

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des  
Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

## Der fibrilläre Bau natürlicher und künstlicher Cellulosefasern

299. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen<sup>1)</sup>

Von Magda Staudinger

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1942)

### 1. Einleitung

Bei der Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen hat sich in vielen Fällen der „Modellversuch“ bewährt<sup>2)</sup>, der darin besteht, daß an Stelle eines komplizierten Naturproduktes zuerst ein synthetisch zugängliches, einfach gebautes Produkt von möglichst ähnlichen Eigenschaften untersucht wurde. Auf Grund der Erfahrungen an solchen Modellstoffen konnte dann die Konstitutionsaufklärung der ihnen ähnlichen Naturprodukte und ihrer häufig unbeständigen Lösungen vorgenommen werden. In dieser Weise dienten z. B. die Polyoxyethylene als Modell der Cellulose<sup>3)</sup>, das Polystyrol als Modell des Kautschuks<sup>4)</sup> usw.

Dieser Weg wurde auch beschritten bei der mikroskopischen Untersuchung charakteristischer Strukturen makromolekularer

<sup>1)</sup> 298. Mitt. über makromolekulare Verbindungen, E. Husemann u. O. H. Weber, Naturwiss. **30**, 280 (1942); gleichzeitig 81. Mitt. über Cellulose; 80. Mitt. a. a. O.

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose. Verlag Springer 1932.

<sup>3)</sup> H. Staudinger, H. Johner u. R. Signer, G. Mieu. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. **126**, 425 (1927).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

Stoffe<sup>1)</sup>. Hier handelte es sich darum, festzustellen, inwiefern solche Strukturen durch den makromolekularen Bau der Produkte bedingt sind, und inwiefern sie Biostrukturen darstellen, also Wachstumsergebnisse der lebenden Substanz. Von solchen Strukturen interessierte vor allem zunächst der fibrilläre Bau mancher makromolekularen Produkte, der besonders charakteristisch bei Cellulosefasern in Erscheinung tritt.

Als Modellsubstanzen dienten für diese Untersuchungen<sup>1)</sup> einmal wiederum Polyoxyethylene und ferner eine synthetische Faser aus Polyäthylenoxyd<sup>2)</sup>. Diese Produkte besitzen ebenfalls einen fibrillären Aufbau. Eine eingehende Untersuchung der polymerhomologen Reihe der Polyäthylenoxyde zeigte, daß dieser fibrilläre Bau um so stärker in Erscheinung tritt, je höher der Polymerisationsgrad des Produktes ist. So ist ein Polyäthylenoxyd vom Polymerisationsgrad 55 ein pulveriges, feinkristallines Produkt; bei einem Polyäthylenoxyd vom Polymerisationsgrad 270 beobachtet man die Ausbildung kurzer Fibrillen, die mit steigendem Polymerisationsgrad immer länger werden. Aus Polyäthylenoxyd vom Polymerisationsgrad über 1000 kann man schließlich Fasern herstellen, deren ganzer Habitus dem einer Baumwollfaser sehr ähnlich ist.

Derselbe fibrilläre Bau wurde auch bei dem  $\beta$ -Polyoxyethylen beobachtet, dessen Polymerisationsgrad aus licht-<sup>1)</sup> und elektronenmikroskopischen<sup>3)</sup> Untersuchungen auf etwa 2000 geschätzt worden ist.

Die Untersuchung dieser synthetisch dargestellten Stoffe zeigte, daß die Ausbildung von Fibrillen an das Vorhandensein linearer Makromoleküle gebunden ist. Diese Eigenschaft scheidet daher als „Biostruktur“ aus; sie ist vielmehr eine makromolekulare Eigentümlichkeit.

An Hand dieser Erfahrungen schien es nun von Interesse, polymerhomologe Reihen von nativen Fasercellulosen zu untersuchen, um den Einfluß des Polymerisationsgrades auf ihren

<sup>1)</sup> H. Staudinger, M. Staudinger, E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) 37, 403 (1937); Mellands Textilber. 1937, Nr. 11.

<sup>2)</sup> Vgl. E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) 21, 162 (1933).

<sup>3)</sup> M. v. Ardenne u. D. Beischer, Z. physik. Chem. (B) 45, 465 (1940).

Habitus festzustellen und zu versuchen, makromolekulare Strukturen und Biostrukturen zu scheiden.

## 2. Naturfasern

Für diese Untersuchungen wurden verwandt Ramie- und Baumwollfasern, deren Cellulose mit 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 2%-iger NaOH verschieden stark abgebaut war<sup>1)</sup>; es standen ferner Ramiefasern zur Verfügung, die aus frischen Ramiepflanzen<sup>2)</sup> präpariert wurden; endlich wurden Flachsfasern aus frischen jungen Pflanzen, die 4 Wochen alt waren, mit Flachsfasern aus Mumienbinden verglichen. Die Cellulose der letzteren weist

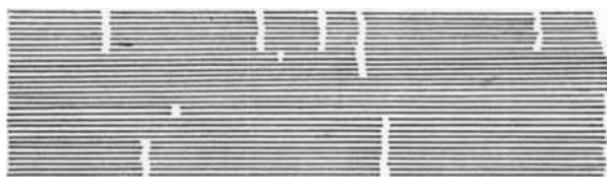


Abb. 1 a. Lagerung der Makromoleküle abgebauter Fasern.  
(Durchschnittlicher Polymerisationsgrad 300.)

Durchmesser der zwischenmolekularen Spalten = 4--5 Å.

einen Polymerisationsgrad von nur 160—210 auf<sup>3)</sup>. Letztere Fasern und die bis auf einen Polymerisationsgrad von 300 abgebauten Ramie- und Baumwollfasern weisen eine geringe Festigkeit auf<sup>4)</sup>. Dies ist auf die große Zahl zwischenmolekularer Querspalten zurückzuführen, deren Auftreten durch Abb. 1 a veranschaulicht wird<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. J. Jurisch, Ver. Z. Zellwolle, Kunstseide u. Seide 44, 375 (1939).

<sup>2)</sup> Für die Überlassung des Materials im Sommer 1939 möchte ich der Direktion der Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft in Emmendingen auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. F. Reinecke, Melliands Textilber. 20, 109 (1939).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. J. Jurisch, Melliands Textilber. 20, 693 (1939).

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. J. Jurisch, Melliands Textilber. 20, Abb. 4, S. 693 (1939). G. V. Schulz u. E. Husemann [Z. physik. Chem. (B) 51, (1942) im Druck] machen das Auftreten der Querspalten dadurch verständlich, daß die Cellulosemoleküle in gleichmäßigen Abständen leichter spaltbare Bindungen enthalten, die in nativen Fasern in Ebenen angeordnet sind.

Synthetische Fasern weisen auf Grund ihrer Entstehung keine derartigen Spalten auf (vgl. Abb. 1 b).

Im Gegensatz zu der polymerhomologen Reihe der Polyäthylenoxyde zeigte sich bei den nativen Fasern trotz ihres sehr verschiedenen Polymerisationsgrades unter dem Mikroskop immer dasselbe Bild. Es war hier kein Unterschied festzustellen zwischen einer Ramiefaser vom Polymerisationsgrad 3000 bis herab zu einer solchen vom Polymerisationsgrad 300, und ebenso bei den Baumwollfasern verschiedenen Polymerisationsgrades. Nur die Flachsfasern der Mumienbinden erscheinen gegenüber den frischen Fasern geschrumpft. Sonst hatten die Fasern dasselbe Aussehen, auch in polarisiertem

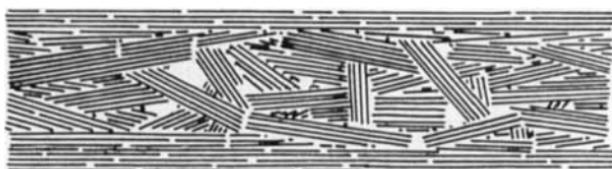


Abb. 1 b. Lagerung der Makromoleküle von Kunstfasern.  
(Durchschnittlicher Polymerisationsgrad 300.) Man beachte die Hohlräume.

Licht. Auch röntgenographische Untersuchungen ergaben für diese verschiedenen Ramie- und Baumwollfasern die gleiche Textur und vor allem gleiche Krystallitgröße<sup>1)</sup>.

Nach den Ergebnissen an der polymerhomologen Reihe der Polyäthylenoxyde war dieses Resultat zunächst überraschend. Es ist also nicht ein erlei, ob man eine polymerhomologe Reihe von Fasern durch Aufbau oder durch Abbau gewinnt. Stellt man eine solche Reihe von Produkten synthetisch her, so treten die spezifisch makromolekularen Eigenschaften um so stärker in Erscheinung, je höher der Polymerisationsgrad des entstehenden Stoffes ist. Baut man dagegen eine native Faser durch eine topochemische Reaktion ab, so daß eine polymerhomologe Reihe von Fasercellulosen entsteht, so tritt der Abbau zunächst äußerlich nicht in Erscheinung. So zeigten alle untersuchten Fasern den charakteristischen fibrillären Aufbau.

<sup>1)</sup> E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939); Z. physik. Chem. (B) 45, 193 (1940); E. Plötze, Naturwiss. 29, 707 (1941).

Eine einmal in der Natur gebildete makromolekulare Struktur erweist sich also als außerordentlich stabil. Sie bleibt erhalten, auch wenn die Makromoleküle des Naturproduktes stark abgebaut sind.

Die Tatsache eines starken Abbaues von Faserzellulosen tritt erst dann in Erscheinung, wenn man die Fasern irgend einer mechanischen Behandlung oder einer Quellung unterwirft.



Abb. 2. Ramiefaser aus einer jungen Pflanze; DP 3000. Vergr. 360 ×.

Unterzieht man die frischen Ramiefasern und diejenigen mit stark abgebauter Cellulose einer Bearbeitung durch Hämmern, Klopfen oder Drücken, so zeigen sie je nach dem

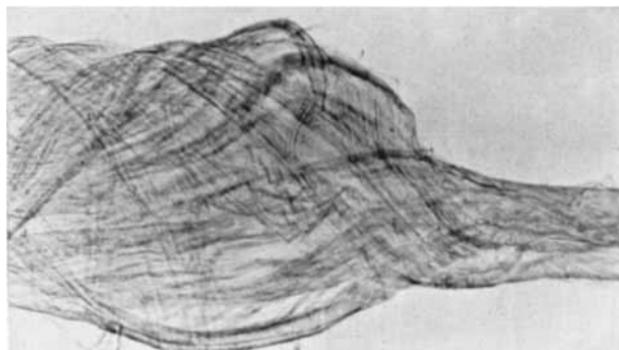


Abb. 3. Ramiefaser vom DP 3000, gehämmert. Vergr. 360 ×.

Polymerisationsgrad der Cellulose ganz verschiedene Bilder. Eine frische Ramiefaser (DP der Cellulose 3000, vgl. Abb. 2) aus dem Stengel einer jungen Pflanze präpariert, sieht nach einer derartigen Behandlung wie ein auseinandergerolltes Seil aus (vgl. Abb. 3).

Eine Faser mit abgebauter Cellulose vom DP 300 weist dagegen bei dieser Beanspruchung vielfache Querbrüche auf (vgl. nachstehende Abb. 4).

Diese Untersuchungen bringen den Beweis für die frühere Annahme von Staudinger und Jurisch<sup>1)</sup>, daß in den oxydativ und hydrolytisch abgebauten Fasern die Brüchigkeit auf dem Vorhandensein von Querspalten beruht (vgl. auch Abb. 1). Noch deutlicher werden diese Bilder, wenn man die Fasern

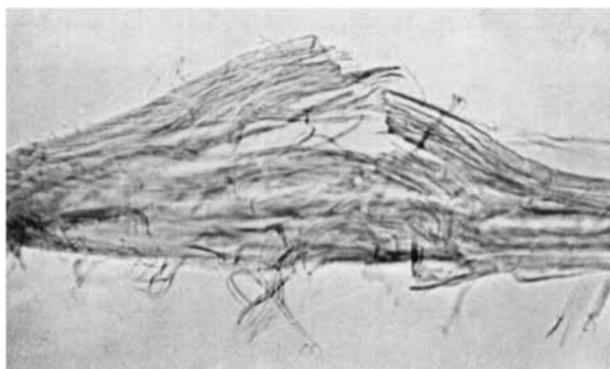


Abb. 4. Abgebaut Ramiefaser vom DP 300, gehämmert. Vergr. 360 ×.

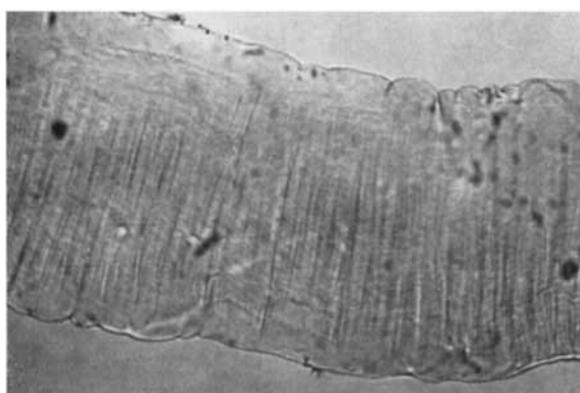


Abb. 5. Ramiefaser aus einer jungen Pflanze, DP 3000, in Schweizers Reagens gequollen. Vergr. 360 ×.

in 11%iger NaOH oder in Schweizerlösung leicht aufquellen läßt. Dabei beobachtet man bei Fasern mit intakter oder wenig abgebauter Cellulose unter gleichen Bedingungen eine

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. J. Jurisch, Melliands Textilber. 20, 693 (1939).

wesentlich stärkere Quellung, als bei Fasern mit niedermolekularer Cellulose (vgl. Abb. 5 und 6).

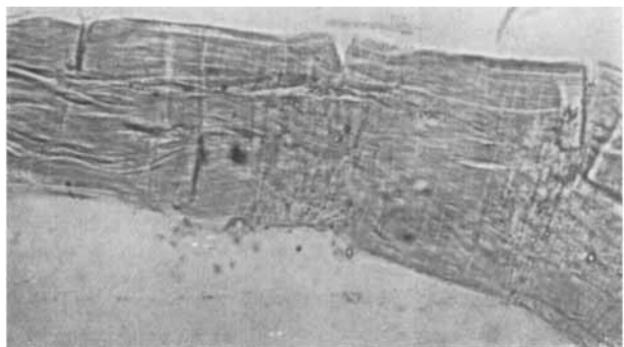
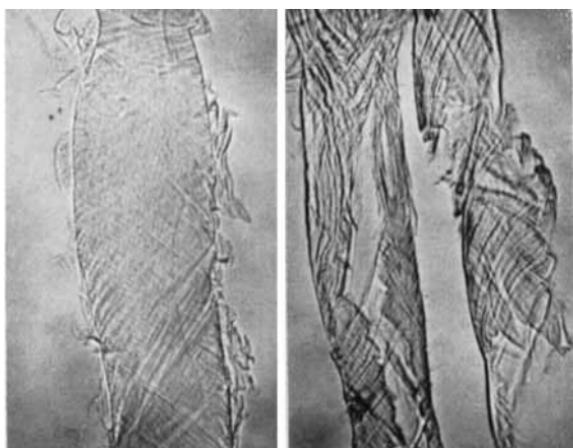


Abb. 6. Abgebaute Ramiefaser vom DP 300, in Schweizers Reagens gequollen. Vergr. 360 x.



a) Abb. 7 b)

a) Roh-Baumwolle vom DP 2950, gehämmert. Vergr. 360×.

b) Abgebaute Baumwolle vom DP 285, gehämmert. Vergr. 360×.

Dies steht mit den bisherigen Erfahrungen in Übereinstimmung; denn bekanntlich quellen Eukolloide sehr viel stärker als Mesokolloide oder Hemikolloide<sup>1).</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Tab. 40 in H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg 1941, II. Auflage, S. 130.

Die gleichen Bilder zeigen sich bei Baumwollfasern. Während man durch Hämmern aus einer Faser mit hochmolekularer Cellulose ein flaches Gebilde erhält, das aus langen Fibrillenzügen besteht (Abb. 7a), zeigt eine gleich behandelte abgebaute Faser zahlreiche Querbrüche (Abb. 7b). Letztere werden auch schon bei Behandlung mit 11%iger NaOH offenbar. Charakteristisch für abgebaute Baumwollfasern mit Cellulose vom DP unter 200 ist ferner das Ausbleiben der für sie sonst typischen Kugelquellung. Diese ist somit auch als eine makromolekulare Eigenschaft anzusprechen.

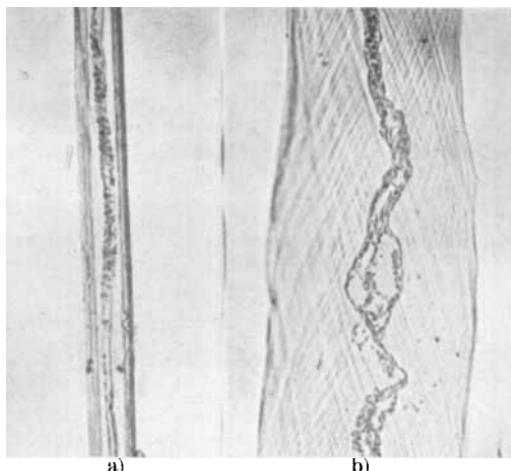


Abb. 8. Flachsfaser aus einer jungen Pflanze. Vergr. 360 ×.  
a) Normalzustand. b) Gehämmert.

Ebenso verhält sich Flachs. Während frische Fasern aus einer 4 Wochen alten Pflanze (Abb. 8a) nach längerem Hämmern lange, unversehrte Fibrillen liefern (Abb. 8b), zerbrechen die Fasern der Mumienbinden bei gleicher Behandlung (Abb. 9a und 9b).

Läßt man die Fasern in 11%-iger NaOH anquellen, so offenbaren sich bei den Mumienbinden-Fasern (Abb. 10b) im Gegensatz zu der frischen Flachsfaser (Abb. 10a) zahlreiche Querbrüche, die noch deutlicher nach leichtem Drücken der Präparate in Erscheinung treten.

Bei allen drei untersuchten nativen Fasern ist der fibrilläre Aufbau deutlich ausgebildet und bleibt bei sinkendem



Abb. 9. Flachsfaser aus einer Mumienbinde vom DP 160. Vergr. 360 ×.  
a) Normalzustand. b) Gehämmert.



a) Abb. 10 b)  
a) Flachsfaser aus einer jungen Pflanze, in 11% NaOH angequollen und zerdrückt. b) Flachsfaser aus einer Mumienbinde vom DP 160, in 11% NaOH angequollen und zerdrückt. a) u. b): Vergr. 360 ×.

Polymerisationsgrad erhalten; dies zeigen auch sämtliche Quellungs- bzw. Lösungsbilder dieser Fasern. Damit steht in

Übereinstimmung, daß Debye-Scherrer-Diagramme innerhalb einer polymerhomologen Reihe identisch sind und die Krystallit-orientierung in den Fasern, unabhängig vom Polymerisationsgrad, dieselbe ist<sup>1)</sup>.

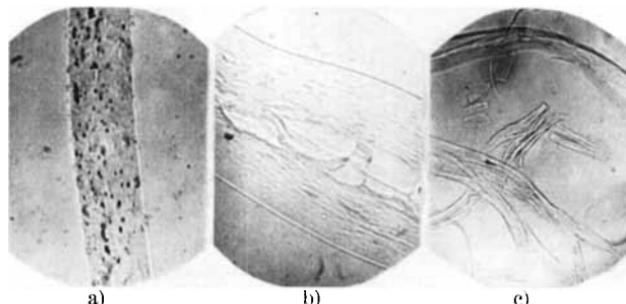


Abb. 11. Viscose vom DP 250.

- a) Normale Ansicht. Vergr. 380  $\times$ . b) Gehämmert. Vergr. 380  $\times$ .  
c) In Schweizers Reagens gequollen und zerdrückt. Vergr. 60  $\times$ .

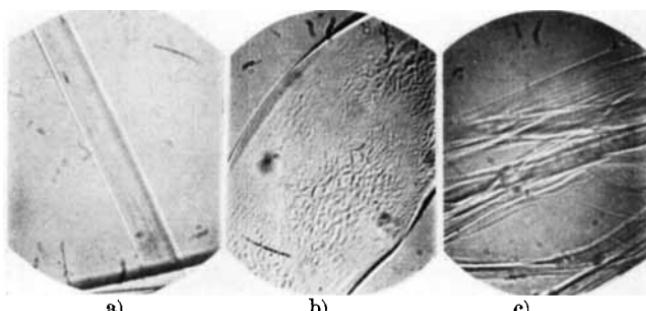


Abb. 12. Kupferseide vom DP 440.

- a) Normale Ansicht. Vergr. 380  $\times$ . b) Gehämmert. Vergr. 380  $\times$ .  
c) In Schweizers Reagens gequollen und zerdrückt. Vergr. 380  $\times$ .

### 3. Kunstfasern

Auch künstliche Cellulosefasern zeigen einen fibrillären Bau, der bei Druckaufsplitterung bzw. bei Quellung und nachfolgendem Zerdrücken deutlich in Erscheinung tritt (vgl. Abb. 11 und 12).

<sup>1)</sup> E. Plötze, Naturwiss. 29, 707 (1941).

Der fibrilläre Bau ist hier aber nicht so eindeutig ausgebildet wie bei nativen Fasern. Auch beobachtet man vielfach bei künstlichen Fasern sekundäre Strukturen, die mit ihrer Entstehung zusammenhängen und Fibrillenbildung beeinträchtigen. So zeigt z. B. eine Kupferseide<sup>1)</sup> (vgl. Abb. 13) beim Aufnehmen im Ultraviolet-Mikroskop (nach der Methode von Köhler) eine eigenartige Körnelung im Innern der Fasern; dieselben haben außen eine glatte, leicht geriefte Oberfläche.

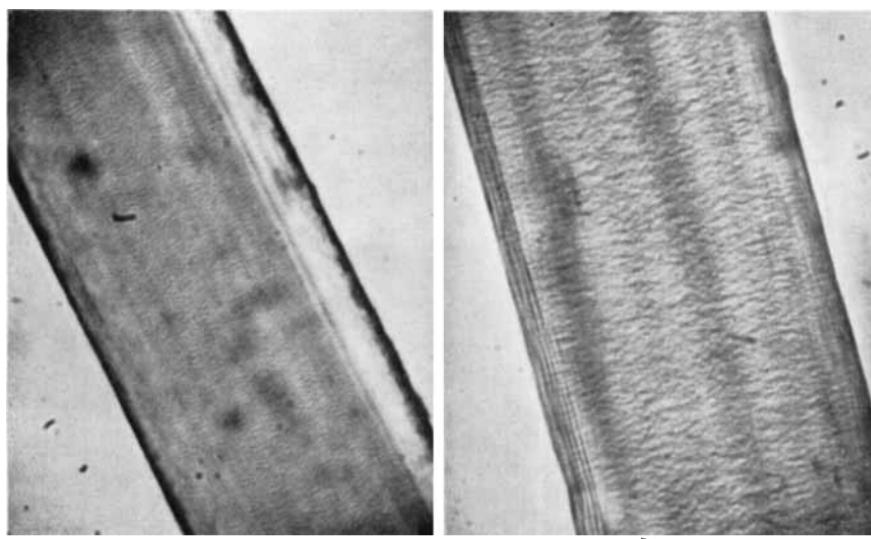


Abb. 13. Magnesiumlichtaufnahme. Vergr. 850 ×.  
a) Kupferseide vom DP 95. b) Kupferseide vom DP 385.

Diese Körnelung ist bei der Faser mit dem höheren Polymerisationsgrad größer als bei der mit niederm Polymerisationsgrad. Das Quellungsbild offenbart ferner die verschiedene Struktur der Außenfläche und des Innern einer solchen Faser (Abb. 14).

Die Bildung dieser und anderer Strukturen bei den künstlichen Fasern ist verständlich; denn der Werdegang der aus Lösung gesponnenen und der nativen Fasern ist sachlich

<sup>1)</sup> Hergestellt im Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

und zeitlich ganz verschieden; erstere entstehen aus gelöster Cellulose durch rasche Fällung derselben, wobei die Fällungsreaktion bei der entstehenden Faser von außen nach innen fortschreitet; durch diese zeitliche Differenz entsteht

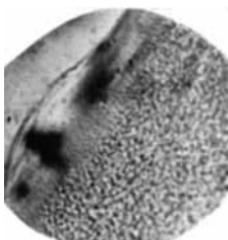


Abb. 14. Kupferseide vom DP 330. Quellung in Schweizers Reagens. Vergr. 550×.

ein Faserkörper, bei dem die Makromoleküle der Außenhaut und in seinem Innern verschieden gelagert sein können. In der Pflanze wird dagegen die Faserwand allmählich während des Wachstums ausgebildet; es ist sehr wahrscheinlich, daß die Cellulosemakromoleküle dabei nicht fertig aus dem Zellsaft abgeschieden und in die Wand eingebaut werden, sondern daß sie erst in der Wand selber entstehen, indem Glukosereste gleichzeitig in das Makromolekül und in das Krystallgitter der Wand eingelagert werden<sup>1)</sup>.

Dadurch wird eine sehr viel größere Gleichmäßigkeit im Aufbau erreicht als in der rasch ausgefällten künstlichen Faser.

Die übermolekulare Struktur der natürlichen und künstlichen Fasern ist also verschieden. Die Einzelheiten dieses Aufbaues, vor allem die eigentliche wachstumsbedingte Struktur, die Biostruktur der nativen Faser, bleibt noch aufzuklären.

#### 4. Der fibrilläre Faserbau

Den Baustein sowohl der natürlichen wie der künstlichen Cellulosefasern bildet das lineare Cellulosemakromolekül. Es ist daher nicht überraschend, daß man bei Cellulosefasern immer wieder eine ähnliche Struktur, nämlich Fibrillen, findet. Denn die Fähigkeit, Fibrillen zu bilden, ist, wie an synthetischen Produkten gezeigt wurde, eine linarmakromolekulare Eigenschaft.

Es erhebt sich nun die Frage nach dem Bau dieser Fibrillen und ihren Abmessungen. Es zeigt sich hier zunächst, daß der Durchmesser der Fibrillen sehr verschieden angegeben ist; er ist abhängig von der bei der Untersuchung

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 474, 267 (1929).

herangezogenen Lichtart [gewöhnliches<sup>1)</sup> oder ultraviolettes<sup>2)</sup> Licht, Elektronenstrahlen<sup>3)</sup>] und schwankt daher zwischen 4000 Å und 50 Å. Die kleinsten gemessenen Werte liegen jeweils nahe an der Grenze des Auflösungsvermögens des in jedem Fall verwandten Mikroskops. Bei der Betrachtung dieser verschiedenen Fibrillen im Licht-, Ultravioletts- und Elektronenmikroskop drängt sich daher die Vermutung auf, daß weder die „Grundfibrillen“<sup>4)</sup> der Cellulose von minimal 100 Å Durchmesser, noch die Fibrillen des Polyoxyethylens von 50 Å Durchmesser<sup>5)</sup> die letzten feinsten Baueinheiten darstellen. Vielmehr machen alle bisher gewonnenen Bilder feinster Fäden<sup>6)</sup>, die bei 50 Å Durchmesser der röntgenographisch vermessenen Cellulose-Micellbreite entsprechen<sup>6)</sup>, den Eindruck von Fibrillen, deren weitere Aufteilung nicht mehr sichtbar ist, weil dieser Wert zu nahe an der Grenze des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskopes liegt. Mit diesem Umstand kann auch die im letzteren vielfach beobachtete häufige Struktur kleinsten Celluloseelemente zusammenhängen. Die Annahme besonderer Hautsubstanzen der Cellulose auf Grund dieser Bilder erscheint verfrüht. Es ist vielmehr anzunehmen, daß linearmakromolekulare Stoffe bis hinab zum Makromolekül in Fibrillen aufspalten können.

Lange Zeit hindurch wurde vielen makromolekularen Stoffen und darunter vor allem der Cellulose ein micellarer Bau zu-

<sup>1)</sup> G. Haberlandt, Beitr. allg. Botanik **1**, 508 (1918); W. L. Balls, Proc. Roy. Soc. London **90**, 542 (1919); derselbe und H. A. Hancock, ebenda **93**, 426 (1922); R. O. Herzog, Naturwiss. **16**, 420 (1928), K. Freudenberg, Cellulosechem. **12**, 263 (1931); M. Lüdtke, Cellulosechem. **14**, 2 (1933).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, M. Staudinger u. E. Sauter, Z. phys. Chem. (B) **37**, 403 (1937).

<sup>3)</sup> M. v. Ardenne, D. Beischer, Z. physik. Chem. (B) **45**, 465 (1940).

<sup>4)</sup> K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. phys. Chem. (B) **49**, 64 (1941).

<sup>5)</sup> H. Ruska u. M. Kretschmer, Kolloid-Z. **93**, Abb. 6, S. 164 (1940); E. Kuhn, Mellands Textilber. **22**, 249 (1941); W. Wergin, Kolloid-Z. **98**, Abb. 3, S. 134 (1942).

<sup>6)</sup> Vgl. R. O. Herzog, J. phys. Chem. **30**, 466 (1926); J. Hengstenberg u. H. Mark, Z. Kristallographie **69**, 271 (1928).

gesprochen. Die micellaren Vorstellungen Nägelis wurden in mannigfaltiger Form zur Deutung experimenteller Befunde bei diesen Stoffen herangezogen, und die Micelle als Mikrobaustein derselben dargestellt<sup>1)</sup>. Eine solche Struktur hätte aber durch das Elektronenmikroskop enthüllt werden müssen. Statt dessen findet man, wie geschildert, immer nur fibrilläre Strukturen verschiedensten Durchmessers.

Auf Grund dieser Untersuchungen scheidet der polarisationsoptisch und röntgenographisch beobachtete und vermessene Krystallit bzw. das Micell speziell von Cellulosefasern als „Grund-Baustein“ derselben aus; es ist vielmehr anzunehmen, daß dieser Krystallit bzw. das Micell eine Eigentümlichkeit des festen ungestörten Zustandes dieser Stoffe ist und vor allem als eine physikalische Eigenschaft angesprochen werden muß, vergleichbar etwa der Formdoppelbrechung von Stoffen. Die Micellen Nägelis, diese „Zwischengröße zwischen Molekül und makroskopisch sichtbaren morphologischen Bestandteilen“<sup>2)</sup> sind also als ein Zustand dieser Stoffe anzusehen und nicht als vorgebildete charakteristische Bausteine derselben, in die die Stoffe zerlegt werden können. Versucht man letzteres, so wird dieser Zustand verändert bzw. zerstört, wie z. B. bei der Quellung oder durch starke mechanische Eingriffe, z. B. durch Mahlung<sup>3)</sup>. Man erhält durch solche Operationen immer wieder die geschilderten, linear aufgesplitteten Strukturen, deren letzte Einheit das Makromolekül ist.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2999 (1926); K. H. Meyer, Kolloid-Z. **53**, Abb. 8, S. 13 (1930).

<sup>2)</sup> H. Mark, Naturwiss. **16**, 892 (1928).

<sup>3)</sup> K. Hess u. C. Steurer, Kolloid-Z. **98**, 148 (1942).