannt und wurden besonders von K. Weisbrod und Mitarbeitern⁷ eingehend studiert. Ueber die Vorgänge, die sich beim Auswaschen und Trocknen von hochgequollenen Regeneratcellulosefasern abspielen, haben Hermans und Weidinger⁸, Rosevaere⁹ und Ingersoll¹⁰ interessante Aufschlüsse erhalten. Allen diesen Arbeiten ist die Feststellung gemeinsam, dass bei der Entquellung des hochgequollenen Gels und nachfolgender Trocknung Aenderungen im submikroskopischen Bau der Faser vor sich gehen und dass diese Aenderungen durch die Art des Auswaschens und Trocknens massgeblich beeinflusst werden können. So konnten z. B. Hermans und Weidinger eine Zunahme der Kristallinität von Viscosefasern feststellen, die durch 18% NaOH vorgequollen und anschliessend heiss ausgewaschen wurden. Bei kalt ausgewaschenen Fasern war die Zunahme im Ordnungsgrad geringer. Aehnliche Beobachtungen machte Rosevaere für Viscose-Cordfaden. Ingersoll befasste sich mit der Aenderung im Ordnungszustand von Cellulose-Acetat, das in wässrigem und nicht-wässrigem Milieu verseift wurde. Auch er konnte feststellen, dass eine Zunahme im Ordnungsgrad eintritt, wenn das Verseifungsagens in wässriger Lösung vorliegt. Die weitgehend ungeordnete Struktur der Cellulose, welche durch Verseifung in nicht-wässrigem Milieu erhalten wurde, kristallisierte spontan nach Netzen mit Wasser und Trocknen. Die von uns beobachteten Aenderungen im Quellverhalten nach vorheriger AED-Behandlung scheinen sich ziemlich gut in das bereits bekannte Bild einzuordnen.

Unpublizierten Resultaten von Howsmon⁶ zufolge bewirken Behandlungen von Cellulosefasern mit Alkalien oder Diaminen Aenderungen im Ordnungsgrad der entsprechenden Faserart. Bei Baumwolle konnte dabei Dekristallisation, bei Regeneratcellulosefasern eine leichte Zunahme des

Ordnungsgrades festgestellt werden. Hochkristalline Fasern (Fortisan) werden wenig beeinflusst, hochnassfeste Fasern (Vollmantelfasern) mit normalerweise geringem Ordnungsgrad ergeben die deutlichsten Effekte.

Die Annahme eines höheren Ordnungsgrades durch AED-Behandlung, Auswaschen und Trocknen bei Faser F, allein auf Grund der verminderten Quellung, ist wenig fundiert. Die Erscheinung der reduzierten Quellung nach mehrmaligem Netzen und Trocknen einer Regeneratcellulosefaser ist nicht immer von einer entsprechenden Zunahme in der Schärfe der Röntgeninterferenzen begleitet. Es handelt sich vielmehr um Änderungen in kleinen Bereichen, die mit den üblichen Mitteln röntgenographischer Untersuchungsmethodik nicht erfasst werden. Es müssen somit andere Kriterien zur Stützung der oben gemachten Annahme herangezogen werden. Da es zudem an konkreten Ergebnissen über die Beziehungen AED-Regeneratcellulose bisher gefehlt hat, bemühten wir uns, durch Anwendung bekannter Methoden der Jodsorption, Wasserdampfsorption, Reaktivität, Dichtebestimmung sowie der Röntgenographie mehr zu erfahren.

*Einfluss mehrmaligen Netzens und Trocknens auf die
Quellung und Jodsorption der Faser F, behandelt mit
AED*

Wir benutzten die Faser F im Primärquellzustand, d.h. die nach der Fadenbildung noch nie getrocknete Faser. Eine Portion der Faser wurde in Wasser gelegt, 30 Minuten geschleudert und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie diente als Kontrolle. Eine andere Portion der nie getrockneten Faser wurde zuerst 16 Stunden bei $105^\circ C$ vorgetrocknet, dann 30 Minuten in 87%iges AED gelegt, abgepresst, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum gleich wie die Kontrolle getrocknet. Für die nachfolgende Reihe des wiederholten Netzens und Trocknens wurden je 8 g Faser beider Varianten 8 Stunden im Wasser vorgequollen, 30 Minuten geschleudert und anschliessend 16 Stunden bei $105^\circ C$ getrocknet. Dies wurde insgesamt 7 mal wiederholt. An den getrockneten und 24 Stunden bei 65% RF und $20^\circ C$ konditionierten Proben wurde dann jeweils die Quellung in Wasser (4 Bestimmungen) und die Jodsorption gemäss Hessler und Power¹¹ als Mass für den Ordnungsgrad bestimmt.

In Abb. 5 ist die Beziehung zwischen der Quellung und der Jodsorption für beide Versuchsreihen graphisch dargestellt. Man sieht, dass die mit AED vorgequollene Faser F im Verlauf von mehrmals wiederholtem Netzen und Trocknen bedeutend tiefere Quellwerte erreicht als die mit Wasser behandelte Faser F. Weiterhin zeigt sich, dass im Falle der mit AED behandelten Faser F für gleichen Quellungsgrad die zugehörigen Werte der Jodsorption erheblich tiefer liegen. Diese Tatsache weist auf deutliche Unterschiede in der submikroskopischen Struktur beider Fasern hin. Ob es sich dabei einzig um eine Zunahme der geordneten Bereiche oder um eine teilweise Gitterumwandlung von Cellulose II in das der Cellulose I ähnliche Gitter der Cellulose IV handelt, wie es Kubo¹² beobachten konnte, wurde nicht untersucht. Es ist aber anzunehmen, dass die Ver-

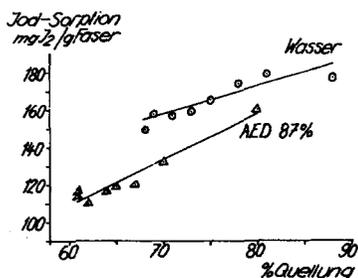


Abb. 5. Die Beziehung zwischen JodSORption und Quellung in Wasser nach mehrmaligem Netzen und Trocknen bei 105°C der Regeneratcellulosefaser F, vorbehandelt einerseits mit Wasser und andererseits mit 87% AED.

hältnisse bei der Regeneratcellulosefaser anders liegen als es bei der aus nativer Cellulose durch Mercerisieren erhaltenen Cellulose II der Fall ist.

*Einfluss der Trocknungsbedingungen auf die
JodSORption und Reaktivität nach Behandlung der
Faser F mit 87% AED*

Als Mass der Reaktivität wurde die Acetylierung in Essigsäureanhydrid/Pyridin-Gemisch gemäss Staudinger¹³ gewählt. Zwei Portionen der Faser F, eine mit Wasser, die andere mit 87% AED vorgequollen, wurden nach dem Auswaschen mit Eiswasser geteilt. Ein Teil beider Varianten wurde 16 Stunden bei 105°C, der andere bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet. Vorgängig der Acetylierung wurden die trockenen Fasern während zwei Stunden in Wasser vorgequollen, das Wasser mit Methanol und dieses mit Aether und Cyclohexan verdrängt. Die cyclohexanfeuchte Faser wurde in das Acetylierungsgemisch übergeführt und darin 24 Stunden bei 60°C belassen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden die Acetylgehalte durch Verseifung in üblicher Weise bestimmt. An Proben der nichtacetylierten Faser wurde zudem die JodSORption bestimmt. Tabelle II gibt die Resultate wieder.

In Uebereinstimmung mit Hermans und Weidinger⁸ und Ingersoll¹⁰ konnte auch hier die Trocknungstemperatur als ein den Ordnungsgrad massgeblich beeinflussender Faktor erkannt werden. Für beide Arten der Vorbehandlung weist die bei hoher Temperatur getrocknete Variante einen höheren Ordnungsgrad (tiefere JodSORption) und verminderte Reaktivität auf. Unabhängig von der Trocknungsart stellt sich die mit AED vorbehandelte Faser als reaktiver heraus. Diese erhöhte Reaktivität ist nicht nur bei Acetylierung manifest; wir konnten sie auch bei Umsetzungen mit Formaldehyd feststellen. Auch das färberische Verhalten der Faser deutet auf bessere Zugänglichkeit in die Faser hin.

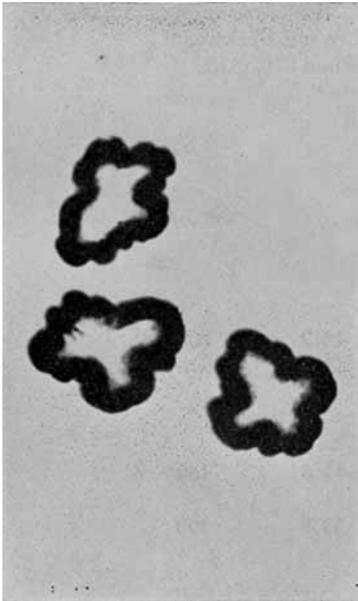
Bei einer Mantelfaser wird die Vorquellung in einer konzentrierten AED-Lösung nicht ohne Einfluss auf die Mantelschicht geblieben sein. Bekanntlich ist diese stärker orientiert als der Kern und weist zudem

TABELLE II
Einfluss der Trocknungsbedingungen auf Reaktivität
und Jodsorption der mit Wasser und 87% AED
vorgequollenen Faser F

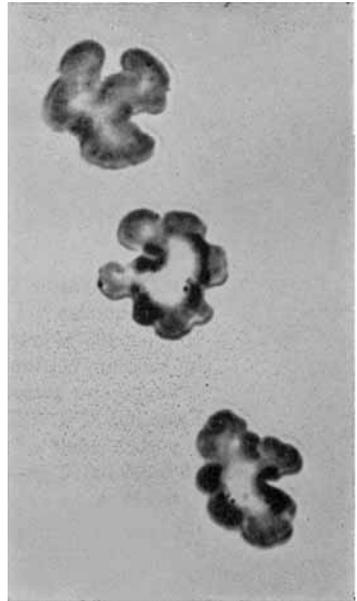
| | % geb. Essigsäure (nach 24 h Acetylierung bei 60°C) | mg J ₂ /g Faser |
|---|---|-------------------------------|
| Faser mit Wasser vorgequollen | | |
| 16 h bei 105°C getrocknet | 42.2 | 208 |
| im Vakuum bei Raum- temperatur getrocknet | 44.9 | 218 |
| Faser mit 87% AED vorbehandelt | | |
| 16 h bei 105°C ge- trocknet | 45.6 | 150 |
| im Vakuum bei Raum- temperatur ge- trocknet | 50.9 | 190 |

andere Verteilung und Grösse der geordneten Bereiche auf. Durch die hohe Quellung in AED, verbunden mit Komplexbildung werden die Unterschiede zwischen Mantel und Kern weitgehend ausgeglichen. Nach Entquellung und Trocknung tritt eine Umwandlung des Gels in einen "wahrscheinlicheren" Zustand ein, der durch veränderte Verteilung der amorphen und geordneten Bereiche gekennzeichnet sein wird. Abb. 6 zeigt die Querschnitte der einerseits mit Wasser, andererseits mit 87% AED behandelten Faser F nach Anfärbung mit Solophenylblau/Kristallviolett und Auswaschen mit Alkohol. Man erkennt deutlich, dass im Falle von Faser F, die während 5 Minuten in 87% EAD getaucht wurde, der Unterschied zwischen Mantel und Kern weitgehend verschwunden ist; es sind nur noch einzelne "Inseln" der Mantelschicht vorhanden. Noch deutlicher tritt die Zerstörung der Mantelschicht durch AED-Behandlung in Erscheinung, wenn man Querschnitte von bereits *angefärbten Fasern* untersucht. Abb. 6a zeigt Querschnitte von unbehandelter und mit 87% AED behandelte Faser F, die vorgängig der Schnittherstellung mit Karminazurol "Merck" während 20 Minuten bei 90/95°C angefärbt wurden. Während bei der unbehandelten Faser F der Farbstoff nur sehr schwach die Mantelschicht anzufärben vermag, dringt er bei der mit AED behandelten Faser ungehindert durch die desorganisierte Mantelschicht bis ins Innere und färbt die Faser tief an.

Eine allgemein gültige Korrelation zwischen Ordnungsgrad und Reaktivität ist unserer Ansicht nach kaum zu erwarten, da neben der submikroskopischen Struktur der Faser die Zugänglichkeit, das Vorhandensein von Poren und die Art der Umsetzung von Bedeutung sind. Man kann in diesem Zusammenhang vielleicht auf das Verhalten von mercerisierter und getrock-

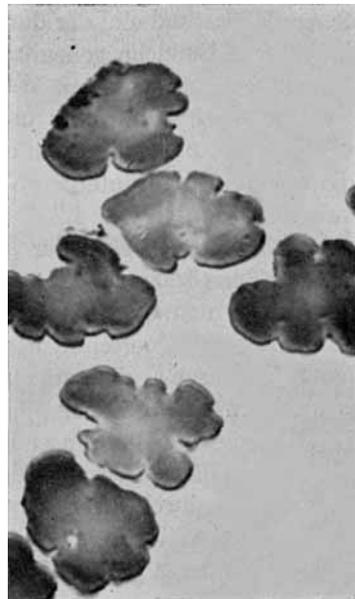
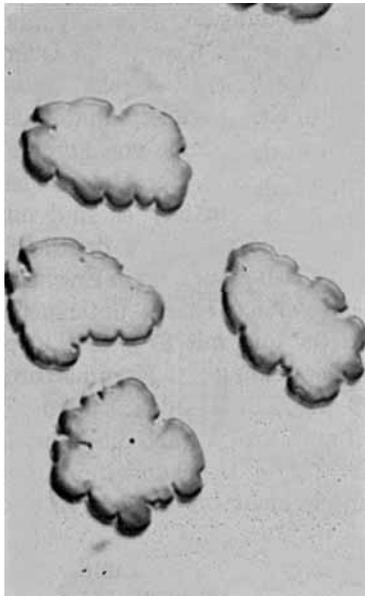


(a)



(b)

Abb. 6. Färbung von 4-mü-Querschnitten der Faser F mit Solophenylblau/Kristallviolet (nach Anfärbung mit Alkohol ausgewaschen); Vergrößerung 1400-fach: (a) Faser vor Querschnittsherstellung in Wasser vorgequollen; (b) Faser vor Querschnittsherstellung in AED 87% vorgequollen.



(b)

Abb. 6a. 4-mü-Querschnitte von Faser F, angefarbt vorgangig der Schnitt herstellung mit Karminazurol "Merck"; Vergrößerung 1400-fach: (a) Faser in Wasser vorgequollen; (b) Faser in AED 87% vorgequollen.

netter Baumwolle gegenüber Veresterungsreaktionen hinweisen. Eine Verminderung des Ordnungsgrades ist hier mit einer bemerkenswerten Reaktionsträgheit verbunden, deren Ursache in einer "Verhornung" amorpher Bereiche liegt.

*Vergleich einiger physikalischer Kennzahlen von mit
87% AED behandelten und unbehandelten
Regeneratcellulosefasern und Baumwolle*

In Tabelle III sind einige zur Charakterisierung des submikroskopischen Baues der Cellulosefasern allgemein anerkannte Kennzahlen zusammengestellt. Zur Methodik sei nur kurz folgendes erwähnt: Faser F und Faser Z sowie ägyptische Baumwolle wurden nach 30 Minuten Einlegen in 87% AED mit Eiswasser ausgewaschen, ausgeschleudert und 16 Stunden bei 105°C getrocknet. Kontrollen dazu wurden nur in Eiswasser getaucht und in gleicher Weise wie oben getrocknet. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in CCl_4 bestimmt. Für die Bestimmung des Grenzpolymerisationsgrades wurden die Fasern 96 Stunden in 7*n* HCl bei 20°C hydrolysiert. Diese Bedingungen wurden gewählt, um den Einfluss teilweiser Rekristallisation während der Hydrolyse bei höherer Temperatur nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Wasserdampfsorption wurde nach mehrwöchigem Konditionieren in ruhender Luft bei 75% RF und $20 \pm 1^\circ\text{C}$ bestimmt. Zur Bestimmung der integralen Hydratationswärme wurden scharf im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Faser-Proben mit viel Wasser im Dewar-Gefäß vermischt (1 Teil Faser auf 45 Teile Wasser). Die Temperaturveränderungen wurden mit dem Beckmann-Thermometer auf 0.01°C genau gemessen. Für die Aufnahme der Röntgeninterferenzen wurden möglichst gleich dicke Faserbündel auf dem Präparatenträger der Guinier-Kamera nach de Wolff aufgeklebt. Für die Durchstrahlung benutzte man die $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung (8mA, 40kV) bei einer Belichtungsdauer von 8 Stunden.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass Faser F und Baumwolle zwei extreme Fälle bilden, zwischen denen die polynosische Faser Z steht. Die Behandlung von Regeneratcellulosefasern bewirkt Struktur-Änderungen, die, wie bereits erwähnt, im Vergleich zur Baumwolle eine gegenläufige Tendenz aufweisen. Alle Kriterien für einen zunehmenden Ordnungsgrad in Cellulosefasern wie Abnahme von Wasserdampfsorption, Jodsorption, Sorptionswärme und Quellung einerseits und Zunahme von Dichte und Grenzpolymerisationsgrad andererseits treten in mehr oder weniger grossem Ausmass bei der mit AED behandelten normalen Viscosefaser F. auf. Auf der andern Seite zeigt die Baumwolle typische Merkmale einer Dekristallisation, die man in erhöhter Quellung, Jodsorption, stark erhöhter Wasserdampfsorption und Sorptionswärme, tieferer Dichte und deutlich erniedrigtem Grenzpolymerisationsgrad zu erkennen vermag. Die Effekte bei der polynosischen Faser Z sind gegenüber diesen beiden Extremfällen relativ bescheiden. Man notiert etwas erhöhte Quellung, dagegen aber geringfügig erniedrigte Jodsorption. Die Werte der Wasserdampfsorption und

TABELLE III
 Physikalische Daten von Regeneratcellulosefaser F und Z im Vergleich zu Baumwolle nach Behandlung mit 87% AED, nach Auswaschen und Trocknen^a

| | F-W | F-AED | Z-W | Z-AED | B-W | B-AED |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Gewichtsquelleung in Wasser | 80 | 75 | 52 | 56 | 35 | 49 |
| Jodsorption mg J ₂ /g Faser | 179 | 136 | 147 | 137 | 36 | 68 |
| Dichte (CCl ₄) | 1.516 | 1.525 | 1.511 | 1.520 | 1.551 | 1.546 |
| Grenzpolymerisationsgrad | 31 | 33 | 37 | 37 | 150 | 96 |
| Wasserdampfsorption (75% RF, 20°C) | 15.9 | 15.1 | 14.4 | 14.2 | 8.0 | 9.7 |
| Integr. Sorptionswärme cal/g Cellulose | 23.2 | 22.2 | 24.5 | 24.6 | 14.0 | 21.8 |

^a F = Faser F; Z = Faser Z; B = Baumwolle; W = mit Wasser behandelt; AED = mit 87% AED gehandelt.

TABELLE IV
 Auswertung der Photometerkurven der Röntgendiagramme der Fasern F, Z und Baumwolle im Hinblick auf Änderungen im Ordnungsgrad nach Behandlung mit 87% AED

| | F-W | F-AED | Z-W | Z-AED | B-W | B-AED |
|--|------|--------|--------|--------|-------|-------------------|
| Rez. Wert der halben Breite des 101-Reflexes | 1/32 | 1/23.5 | 1/15.5 | 1/16.6 | 1/8.5 | 1/15 ^a |
| Verhältnis AED-behandelt/wasserbehandelt | 1.36 | | 0.95 | | 0.57 | |
| Radiales Intensitätsverhältnis % | 36 | 50 | 55 | 53 | 59 | 33 |
| Verhältnis AED-behandelt/wasser-behandelt | 1.38 | | 0.97 | | 0.56 | |

^a Extrapolierter Wert.

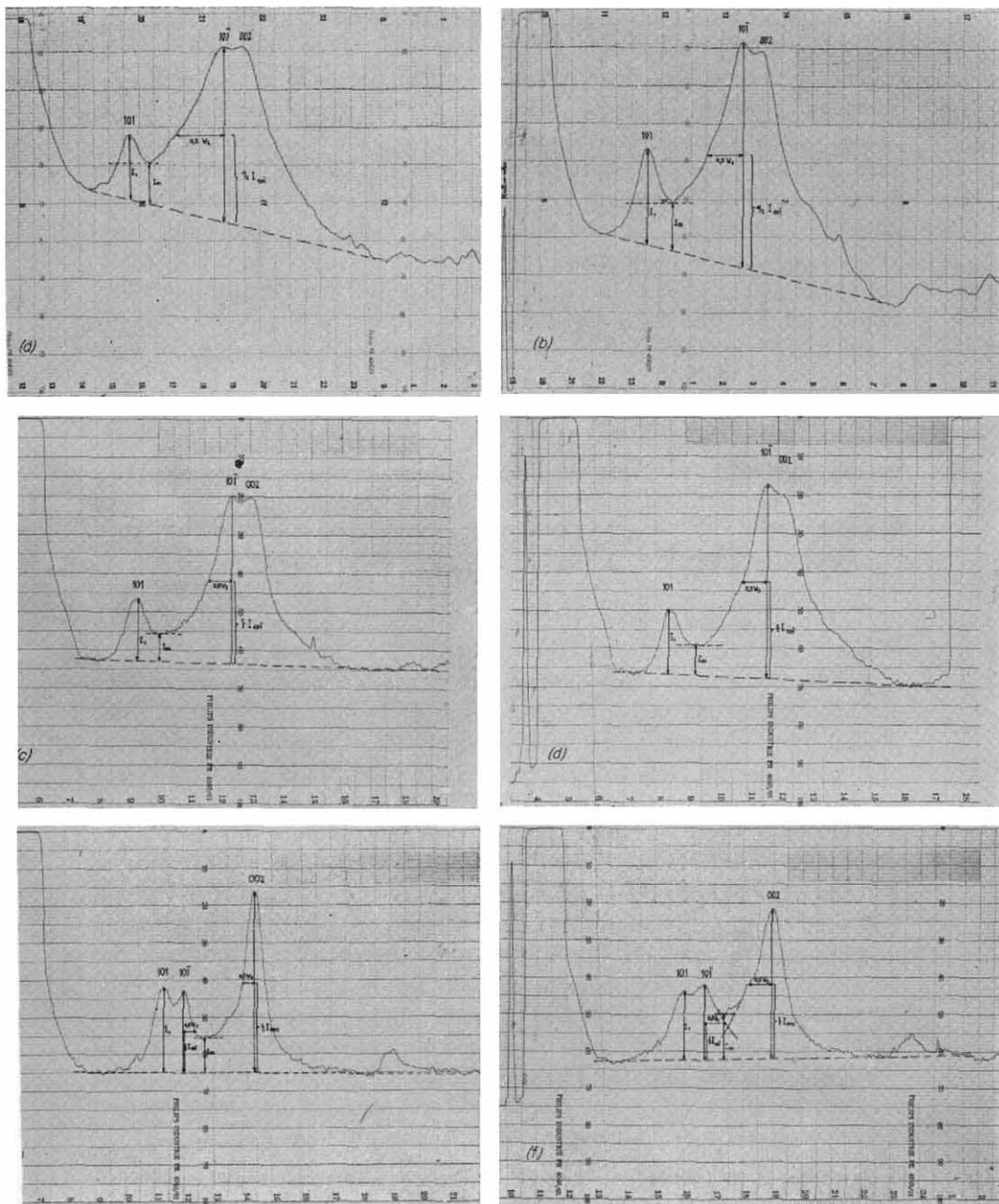


Abb. 7. Photometerkurven der Röntgendiagramme (Guinier Kamera, $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung) der Regeneratcellulosefaser F und Z und Baumwolle unbehandelt und behandelt mit 87% AED, ausgewaschen und bei 105°C 16 Stunden getrocknet: (a) Faser F, unbehandelte Kontrolle (F-W); (b) Faser F mit 87% AED behandelt (F-AED); (c) Faser Z, unbehandelte Kontrolle (Z-W); (d) Faser Z mit 87% AED behandelt (Z-AED); (e) Baumwolle, unbehandelte Kontrolle (B-W); (f) Baumwolle mit 87% AED behandelt (B-AED).

Sorptionswärme sind im Vergleich zu unbehandelter Faser praktisch identisch oder liegen im Rahmen der Fehlergrenze. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Feststellung von Howsmon, dass die mit Laugen oder Diaminen erzielten Rekristallisations-Effekte an Regeneratcellulosefasern hohen Ordnungsgrades relativ bescheiden ausfallen. Nach dem Gesagten lässt sich nun folgende Feststellung machen: Die Einwirkung von konzentrierten AED-Lösungen auf Regeneratcellulosefasern bewirkt bei diesen nach Auswaschen des Diamins und Trocknen eine deutliche Zunahme des Ordnungsgrades, deren Ausmass von der Struktur der jeweiligen Regeneratfaser abhängt. Bei nativen Fasern tritt dagegen sehr deutlich eine Verminderung des Ordnungsgrades auf.

Im Bestreben einer quantitativen Erfassung der Aenderungen im Ordnungsgrad wurde eine Auswertung der Photometerkurven (siehe Abb. 7a-f) der Röntgendiagramme vorgenommen. Als Mass des Ordnungsgrades wurde bei den Fasern F und Z in Anlehnung an die Arbeit von Ingersoll¹⁰ der reziproke Wert der halben Breite des 10 $\bar{1}$ -Reflexes gegen den Reflex 101 hin gemessen und das Verhältnis der radialen Intensität (radial intensity ratio)

$$(I - I_m/I)100$$

(I = Intensität des Reflexes 101, I_m = Minimum der Intensität zwischen den Reflexen 101 und 10 $\bar{1}$) gewählt.

Bei der Baumwolle wurde der reziproke Wert der halben Breite des 10 $\bar{1}$ -Reflexes gegen den 002-Reflex hin gemessen. Für das Verhältnis der Radial-Intensität wurde in entsprechender Weise das Intensitätsminimum (I_m) zwischen den Reflexen 002 und 10 $\bar{1}$ benutzt. Die relativen Werte dieser beiden Parameter sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Auch diese Werte bestätigen in guter Uebereinstimmung mit den andern Kennzahlen der Tabelle III eine deutliche Zunahme des Ordnungsgrades bei Faser F durch die AED-Behandlung. Der Ordnungsgrad der Faser Z hat sich kaum geändert; aus Debye-Scherrer Aufnahmen ist hingegen ersichtlich, dass die AED-Behandlung eine starke Desorientierung der Fasern F und Z zur Folge hatte. Bei Baumwolle jedoch zeigt sich eine beträchtliche Verminderung des Ordnungsgrades. Der Feststellung von Ingersoll, dass ein hoher Orientierungsgrad oft einen höheren Ordnungsgrad vortäuschen kann, ist die Tatsache entgegenzuhalten, dass bei beiden Regeneratcellulosefasern eine deutliche Verminderung des Orientierungsgrades nach AED-Behandlung eintritt.

Herrn Dr. H. R. Oswald, dem Leiter des elektronenmikroskopischen Laboratoriums der Universität Bern, möchten wir an dieser Stelle für die Aufnahmen der Röntgeninterferenzen und die Auswertung der Photometerkurven bestens danken.

Literaturverzeichnis

1. Hess, K., und C. Trogus, *Z. physik. Chem.*, **14B**, 387 (1931).
2. Loeb, L., und L. Segal, *J. Polymer Sci.*, **15**, 343 (1955).
3. Creely, J. J., L. Segal, und L. Loeb, *J. Polymer Sci.*, **36**, 205 (1959).

- 4 Segal, L., und L. Loeb, *J. Polymer Sci.*, **42**, 341 (1960).
- 5 Segal, L., und J. J. Creely, *J. Polymer Sci.*, **50**, 461 (1961).
- 6 Howsmon, J. A., W. A. Sisson in Ott-Spurlin, *High Polymers V*, Vol. I, 2nd ed., Interscience, New York-London, 1954, S. 332.
- 7 Weisbrod, K., E. Hubert, und A. Matthes, *Kolloid-Z.*, **98**, 193 (1942).
- 8 Hermans, P. H., und K. Weidinger, *J. Polymer Sci.*, **6**, 530 (1951).
- 9 Rosevaere, W. E., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 168 (1952).
- 10 Ingersoll, H. G., *J. Appl. Phys.*, **17**, 924 (1946)
- 11 Hessler, L. E., und R. E. Power, *Textile Research J.*, **24**, 822 (1954).
12. Siehe 6, S. 242.
13. Staudinger, H., K. H. In den Birken, und M. Staudinger, *Makromol. Chem.*, **9**, 185 (1953).

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Gewichtsquellung von normaler Viscosemantelfaser und polynosischer ("high modulus") Faser in konzentrierten Lösungen von Äthylendiamin zeigt dass im Konzentrationsbereich von 30% bis 62,5% Äthylendiamin deutliche, vermutlich strukturbedingte Unterschiede im Quellmechanismus beider Faserarten bestehen. Diese Unterschiede werden bei Konzentrationen über 62,5% Äthylendiamin durch zunehmende Bildung des Cellulose-II-Äthylendiamin-Komplexes ausgeglichen. Die Stabilität des Komplexes Cellulose-II-(Regeneratcellulose)-Äthylendiamin beim Lagern über 44% Schwefelsäure entspricht praktisch derjenigen des Cellulose-I-Äthylendiamin-Komplexes. Die Änderungen in der submikroskopischen Struktur der Regeneratcellulosefaser im Vergleich zu Baumwolle nach Behandlung mit 87% Äthylendiamin, Auswaschen und Trocknen bei 105°C wurden anhand der Messung der Jodadsorption, Wasserdampfsorption, Hydratationswärme, Reaktivität (Acetylierung), Quellung, Dichte und Auswertung von Röntgendiagrammen verfolgt. Bei den Regeneratcellulosefasern tritt nach der oben erwähnten Behandlung mit Äthylendiamin eine Zunahme im Ordnungsgrad unter gleichzeitiger Desorientierung der Struktur durch Quellung auf. Das Ausmass der Änderung des Ordnungsgrades hängt einerseits von der Trocknungsart nach dem Auswaschen des Äthylendiamins und andererseits von der ursprünglichen Struktur der Regeneratcellulosefaser ab. Bei normaler Mantelfaser ist die Zunahme des Ordnungsgrades ausgeprägter als bei der polynosischen Faser. Die beobachtete Erhöhung der Reaktivität trotz Zunahme im Ordnungsgrad der mit Äthylendiamin behandelten Viscosemantelfaser ist durch einen weitgehenden Ausgleich der strukturellen Unterschiede zwischen Mantel und Kern und die dadurch bedingte bessere Zugänglichkeit des Faserinnern für das Reaktionsmittel erklärbar. Das Verhalten von Baumwolle unter gleichen Bedingungen ist von demjenigen der Regeneratcellulosefaser grund verschieden. In Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Autoren konnte bei der Baumwolle durch die Behandlung mit 87% Äthylendiamin eine deutliche Verminderung des Ordnungsgrades (Dekristallisation) festgestellt werden.

Synopsis

Determination of weight swelling of normal viscose mantle fibers and polynosic ("high modulus") fibers in concentrated ethylene diamine solutions indicates marked differences in the swelling mechanism of both kinds of fibers in the concentration range of 30% to 62.5% ethylene diamine presumably caused by structure differences. These differences level off at concentrations above 62.5% ethylene diamine by increasing formation of the cellulose II-ethylene diamine complex. The cellulose-II-complex (regenerated cellulose-ethylene diamine) has practically the same stability during storage over 44% sulfuric acid as the cellulose I-ethylene diamine complex. Variations of the submicroscopical structure of regenerated cellulose fibers in comparison to cotton after treatment with 87% ethylene diamine, washing out and drying at 105°C. have been followed by determination of iodine sorption, water vapor sorption, heat of hydration, reactivity

(acetylation), swelling, density and x-ray patterns. The treatment of regenerated cellulose fibers with ethylene diamine leads to an increase in the degree of order with simultaneous structure disorientation by swelling. The extent of variations depends on the type of drying after washing out the ethylene diamine and on the initial structure of the regenerated cellulose fibers. With normal mantle fiber die increase in degree of order is more marked as with the polynosic fiber. The increase of reactivity of ethylene diamine treated viscose mantle fibers in spite of the higher degree of order is caused by a disappearance of structural differences between mantle and core; this enables the agents better to penetrate the interior of the fibers. The behavior of cotton under the same conditions differs principally from that of regenerated cellulose fibers. A marked decrease in degree of order (decrystallization) was found after treating cotton with 87% ethylene diamine in agreement with the results of other workers.

Résumé

La détermination de l'augmentation du poids d'une fibre de viscose normale et d'une fibre-polynosique (à module élevé) en solutions concentrées d'éthylènediamine montre que dans le domaine de concentration de 30 à 62.5% d'éthylènediamine le mécanisme de gonflement diffère nettement pour les deux espèces de fibres et dépend probablement de leur structure. Pour des concentrations au-delà de 62.5% d'éthylènediamine ces différences sont compensées par la formation croissante du complexe cellulose-II-éthylènediamine. La stabilité du complexe cellulose II (cellulose régénérée-éthylènediamine) traité à l'acide sulfurique à 44% correspond pratiquement à celle du complexe cellulose I-éthylènediamine. Les changements dans la structure submicroscopique de la fibre de cellulose régénérée comparée au coton après un traitement à l'éthylènediamine à 87%, après lavage et séchage à 105°C ont été examinés par la mesure de l'absorption d'iode, de l'absorption de la vapeur d'eau, de la chaleur d'hydratation, de la réactivité, du gonflement, de la densité et de l'étude de diagrammes Röntgen. Après le traitement, décrit cidessus, il se produit chez les fibres de cellulose régénérée une augmentation du degré de régularité en même temps qu'une désorientation de la structure par gonflement. La grandeur des changements dans le degré de régularité dépend de la façon de sécher après enlèvement de l'éthylènediamine par lavage ainsi que de la structure originelle de la fibre de cellulose régénérée. Pour la fibre viscose normale l'augmentation du degré de régularité est plus prononcée que pour la fibre polynosique. L'augmentation de réactivité observée malgré l'accroissement dans le degré de régularité de la fibre viscose normale traitée à l'éthylènediamine s'explique par une compensation très large des différences structurales entre la partie extérieure et le noyau et par une accessibilité meilleure des réactifs à l'intérieur de la fibre. Le comportement du coton dans les mêmes conditions est essentiellement différent de celui de la fibre de cellulose régénérée. En accord avec des travaux d'autres auteurs une nette diminution du degré de régularité a pu être constatée dans le cas du coton traité à l'éthylènediamine à 87%.

Received October 23, 1961