

# HERSTELLUNG VON TRIMETHYL-SILYL-ZELLULOSE MITTELS HEXAMETHYL-DISILAZAN IN PYRIDIN

Von

J. NAGY, A. BORBÉLY-KUSZMANN, K. BECKER-PÁLOSSY  
und E. ZIMONYI-HEGEDÜS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 25. November 1971)

Die Silikone erschienen Anfang der vierziger Jahre auf dem Weltmarkt und gewannen alsbald an industrieller Bedeutung. Ihren schnellen Erfolg verdankten sie den vorteilhaften physikalischen und chemischen Eigenschaften, die die Lösung vieler bis dahin unlösbar erscheinender Probleme ermöglichten.

Die vorteilhaften Eigenschaften der Silikone wurden bisher hauptsächlich in der elektrischen Industrie, im Maschinenbau und in der keramischen Industrie ausgenutzt; in der Textilindustrie wurden die Silikone vor allem wegen ihrer Hydrophobie angewendet.

Zum Hydrophobieren der Textilien wurde zuerst mit der in der keramischen und in der Glasindustrie bewährten Technologie das Trimethyl-chlorsilan ausprobiert. Diesbezügliche Untersuchungen wurden 1942 von PATNODE [1], 1946 von HYDE [2] unternommen und auch die Patentschrift der British Thomson Houston Co. 1946 [3] befaßt sich mit dieser Technologie. Dieses Verfahren fand aber in der Textilindustrie keine verbreitete Anwendung, da sowohl die Salzsäure, die sich bei der Hydrolyse des Trimethyl-chlorsilans bildete, als auch die für die Fixierung des Polymerfilms notwendige Wärmebehandlung die meisten Textilien beschädigten.

SCHUYTEN und Mitarbeiter [4] stellten schon damals fest, daß die aktiven Protone der Hydroxylgruppen der Zellulosemoleküle auf Einwirkung von Trimethyl-chlorsilan gegen Trimethyl-silyl-Gruppen  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]$  ausgetauscht, d. h. silyliert werden. Es ist bekannt, daß die Zellulose viele Hydroxylgruppen enthält, die ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen; werden nun die Protone einiger oder aller Hydroxylgruppen durch Trialkyl-silyl-Gruppen ersetzt, können sich die Eigenschaften der Zellulose grundlegend ändern. Durch Silylierung gelang es besonders, die Löslichkeit der Zellulose zu beeinflussen und neue Derivate herzustellen, die auch in organischen Lösungsmitteln löslich waren.

SCHUYTEN und Mitarbeiter untersuchten, unter Anwendung von Trimethyl-chlorsilan als Silylierungsmittel, die weiteren Silylierungsmöglichkeiten der Zellulose in Pyridin.

Sie bewiesen, daß bei dieser Silylierungsmethode das Ergebnis der Sily-

lierung und die Qualität des Endproduktes von mehreren Faktoren abhängt (von der Qualität der benutzten Zellulose, der Vorbehandlung, der Quantität des Silylierungsmittels und von der Zeitdauer und Temperatur der Reaktion).

Bei der Untersuchung der optimalen Parameter des Silylierungsreaktion kamen sie zu dem Ergebnis, daß die maximale Silylierung mit Linter-Schleier als Ausgangsmaterial erreicht werden konnte.

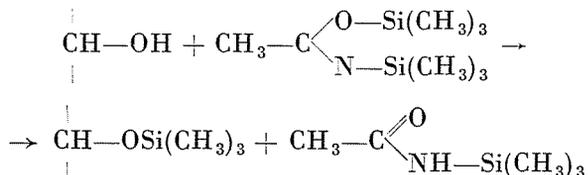
Im weiteren untersuchten sie auch den Einfluß des Molverhältnisses Zellulose : Silylierungsmittel auf die Effektivität der Silylierung. Es wurde festgestellt, daß bei der Erhöhung der Zahl der Trimethyl-chlorsilan-Mole je Glukose-Einheit eine maximale Silylierung (2,75 Trimethyl-silyl-Gruppen pro Glukose-Einheit) dann erzielt werden kann, wenn 6—7 Mol Trimethyl-chlorsilan je Glukose-Einheit eingesetzt werden.

Die Untersuchung der optimalen Reaktionstemperatur der Silylierung führte zu der Erkenntnis, daß die Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam abläuft und sich am schnellsten beim Siedepunkt des Pyridins abspielt.

Auch HARTWIG und Mitarbeiter [11] befaßten sich mit der Silylierung der Zellulose. Als Silylierungsmittel benutzten sie Trimethyl-chlor-silan, Dimethyl-dichlor-silan und die entsprechenden Methyl-acetoxy-silane. Als Lösungsmittel verwendeten sie Pyridin, Chinolin bzw. Isochinolin, die gleichzeitig auch als säurebindende Mittel wirkten. Auch diese Verfasser kamen zu der Schlußfolgerung, daß mit einem größeren Silylierungsmittel-Überschuß ein höherer Silylierungsgrad erreicht wird.

Was die Löslichkeit der mit Trialkyl-chlorsilanen silylierten Zellulose-derivate in organischen Lösungsmitteln betrifft, so sind die Literaturangaben sehr widersprechend. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das handelsübliche Trimethyl-chlorsilan di- und trifunktionelle Verunreinigungen enthält, die eine Vernetzung der silylierten Produkte herbeiführen und somit deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln herabsetzen. KLEBE und Mitarbeiter [5] bewiesen, daß falls das Trimethyl-chlorsilan vorher mit Hilfe von wenig Saccharose von den nachteiligen Verunreinigungen befreit wird, auch in diesem Falle in organischen Lösungsmitteln lösliche silylierte Zellulose-derivate hergestellt werden können.

Für die Silylierung der Zellulose wurden auch andere Silylierungsmittel herangezogen. KLEBE und FINKBEINER [6] benutzten nach ihrem 1969 patentierten Verfahren verschiedene Hexaalkyl- (oder aryl-)disilazane bzw. Bis-Trimethyl-silyl-azetamid in N-Alkyl-pyrrolidon bzw. Hexaalkyl-phosphoramid als Lösungsmittel.



Zu den Silylierungsversuchen benutzten sie Baumwolle und aus Holz hergestellte Zellulose. Das Ausgangsmaterial wurde sorgfältig von Pentosanen, Harz und Lignin befreit. Die Menge des angewandten Silylierungsmittels — je Glukose-Einheit — wurde von dem Grad der Silylierung bestimmt, der erreicht werden sollte. Die Reaktionstemperatur wurde je nach der Qualität der Silylierungsmittel in einem weiten Bereich (15—150 °C) variiert. Durch die Qualität des Silylierungsmittels wurde auch die Quantität des Lösungsmittels bestimmt.

Die nach der Methode dieser Verfasser hergestellten verschiedenen Zellosederivate lösten sich in apolaren Lösungsmitteln.

BREDERECK, STRUNK und MENRAD [7] wählten ebenfalls Silylamid (N-Trimethyl-silyl-azetamid) als Silylierungsmittel und stellten Zellosederivate mit einem Silylierungsgrad von 2,4—2,8 her. Als Ausgangsmaterial benutzten sie Zellulose-Azetate bzw. regenerierte Zellulose und als Lösungsmittel Tetralin bzw. Cyclohexanon, in denen sich das Endprodukt der Reaktion löste oder wenigstens quoll.

Tris-o-Trimethyl-silyl-Zellulose erhielten sie auch dann, wenn sie Zellulose ohne Lösungsmittel mit N-Trimethyl-silylazetamid 6 Stunden lang bei 170—180 °C in der Schmelze reagieren ließen. Das Azetamid wurde mit Azeton aus dem Reaktionsprodukt herausgelöst und so ein reines silyliertes Zellosederivat hergestellt.

### Modelluntersuchung zur Herstellung von Trimethyl-Silyl-Zellulose

Die in der Literatur beschriebenen Silylierungsmethoden der Zellulose veranlaßten uns, ein Verfahren auszuarbeiten, das die Herstellung silylierter Zellosederivate auch unter den Bedingungen Ungarns ermöglicht. Die Trimethyl-silyl-Zellulose könnte nämlich anhand ihrer günstigen Eigenschaften eine ähnliche industrielle Bedeutung erreichen, wie die heute bekannten und weit verbreiteten anderen Zellosederivate (Nitrozellulose, Zellosaezetat, Benzylzellulose).

Von den erwähnten Methoden schien die von KLEBE und Mitarbeitern [6] ausgearbeitete, nach der sie Hexaalkyl-disilazan als Silylierungsmittel benutzten, die günstigste zu sein.

Hexaalkyl-disilazan und insbesondere Hexamethyl-disilazan haben als Silylierungsmittel zwei Vorteile: sie sind leicht rein herstellbare und verhältnismäßig billige industrielle Produkte.

Da die von KLEBE und Mitarbeitern [6] benutzten Lösungsmittel (N-Alkylpyrrolidon, Hexaalkyl-phosphoramid) ihres hohen Preises wegen für industrielle Zwecke nicht in Frage kamen, sahen wir uns gezwungen, ein Stickstoff enthaltendes, basisches Lösungsmittel zu wählen, das gleichzeitig ein großindustrielles Erzeugnis ist.



schnitten ( $5 \times 50$  mm). Das ausgewaschene und zerkleinerte Ausgangsmaterial wurde 8 Stunden lang bei Unterdruck (20 Torr) und  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt der getrockneten Proben beträgt den Literaturangaben [9] gemäß 0,5%.

Bei der Ausarbeitung der optimalen Reaktionsparameter mußte folgendes geprüft werden:

1. Das günstigste Verhältnis Glukose-Einheit zu Trimethyl-silyl Gruppen, bei dem unter den gegebenen Umständen maximale Silylierung erreicht wird.
2. Die für die Silylierung günstigste Temperatur.
3. Die optimale Reaktionsdauer bei einem gegebenen Silylierungsmittel-Überschuß und einer gegebenen Temperatur.

In der Versuchsreihe wurde auf einmal immer nur ein Parameter geändert und die Ergebnisse der einzelnen Versuche wurden anhand der gravimetrischen Bestimmung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes der erhaltenen Stoffe ausgewertet.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches war in jedem Falle gleich:

- 2 g Zellophan
- 200 g abs. Pyridin
- x g Hexamethyl-disilazan

und auch die Aufarbeitung war die gleiche. Nach der Beendigung der Silylierung wurde das Silylierungsgemisch unter 200 Torr und bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Das zurückbleibende silylierte Produkt wurde gewaschen, getrocknet und analysiert.

### 1. Bestimmung des optimalen Molverhältnisses

Um die optimale Menge des Silylierungsmittels zu bestimmen, wurde in einer Versuchsreihe bei konstanter Reaktionstemperatur (Siedehitze) und gleicher Zeitdauer (4 Stunden) das Verhältnis Glukose-Einheiten zu Trimethyl-silyl-Gruppen in folgenden Grenzen geändert

1 : 4; 1 : 6; 1 : 8 ... 1 : 14; 1 : 16; 1 : 18.

Es wurde festgestellt, daß dieses Verhältnis wenigstens 1 : 6 betragen muß, um überhaupt einen Effekt zu erreichen. Dabei wurde nur ein geringer Teil der Ausgangszellulose in Toluol lösliche Produkte umgewandelt. Das optimale Verhältnis  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen pro Glukose-Einheit ist 1 : 16, da in diesem Falle nur eine minimale Menge nicht reagierter Zellulose zurückbleibt und sich das isolierte Produkt in Toluol löst.

### 2. Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur

In dieser Versuchsreihe wurde bei dem im vorigen bestimmten Verhältnis Glukose-Einheit : Trimethyl-silyl-Gruppen eine Reaktionsdauer von 4 Stunden vorgesehen. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbad gewärmt, dessen Temperatur zwischen 40 und 150 °C um je 10 Grad erhöht wurde. (Bei 150 °C Badtemperatur entsprach die Temperatur des Reaktionsgemisches der Refluxtemperatur des Pyridins.)

Als Ergebnis der Versuchsreihe wurde festgestellt, daß sich die Reaktion bei Badtemperaturen unter 80 °C binnen 4 Stunden nicht abspielte.

Das am besten silylierte Produkt wurde erhalten, wenn das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang gekocht wurde.

### 3. Bestimmung der optimalen Reaktionsdauer

Das Reaktionsgemisch wurde bei einem gegebenen Verhältnis Glukose-Einheit : Trimethyl-silyl-Gruppen 4 bzw. 8 Stunden lang gekocht.

Es wurde beobachtet, daß die Beendigung der Reaktion unter den gegebenen Umständen durch das Auftreten einer Gelformation gekennzeichnet wird. Bei einem gegebenen Molverhältnis wird die maximale Silylierung in 4 bis 5 Stunden erreicht. Bei verlängerter Reaktionsdauer werden die Trimethyl-silyl-Gruppen aus der silylierten Zellulose zum Teil eliminiert, wodurch die Löslichkeit des Produktes in organischen Lösungsmitteln nachteilig beeinflußt wird.

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuchsreihe, die unsere Schlußfolgerungen ermöglichten, sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Änderung des Silylierungsgrades [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si je Glukose-Einheit] in Abhängigkeit von der Quantität des Silylierungsmittels und der Reaktionsdauer

Glukose-Einheit: (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) Gruppe	Reaktionsdauer (Stunde)	Silylierungsgrad Trimethylsilyl- gruppe/Glukose- Einheit	SiO <sub>2</sub> %
1 : 6	4	—	—
1 : 8	4	—	—
1 : 10	4	0,63	15,2
1 : 12	4	0,99	23,4
1 : 14	4	1,08	25,8
1 : 16	4	1,38	33,0
1 : 6	8	—	—
1 : 8	8	—	—
1 : 10	8	0,57	13,6
1 : 12	8	0,84	20,0
1 : 14	8	1,01	24,1
1 : 16	8	1,21	29,9

Die Ergebnisse der in Pyridin mit Hexamethyldisilazan durchgeführten Silylierungen bewiesen eindeutig, daß die optimale Reaktionsdauer bei der Siedetemperatur des Pyridins 4 Stunden beträgt und die maximale Silylierung bei einem Verhältnis 1 : 16 Glukose-Einheit zu Trimethyl-silyl-Gruppen erreicht wird.

Aus den Daten der Tabelle geht auch hervor, daß von den bei gleichem Molverhältnis durchgeführten Silylierungen immer die Endprodukte der vierstündigen Reaktion einen höheren Silylierungsgrad auswiesen.

Dies kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß ein Teil der Trimethyl-silyl-Gruppen durch den katalytischen Einfluß des Pyridin-Chlorohydrats wieder abgespaltet wird. Die Desilylierung steigt parallel zum Silylierungsgrad, da der Polykondensationsgrad mit fortschreitender Reaktion abnimmt und die Trimethyl-silyl-Gruppen von den Enden der Zellulose-Bruchstücke mit niedrigerem Polykondensationsgrad leichter abgespaltet werden.

Die hergestellten Trimethyl-silyl-Zellulose-Proben wurden infrarot spektroskopisch untersucht und ihr  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät IR 20 mit Filmtechnik aufgenommen. In jeder Probe konnten die  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Valenzschwingung, die  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -Bande sowie die OH-Bande identifiziert werden [10].

Die charakteristischen Daten der IR-Spektren der silylierten Produkte sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Charakteristische IR-Frequenzen der silylierten Zellosederivate

OH : $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\nu\text{Si}-\text{CH}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{C}-\text{OH}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1 : 10	1250	845	3490
1 : 12	1252	845	3490
1 : 14	1252	845	3490
1 : 16	1252	845	3490

## Experimenteller Teil

### 1. Vorbereitung des Ausgangsmaterials

Zu den Modellversuchen benutzten wir handelsübliches Zellophan als Ausgangsmaterial. Die Zellophanbogen wurden zuerst eine Stunde lang in fließendem Wasser gewaschen, dann mit destilliertem Wasser abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Die lufttrockenen Bogen wurden zu Streifen zerschnitten und 8 Stunden lang bei 80 °C, unter 20 Torr getrocknet.

## 2. Silylierung des Zellophans in Pyridin mit Hexamethyl-disilazan

Die Silylierung des gemäß Punkt 1 vorbereiteten Zellophans wurden in einem mit Rührer, Tropftrichter und Refluxkühler versehenen 500 ml Dreihalskolben vorgenommen. 2 g Zellophan wurden in 200 ml Pyridin mit 8,4 g Hexamethyl-disilazan bei einem Verhältnis 1 : 10 Glukose-Einheit zu Trimethylsilyl bei 150 °C 4 Stunden lang gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Hexamethyl-disilazan unter 200 Torr abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde in Toluol gelöst und die in Toluol unlöslichen Zellulosepartikeln, die nicht reagierten, wurden aus dem nicht silylierten Produkt abfiltriert. Das Toluol wurde von der Silylzellulose-Lösung unter 20–30 Torr in einem Filmevaporator entfernt.

### Zusammenfassung

Trimethyl-silyl-Zellulose wurde mit Hexamethyldisilazan in Gegenwart einer katalytischen Menge von Trimethyl-chlorsilan in Pyridin hergestellt. Die optimalen Parameter der Silylierungsreaktion (das günstigste Verhältnis Silylierungsmittel zu Hydroxylgruppen, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer) wurden bestimmt.

Auch der Mechanismus der Silylierungsreaktion und die katalytische Wirkung des Trimethyl-chlorsilans wurden studiert.

### Literatur

1. PATNODE, W. J.: U. S. Patent 2.306.222 (1942).
2. HYDE, J. F.: U. S. Patent 2.413.050 (1946).
3. British Thomson Houston Co. B. P. 575.696 (1946).
4. SCHUYTEN, H. A.—WEAVER, I. W.—REID, J. D.—JÜRGENS, I. F.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1919 (1948).
5. KLEBE, I. F.—FINKBEINER, H. L.: J. of Polim. Science, **7**, 1947 (1969).
6. FINKBEINER, H. L.—KLEBE, J. F.: U. S. Patent 3.432.488 (1969).
7. BREDERECK, K.—STRUNK, K.—MENRAD, H.: Makromol. Chem. **126**, 139 (1969).
8. HENGLEIN, F. A.—SCHEINOST, K.: Makromol. Chem. **18/19**, 102, **21**, 59 (1956).
9. WHISTLER: Methode in Carb. Chem. III. Academic Press, New York—London (1963).
10. HOLLY, S.—SOHÁR, P.: Infravörös spektroszkópia. Budapest (1968).
11. HARTWIG A — SCHUYTEN H. A. — WEAVER, J. W. — REID, J. D: U. S. Patent 2.562. 955 (1946)

Ass. Prof. Dr. József NAGY  
 Dr. Anna BORBÉLY-KUSZMANN  
 Dr. Katalin BECKER-PÁLOSSY  
 Emese ZIMONYI-HEGEDÜS

H-1521 Budapest,