

Pfropfversuche an Cellulose mit Siloxanen

Von

M. Rebek, J. Schurz und H. Spörk*

Aus dem vormaligen Institut für die Chemie und chemische Technologie des Papiers und des Zellstoffes der Technischen Hochschule in Graz und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität in Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1967)

Die an der Cellulose schon vielfach erprobte Pfropfung mit polymerisierbaren olefinischen Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Methylacrylat, Vinylchlorid u. a., wurde hier mit polykondensierbaren Siliciumverbindungen versucht. Die gewonnenen Pfropfprodukte, die technisch als Siliconcellulosen bezeichnet werden könnten, sind einer kurzen Prüfung in bezug auf ihre Hydrophobie und ihren Siloxangehalt unterzogen worden.

Einleitung

Textilindustrie und Papierindustrie haben sehr bald nach der Entdeckung der Polysiloxane die Möglichkeit wahrgenommen, ihre Werkstoffe durch Silylieren wasserabstoßend (hydrophob) zu gestalten. Gegenüber den bis dahin verwendeten Hydrophobiermitteln haben die Silicone den Vorteil, besonders fest auf der Grundlage zu haften. Der Siliconfilm hat keinen fettartigen Charakter und trotz in hohem Maße der Behandlung durch Wasch- und Lösungsmittel. Außerdem wird durch die Silylierung der Griff des Gewebes günstig beeinflusst.

Vieljährige Erfahrung und Entwicklungsarbeit ließen in der Folge erkennen, daß das Aufbringen des fertigen Siliconfilmes auf die Grundlage (Baumwolle, Zellstoff, modifizierte Cellulose) zu günstigeren Resultaten führt als die Herstellung des Filmes aus niedermolekularen Organosiliciumverbindungen auf der Grundlage selbst.

* Herrn Prof. Dr. *Fritz Wessely* zu seinem 70. Geburtstag mit den herzlichsten Glückwünschen gewidmet.

Wohl hat man schon zu Beginn der Untersuchungen erkannt, daß Organochlorsilane mit den Hydroxylen der Baumwolle reagieren, wobei sich die Siliciumkomponenten hauptvalenzmäßig mit der Cellulose verknüpfen lassen. Man schöpfte jedoch die sich aus dieser Erkenntnis ergebenden Möglichkeiten nicht voll aus, zum Teil vielleicht auch deshalb, weil die Lenkung der Reaktionen durch das Auftreten von starken gewebschädigenden Säuren (vor allem HCl) einigermaßen schwierig war.

So unterblieb im Siliciumsektor eine systematische Erkundung der Pfropfreaktionen an der Cellulose, wie sie im Bereich der makromolekularen Kohlenstoffchemie schon durch viele Jahre eifrig betrieben wird.

Organohalogensilane und Zellstoff

Die in der Folge aufgezeichneten und interpretierten Experimente sind mit Methylchlorsilanen durchgeführt worden. Die makromolekularen Ketten sind Polysiloxane von Si—O—Si-Typ, deren restliche Valenzen an den Si-Atomen durch Methylgruppen abgesättigt sind. Bekanntlich neigen die aus Organohalogensilanen durch Hydrolyse entstehenden Hydroxylverbindungen je nach ihrer Struktur und den äußeren Bedingungen mehr oder weniger zu Kondensationen. Im allgemeinen nimmt die Kondensationsneigung mit der Zahl der an Silicium gebundenen Organogruppen ab.

Für unsere Versuche dienten uns vor allem Dimethyldichlorsilan mit max. 0,01% an Methyltrichlorsilan, Sdp. 70,2° C; Methyltrichlorsilan, Sdp. 60,1° C; Dimethylpolysiloxanöl, Viskosität 440 cSt.

Die Silane wurden vor ihrer Verwendung im Stickstoffstrom destilliert, die Cellulose kam als gebleichter Zellstoff „Rayocord XF 9826 (amerikanische Fichte)“ zum Einsatz*.

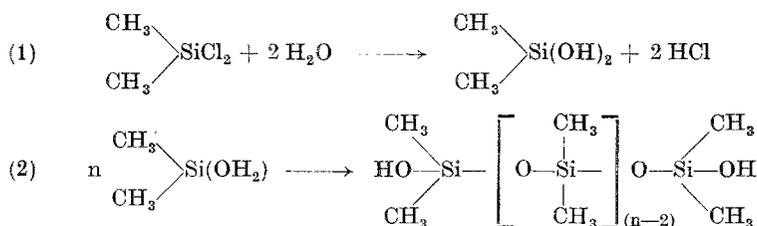
Seine Kennzahlen sind:

α -Cellulose	95,70%
β -Cellulose	2,43%
γ -Cellulose	2,14%
Holzgummi	2,17%
Asche	0,13%
Kupferzahl	0,44
Kupferviskosität	763 mP
DP	1436

Orientierende Versuche

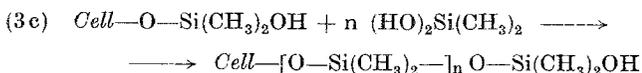
Die Bildung der Polysiloxane aus den Organochlorsilanen können wir uns im Sinne der Reaktionen vorstellen:

* Der Fa. Chemiefaser Lenzing sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer entsprechenden Menge Zellstoff bestens gedankt.



Reaktion (1) stellt die Hydrolyse der Si—Cl-Bindungen, Reaktion (2) die Kondensation der entstehenden Organosilandiole zur Siloxankette dar.

Die Pfpfung ließe sich folgendermaßen aufzeichnen:



Reaktion (1) steht in Konkurrenz mit Reaktion (3 a) und (3 b), Reaktion (2) mit Reaktion (3 c).

Dieses Bild stellt selbstverständlich nur eine Vereinfachung dar, da es ja der Reaktionsmöglichkeiten noch die Menge gibt. Vor allem muß hier an Umsetzungen des difunktionellen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit zwei Hydroxylen desselben Makromoleküls oder auch zweier benachbarter gedacht werden, wonach sich Ringstrukturen bzw. Vernetzungen ergeben können.

Immerhin läßt es sich schon aus den aufgezeichneten Formelbildern ersehen, daß die Pfpfung durch Reaktion (1) nicht etwa behindert werden muß. Erst Reaktion (2), die Bildung eines hochmolekularen Homokondensats und damit das Abfangen des entstandenen Silandiole sowie sein Verbrauch für einen pfpffremden Zweck, drängt den Aufbau eines Pfpf-copolykondensats der Cellulose mit Siloxan zurück. Der für den Ablauf der notwendigen Umsetzungen erforderliche Einsatz wird somit aus Zellstoff, Organochlorsilanen und Wasser bestehen.

In einer Reihe von Versuchen ließen wir gewogene Mengen lufttrockenen Zellstoffs mit Dimethyldichlorsilan bzw. mit Dimethyldichlorsilan + Methyltrichlorsilan oder auch mit Methyltrichlorsilan allein reagieren, worauf durch Zugabe von Wasser Hydrolyse der Si—Cl-Bindungen bewirkt wurde. Nach gründlicher Extraktion der Faser mit organischen Lösungsmitteln und Trocknung bei 60° C im Vak. folgte die Auswägung der Produkte. Gewichtszunahme, die auf eine Fixierung von Siloxan auf der Faser hinwies, konnte nicht festgestellt werden.

Eine zweite Versuchsserie betraf Zellstoff, der durch Lösungsmittelpassagen aktiviert war (Inclusionscellulose). Nach dem Verjagen des überschüssigen Benzols und Zugabe von Organohalogen-silan sowie — nach Ablauf einer bestimmten Reaktionszeit — von Wasser folgte Extraktion der Faser, hernach Trocknung und Wägung. Auch in dieser Versuchsserie konnten wir keine Gewichtszunahme beobachten.

Versuche mit Einsätzen von Dimethyldichlorsilan + Dimethylsiloxan führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

Wir vermuteten nun, daß eine Störung durch die während der Umsetzungen entstehende starke Säure vorliegen müsse. Chlorwasserstoff könnte die Verknüpfung des Siloxans mit dem Rückgratmolekül wieder lösen, wodurch die Cellulosehydroxyle regeneriert und die Pfropfung zunichte gemacht würde. Übrigens ist bei der technischen Herstellung von Polysiloxanen beobachtet worden, daß bei niedrigem pH meist kurze Ketten und Ringe entstehen, während alkalisches Milieu das Wachsen von langen Polysiloxanketten fördert.

Versuche mit Natroncellulose

Natroncellulose wurde mit einer Lösung von 10 cm³ Dimethyldichlorsilan in 30 cm³ Pyridin behandelt. Nach einer Einwirkungsdauer von 30 Min. wurde durch Zutropfen von Wasser hydrolysiert und hierauf das Reaktionsgemisch, wie vorhin beschrieben, aufgearbeitet. Nach gründlichem Extrahieren und Trocknen der Faser fanden wir einen Gewichtszuwachs von 10%.

Ein zweiter Versuch mit einer eisgekühlten Lösung von Dimethyldichlorsilan in Pyridin, die durch 15 Min. auf den Zellstoff einwirkte, wobei die Temperatur bis auf 80° C gesteigert wurde, ergab nach Hydrolyse und Aufarbeitung eine Gewichtszunahme der Faser von 22%.

Ein dritter Versuch sollte entscheiden, ob die Silylierung des Zellstoffs auch in Abwesenheit der NaOH gelingt. Dazu wurden 2 g Zellstoff mit 20 cm³ Dimethyldichlorsilan versetzt und nach Zugabe von 60 cm³ Pyridin durch 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung konnte ein Gewichtszuwachs der Faser von 25% festgestellt werden. Ein Versuch, das Pyridin durch N,N-Dimethylformamid zu ersetzen, scheiterte: keine Gewichtszunahme. Somit scheint das Pyridin bei diesen Reaktionen eine besondere Rolle zu spielen.

Pfropfversuche mit Pyridin als Lösungsmittel

Wir ließen nun eine Serie von Versuchen anlaufen, um die geeignetsten Bedingungen zur Herstellung von Pfropfcopolykondensaten aus Siloxanen und Cellulose zu erkunden.

Unsere Einsätze waren zunächst 1 g Zellstoff, 20 cm³ absol. Pyridin, 5 cm³ Dimethyldichlorsilan (Sdp. 71° C). Temperatur und Reaktionsdauer wurden variiert: 20°, 50°, 92°, 115° C bzw. 5, 15, 60 Minuten.

Der Ablauf der Pfropfversuche gestaltete sich wie folgt: 1 g Zellstoff wurde mit einer Mischung von 20 cm³ absol. Pyridin und 5 cm³ Dimethyldichlorsilan versetzt und durch eine bestimmte Zeit auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Hernach erfolgte Hydrolyse mit Wasser, Absonderung des Faseranteils durch Filtration, Waschung der Faser zunächst mit Wasser, dann mit Aceton und Trocknung bei 75° und 12 Torr. Das Mehrgewicht der Faser ist gleich der Summe Pfropfprodukt + anhaftendes Homokondensat. Das Produkt wurde am Wasserbad 3mal mit je 20 cm³ Toluol extrahiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die in Tab. 1 aufgezeigten Zahlen weisen auf einen bedeutenden Temperatureinfluß hin, während die Reaktionsdauer keine besondere Rolle spielt. Interessant ist es, daß allzu lange Zeiten die Pfropfausbeute

Tabelle 1. 1 g Zellstoff + 5 g Dimethyldichlorsilan

Versuchs-Nr.	Reaktionsdauer, Min.	Temp., °C	G, g	H' g	% A	% A'
1	5	20	1,05	0,91	5	4,8
2	5	50	1,06	1,64	6	5,7
3	5	90	1,19	1,17	19	16,0
4	5	115	1,19	1,26	19	16,0
5	15	20	1,12	1,02	12	10,8
6	15	50	1,10	1,30	10	9,1
7	15	90	1,21	1,11	21	17,4
8	15	115	1,21	1,14	21	17,4
9	60	20	1,08	0,82	8	7,4
10	60	50	1,11	1,19	11	9,9
11	60	90	1,25	1,25	25	20,0
12	60	115	1,25	0,98	25	20,0

Z = Gewicht des eingesetzten Zellstoffs¹

M = Gewicht des eingesetzten $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

G = Gewicht des Pfropfproduktes

H' = Gewicht des anhaftenden Homokondensates

%A = Pfropfausbeute = $(G - Z)/Z \cdot 100$

%A' = Pfropfgehalt = $(G - Z)/G \cdot 100$

absinken lassen. Auch die 6fache Erhöhung der Dimethyldichlorsilankonzentration läßt keine besseren Ausbeuten anfallen, wohl deshalb, weil die großen Halogensilanmengen auch ein Mehrfaches an HCl produzieren, der dann seine zerstörende Wirkung auf die Cellulose—Siloxan-Bindung manifestiert.

Pyridin kann auf zweierlei Art wirksam sein: entweder durch Hebung des pH-Wertes oder durch die Bildung eines Zwischenproduktes. Eventuell können sich auch beide Effekte summieren. Um zu entscheiden, ob die Alkalinität des Mittels allein genügt, versuchten wir, das Pyridin durch methanolische Natronlauge zu ersetzen.

Dazu wurde Zellstoff mit Dimethyldichlorsilan getränkt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Durch den Kühler erfolgte dann tropfenweise Zugabe der methanol. Natronlauge. Die Versuche liefen bei 50° C durch 5, 15 und 60 Minuten, die Eintropfzeiten betragen 3, 3 und 4 Minuten. Die pH-Werte lagen bei 1, > 10 und < 10. In keinem Fall fand eine Fixierung von Siloxan an der Cellulose statt.

Somit scheint die katalytische Wirkung des Pyridins unabdingbar notwendig zu sein.

¹ J. Schurz, Das Papier 18, 437 (1964).

Aus je 2 g gepfropften und nichtgepfropften Zellstoffs wurden unter gleichen Bedingungen 2 Scheibchen geformt und auf einer geneigten Fläche mit je 5 Tropfen Schreibtinte in Berührung gebracht. Während der nichtgepfropfte Zellstoff die Tintenlösung sofort aufzog, rollten die Tropfen am gepfropften Muster einfach ab. Keinerlei Benetzung fand statt. Ein zweiter Versuch betraf die Ermittlung der Saughöhe, für die eine Einheitsmethode besteht. Zwei Streifen aus den Materialien, die bez. der Saugfähigkeit verglichen werden sollen, tauchen gleich tief in die Flüssigkeit. An einem Maßstab mit Millimereinteilung wird nach entsprechenden Zeiten die Saughöhe an den Streifen gemessen. Die Methode sieht zwei Ableszeiten vor: nach 10 Min. und nach 60 Min. Wir lasen nach 10, 30, 60 und 180 Min. ab. 2 g gepfropfter Zellstoff wurde mit Wasser aufgeschlagen, das Wasser abgesaugt und der Zellstoff zwischen den verchromten Platten einer Presse unter Druck von 200 kp/cm² durch 5 Min. gepreßt. Nach der Trocknung im Vak. bei 60° C wurde die Probe durch 24 Stdn. in Laboratoriumsatmosphäre klimatisiert. Eine gleiche Menge nichtgepfropften Zellstoffs erfuhr die gleiche Behandlung.

Entsprechend den Bedingungen der Einheitsmethode bestanden die beiden Proben aus 15 mm langen Streifen. Die Eintauchtiefe betrug 5 mm, die Wassertemperatur 20° C. Die erste Messung erfolgte nach 10 Min., die zweite nach 30 Min., die dritte nach 60 Min. und die vierte nach 3 Stdn. Es ergaben sich folgende Saughöhen:

Tabelle 2

Saugdauer in Min.		10	30	60	18
Saughöhe in mm	gepfropft	0	0	0	0
	ungepfropft	83	137	183	183

Der gepfropfte Zellstoff hat somit keine Saugfähigkeit für Wasser.

IR-Untersuchung der gepfropften Produkte

Die folgenden Messungen wurden am Beckman IR-5A-Spektralphotometer mit Natriumchloridoptik ausgeführt. Durch die „double-beam“-Einstellung werden die I_0 -Werte kompensiert. Die Durchlässigkeit wird in % registriert, die Maxima der Absorption erscheinen als Minima.

Für die quantitative Auswertung der Spektren bedienten wir uns des „Grundlinien-Verfahrens“, wonach eine gerade Linie, die Grundlinie, über dem Maximum gezogen und als Basis für die Extinktionshöhe verwendet wird. Die Extinktion koordiniert man dann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz mit dem Gehalt an absorbierenden Gruppen.

Herstellung der Präparate

Die Zellstoffproben wurden vor der Messung mindestens 3 Tage im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet. Für die Aufnahme von Spektren, die nur der qualitativen Analyse dienen, kann die Probe als Nujol-Suspension, als Film oder auch direkt, auf NaCl aufgebracht, verwendet werden. Zur quantitativen Bestimmung diente immer nur die KBr-Tablette.

Die Nujol-Suspensionstechnik

Ungefähr 1,5 mg der Probe werden mit 3 Tropfen Nujol in einer Achatreibschale so lange verrieben, bis eine gleichmäßige Suspension resultiert. Ein Tropfen der Suspension wird auf ein 3,5 cm großes Natriumchloridfenster in der Mitte aufgetragen und ein zweites Natriumchloridfenster daraufgepreßt. Die derart zwischen den Fenstern eingeschlossene Probe kann hierauf zur Messung gebracht werden. Die Absorption des Nujols bei 2950—2800 cm^{-1} , 1480—1430 cm^{-1} und 1390—1360 cm^{-1} ist bei der Auswertung zu berücksichtigen. Die Arbeitsweise ist auch für quantitative Bestimmungen anwendbar: man setzt der eingewogenen Probe einen bekannten Standard zu und vergleicht die Banden des Standards mit denen der Probe.

Man löst die Probe in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel auf. Eine entsprechende Menge dieser Lösung wird in einen Glasbecher mit 3 cm Durchmesser gebracht, der so hoch mit Quecksilber gefüllt ist, daß alle Unebenheiten ausgeglichen sind. Nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels kann der auf dem Quecksilber schwimmende Film mit einer Pinzette abgehoben werden. Nach dem Abspülen mit Wasser wird der Film, auf einem dünnen Draht hängend, im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet und hierauf in einen passenden Papperahmen gebracht.

Messung von Flüssigkeiten auf NaCl

Sie kann ähnlich der Messung von Nujol-Suspension durchgeführt werden. Bei viskosen, schwerflüchtigen Flüssigkeiten genügt eine gleichmäßige Verteilung auf einem Natriumchloridfenster. Durch Weglassen des Deckfensters wird die Transparenz nicht unwesentlich erhöht.

Die KBr-Tablette

Zu ihrer Herstellung wird 1 mg der getrockneten Probe mit 400 mg KBr (Fa. Merck, KBr für IR-Spektralanalyse) in einer Achatreibschale feinst verrieben (durch mindestens 30 Minuten). Das erhaltene Pulver wird im Preßzylinder unter leichtem Druck des Stempels 3 Min. lang bei 1 Torr gehalten, damit keine Luftblasen im Preßgut verbleiben. Dann wird der Druck des Stempels auf 200 kp/cm^2 erhöht und nach 5 Min. Preßdauer die Tablette aus dem Preßzylinder vorsichtig entfernt.

Meßergebnisse

Die durch Aufnahme der IR-Absorption zwischen 5000 und 650 cm^{-1} erhaltenen Spektren wurden nur bezüglich ihrer charakteristischen und für diese Arbeit wesentlichen Banden ausgewertet. Die Banden wurden nach Rao² identifiziert.

Das Spektrum des Zellstoffs

Der Zellstoff wurde in einer KBr-Tablette vermessen (Abb. 1). Bei 3500—3300 cm^{-1} zeigt sich eine sehr starke Bande, die einerseits der Dehnung des gebundenen OH in Polymeren, andererseits dem Restwasser der Tablette entspricht. Die Bande bei 1640—1610 cm^{-1} gehört an sich der Dehnungs-

² C. N. R. Rao, Chem. Applic. of Infrared Spectroscopy, New York, Academic Press 1963.

frequenz des Carboxylations an, dürfte aber hier hauptsächlich vom Restwasser des Zellstoffs und des KBr stammen. Die schwache Bande bei 1430 cm^{-1} und bei 1390 cm^{-1} wird der O—H-Pendelfrequenz in Alkoholen zugeschrieben. Zwischen 1150 und 1000 cm^{-1} befindet sich eine breite Bande, die der O—H-Dehnung in primären, sekundären und tertiären Alkoholen zugeordnet wird.

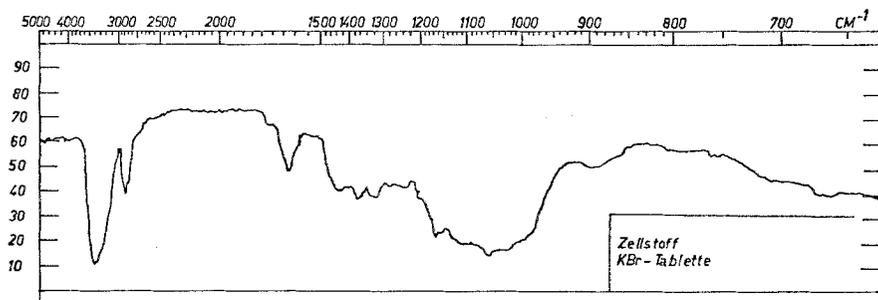


Abb. 1. KBr-Tablette mit Zellstoff

Der C—H-Deformationsschwingung kann die schwache Bande bei 892 cm^{-1} koordiniert werden; sie wäre für den Pyranosering spezifisch. Die C—H-Dehnungsfrequenz zeigt sich zwischen 2950 und 2800 cm^{-1} .

Das Spektrum des Dimethylsiloxans

Dimethylsiloxan von 440 cSt wurde zur Messung auf Natriumchlorid aufgebracht (Abb. 2). Gegenüber den Si—CH₃- und Si—O—Si-Frequenzen

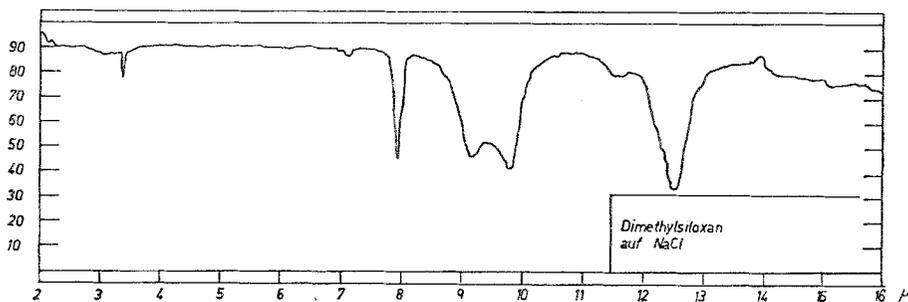


Abb. 2. Dimethylsiloxan auf NaCl

treten die C—H-Frequenzen stark in den Hintergrund. Die C—H-Dehnungsfrequenz scheint nur als schwache Bande bei 2950 cm^{-1} auf. Die starke Absorption bei 1260 cm^{-1} und 800 cm^{-1} ist auf die Si(CH₃)₂-Frequenz zurückzuführen, während die starke Doppelbande bei 1100 — 1000 cm^{-1} der offenkettigen Si—O—Si-Gruppierung zugeordnet wird.

Das Spektrum eines Siloxan-gepfropften Zellstoffes

Die Absorption des Pfpfproduktes zeigen Abb. 3a und 3b. Die starke Bande bei 3500 — 3300 cm^{-1} ist der O—H-Dehnungsfrequenz in Polymeren zuzuordnen. Sie ist für den Zellstoff spezifisch. Die C—H-Dehnungsfrequenz

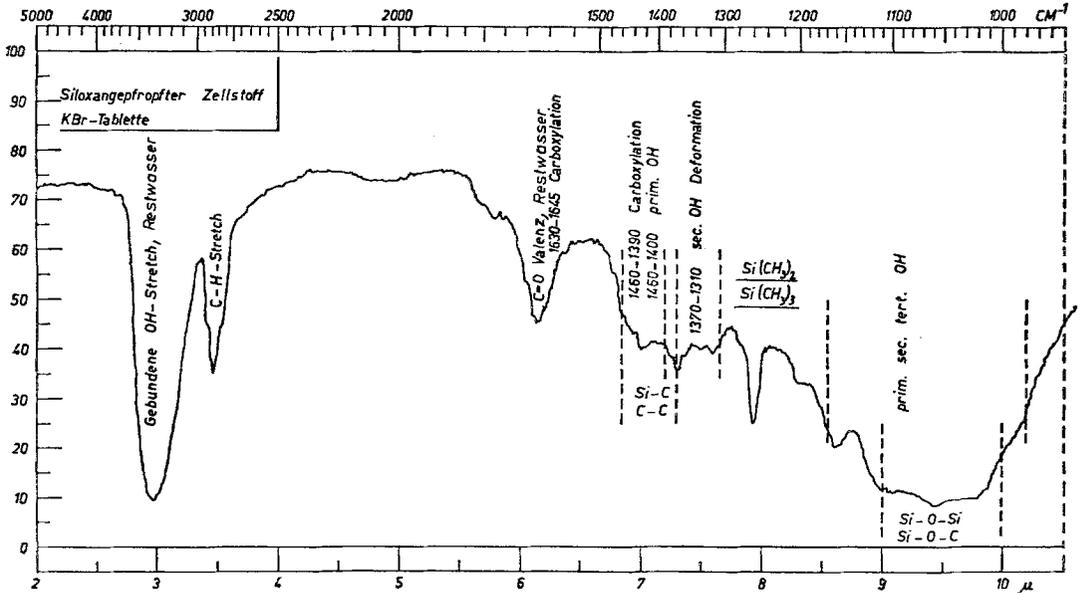


Abb. 3 a. KBr-Tablette mit siloxangepfropftem Zellstoff

zwischen $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ wird zwar größtenteils vom Zellstoff verursacht, doch liegt hier auch eine Überlagerung der C—H-Frequenz des CH_3 im Siloxan vor. Die Schwingung zwischen $1640\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ ist auf den Wassergehalt

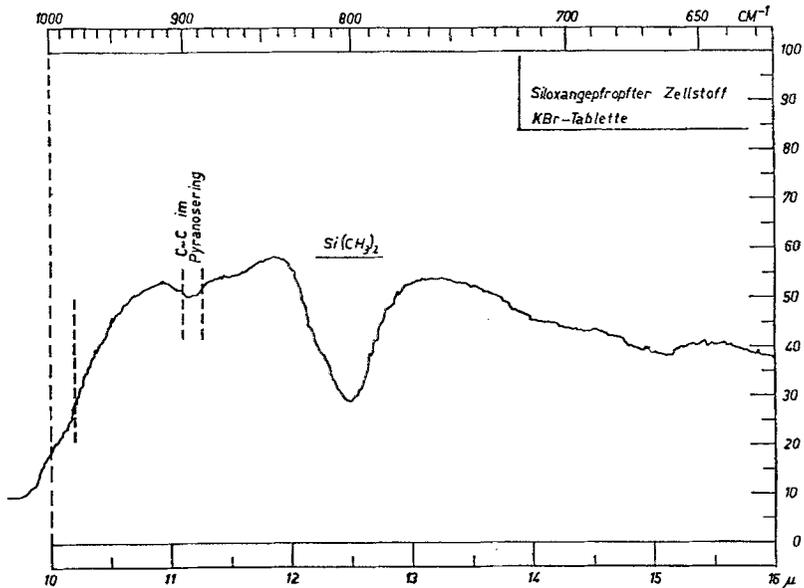


Abb. 3 b. KBr-Tablette mit siloxangepfropftem Zellstoff

des Zellstoffs und des KBr zurückzuführen. Bei 1400 cm^{-1} scheinen die C—C- und C—Si-Frequenzen auf, doch bildet der Zellstoff in diesem Gebiet eine flache Senke aus, die keine Zuordnung zuläßt. Bei 1260 cm^{-1} zeigt sich eine sehr starke Bande, die der Si—CH₃-Frequenz im —Si(CH₃)₂— und —Si(CH₃)₃ koordiniert werden muß.

Im Gebiet $1150\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ überlagern sich schon beim Zellstoff die C—OH-Dehnungsfrequenzen der primären und sekundären Alkohole. Dazu kommen nun im Pfropfprodukt noch die Frequenzen des Si—O—Si und des Si—O—C. Die darauffolgende schwache Bande bei 892 cm^{-1} , die vielleicht der Ringfrequenz des Pyranoseringes zuzuordnen wäre, tritt auch im Pfropfprodukt auf. Die breite Bande bei 800 cm^{-1} wird vom —Si(CH₃)₂— allein verursacht.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das Zellstoffspektrum vom Siloxanspektrum überlagert ist. Die beiden Banden bei 1260 und 800 cm^{-1} sind für das —Si(CH₃)₂— spezifisch. Im Bereich der Si—O—Si— und Si—O—C-Frequenzen scheinen die C—OH-Frequenzen so stark auf, daß eine breite Senke entsteht, die jede Differenzierung der einzelnen Banden unmöglich macht.

Aufstellung einer Eichkurve nach dem Grundlinien-Verfahren

1 mg Zellstoff wurde auf einer Mikrowaage genau eingewogen und mit 400 mg KBr zu einer Tablette verpreßt. Nach der Aufnahme des Zellstoffspektrums wird die Tablette gewogen und mit einem feinen

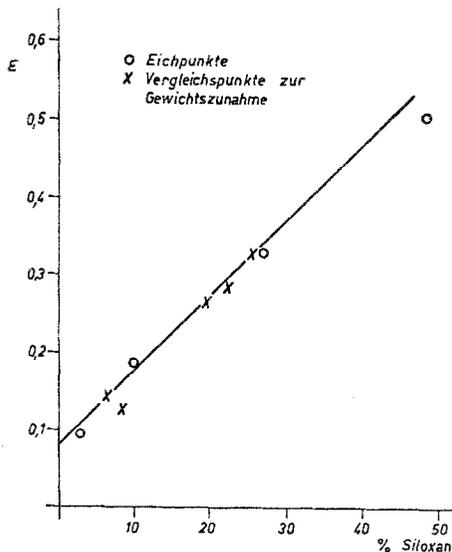


Abb. 4. Eichkurve zur Bestimmung des Siloxangehaltes

Haarpinsel Dimethylsiloxan aufgetragen. Die Gewichtszunahme ergibt den Siloxangehalt. Da der Pfropfgehalt *A* immer als Gewichtszunahme

in % angegeben wird, soll die Konzentration in der Eichkurve ebenfalls in A% angegeben werden:

$$A\% = \frac{G - Z}{Z} \times 100$$

Die scharfe Bande bei 1260 cm^{-1} wird zur quantitativen Bestimmung verwendet.

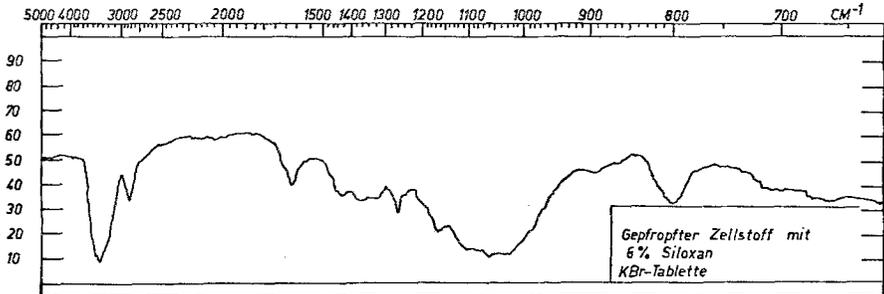


Abb. 5. KBr-Tablette: gefropfter Zellstoff mit 6% Siloxangehalt

Trägt man die Extinktion gegen A% auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 4), die uns in der Folge als Eichgerade dienen soll.

Die Spektren der gefropften Zellstoffe

Von den gefropften Mustern wurden fünf in bezug auf A verschiedene Proben ausgewählt. Die Spektren sind in Abb. 5 und Abb. 6 wieder-

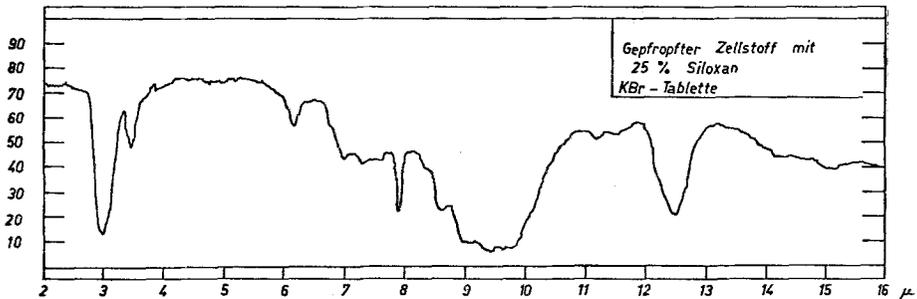


Abb. 6. KBr-Tablette: gefropfter Zellstoff mit 25% Siloxangehalt

gegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf die durch Gewichtszunahme gefundenen A-Werte. Die Tabelle 3 zeigt den Vergleich der Zahlen für A%, gewonnen auf Grund der Auswertung der Spektren, mit jenen, die sich aus der Gewichtszunahme ergeben haben. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Daraus folgt, daß die IR-Methode zur Ermittlung von A geeignet ist.

Tabelle 3

Versuchs-Nr.	Extinktion	A% aus Eichkurve	A% aus der Gewichtszunahme
1	0,146	6,5	6
2	0,123	4,5	8
3	0,266	19,0	19,0
4	0,323	25,0	25,0
5	0,280	20,5	22,0

Schlußwort

Die Fortsetzung des Studiums der Probleme um die Silylierung der Cellulose im Wege von Pfpfreaktionen scheint uns aussichtsreich. Hier müßte zunächst die experimentelle Basis entsprechend erweitert werden, um vor allem geeignetere Methoden zur Gewinnung von Pfpfprodukten zu entwickeln. Hand in Hand damit könnte eine erste Prüfung der gewonnenen Stoffe auf ihre praktische Verwendbarkeit durchgeführt werden.

Als ein weiteres Ziel wäre die Erforschung der Struktur silylierter Cellulosen in bezug auf die Länge und Dichte der aufgesetzten Ketten sowie ihre Verteilung am Rückgratmolekül zu setzen. Es ist möglich, daß sich die Lösung solcher Probleme, wegen der stärkeren Unterschiede zwischen Rückgrat und Seitenkette, an Siliconcellulosen einfacher gestalten könnte als an ähnlichen Produkten der Cellulosepfpfung mit Kohlenstoffmonomeren.

Der Scott Paper Company, Overseas Division, Zürich, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.