

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

Übermikroskopische Untersuchungen an gemahlenen Cellulosefasern

315. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von E. Husemann (unter Mitarbeit von A. Carnap)

Mit 23 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1943)

1. Einführung.

Wie in einer früheren Arbeit²⁾ gezeigt wurde, gelingt die für übermikroskopische Untersuchungen notwendige feine Zerteilung von Fasern ohne Strukturänderungen durch schwaches Zerquetschen des stark abgebauten Materials auf dem Objektträger. Es werden dabei Fibrillen verschiedener Dicke erhalten bis zu einem Durchmesser von 60—100 μ herunter. Nach diesem Präparationsverfahren kann man selbstverständlich keine Aussagen machen über die ursprüngliche Länge der Fibrillen, da bei der Hydrolyse infolge der Bildung von Querspalten³⁾ vermutlich eine Verkürzung stattfindet. Es ist daher für manche Zwecke — z. B. zur Untersuchung der Art der Einwirkung der abbauenden Reagentien auf die Fasern — wünschenswert, Substanzen übermikroskopisch abzubilden, die möglichst wenig chemisch vorbehandelt wurden.

Eine besonders feine Zerteilung von Fasermaterial läßt sich bekanntlich durch Mahlung in einer Kugel- oder Schwingmühle erreichen; es ist nur die Frage, inwieweit bei einer derartigen Behandlung Deformierungen eintreten. Da uns die bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten⁴⁾ widerspruchsvoll erscheinen, untersuchten wir die Einwirkung von trockner und nasser Mahlung auf Fichtenzellstoff. Nachdem sich zeigte, daß bei nasser Mahlung eine feine Zerteilung der Fasern stattfindet,

¹⁾ Zugleich 87. Mitteilung über Cellulose. 314. Mitt.: E. Husemann u. A. Carnap, J. makromol. Chem. [3], 1, 16 (1943).

²⁾ E. Husemann u. A. Carnap, J. makromol. Chem. [3], 1, 16 (1943).

³⁾ H. Staudinger u. I. Jurisch, Melliands Textilber. 20, 693 (1939); M. Staudinger, J. prakt. Chem. 160, 203 (1942).

⁴⁾ R. Meldau, Z. Ver. dtsch. Ing. 1940, 103; K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. physik. Chem. (B) 49, 64 (1941); K. Hess, E. Steurer u. H. Fromm, Kolloid-Z. 98, 148 (1942); W. Wergin, Kolloid-Z. 98, 131 (1942).

während bei trockner Behandlung deformierte Produkte erhalten werden, die stark aschehaltig sind, wandten wir die erstgenannte Methode auf eine Reihe weiterer nativer und regenerierter Fasern an, um festzustellen, inwieweit sich die Befunde an hydrolysiertem Material²⁾ verallgemeinern lassen.

2. Trockne Mahlung von Fichtenzellstoff.

Bei der trocknen Mahlung makromolekularer Substanzen in einer Mikrokugelmühle nach Bloch-Rosetti tritt nach Befunden von Staudinger und Heuer⁵⁾ ein erheblicher Abbau ein; so sinkt z. B. bei 38-stündiger Mahlung das Molekulargewicht der sehr beständigen Polystyrole von 470 000 auf 10 900. Diese Feststellung wurde von Hess, Kiessig und Gundermann⁶⁾ an Zellstoffen bestätigt, die in einer Vibratom-Schwingmühle zerkleinert worden waren.

Aus den übermikroskopischen Untersuchungen von R. Meldau⁷⁾ an schwinggummahlenem Holzmehl erhält man den Eindruck, daß die Faserstruktur bei dieser Behandlung völlig verschwindet und nur deformierte Bruchstücke zur Abbildung gelangen. Zu einem ganz anderen Resultat gelangten Hess, Kiessig und Gundermann⁸⁾ bei Zellstoffen. Sie stellten fest, daß nach 28-stündiger Mahldauer eine pinselartige Aufspaltung der Fasern in sogenannte Grundfibrillen mit einem Durchmesser von 100 bis 750 Å stattfindet, die ihrer Meinung nach als vorgebildete Bauelemente angesehen werden müssen. Unser Versuch, die Ergebnisse der genannten Autoren zu reproduzieren, mißlang trotz häufiger Wiederholung. Bei möglichst genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen und Ausgangsmaterialien erhielten wir schon nach kurzer Mahldauer stark deformierte Bruchstücke des Fichtenzellstoffes, die nur gelegentlich schwache Ansätze von Fibrillenstruktur zeigten, wie aus Abb. 1 und 2 zu ersehen ist. Eine Aufspaltung in starre, kontrastreiche Stäbchen, wie sie die Abb. 8 und 8a der genannten Arbeit zeigen, konnte niemals erhalten werden. Da auch in den späteren Publikationen von Hess und Mitarb.⁸⁾ kein weiteres Bildmaterial gebracht wird, sondern immer die gleichen Aufnahmen wiederkehren und Wergin⁹⁾ eine ganz andersartige Aufspaltung findet, muß man die Möglichkeit diskutieren, daß die anscheinend einzustehenden Aufnahmen keine Cellulose darstellen, sondern Verunreini-

⁵⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1159 (1934).

⁶⁾ K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. physik. Chem. (B) **49**, 64 (1941).

⁷⁾ R. Meldau, Z. Ver. dtsch. Ing. **1940**, 103.

⁸⁾ K. Hess, E. Steurer u. H. Fromm, Kolloid-Z. **98**, 148 (1942).

⁹⁾ W. Wergin, Kolloid-Z. **98**, 131 (1942).

gungen irgendwelcher Art. Diese Annahme liegt besonders nahe, wenn man bedenkt, daß die Substanz nach 28-stündiger Mahlung 5,8% Asche enthält.

Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach.

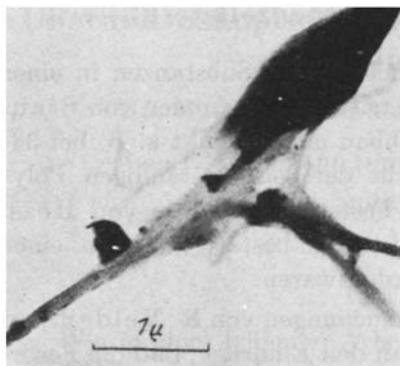


Abb. 1. Edelfichtenzellstoff.
4 Std. trocken gem. DP = 460.

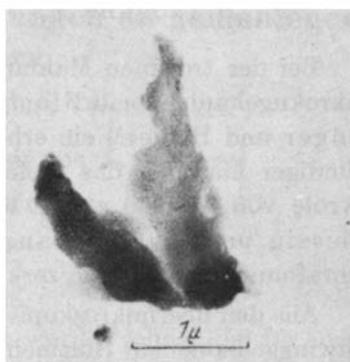


Abb. 2. Edelfichtenzellstoff.
28 Std. trocken gem. DP = 260.

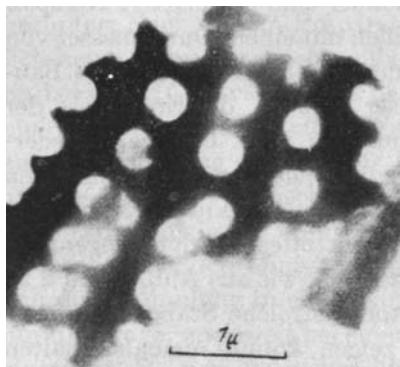


Abb. 3. Lanofil.

Als besonders drastisches Beispiel dafür, zu welch irrgigen Strukturvorstellungen man bei nicht genügend kritischer Behandlung gelangen kann, soll Abb. 3 dienen. Dieses und zahlreiche ähnliche Bilder erhielten wir bei der Untersuchung einer Zellwollfaser „Lanofil“. Da uns derartige Strukturen bei Cellulosen unmöglich erschienen, untersuchten wir das Material genauer und stellen fest, daß die Fasern ein Beimengung

von 1% Kieselgur enthalten. Diese voluminöse anorganische Substanz konnte nach Herauslösen der Cellulose mit Schweizers Reagens gesondert untersucht und identifiziert werden. In diesem Fall war die Erkennung der Verunreinigung leicht wegen ihres charakteristischen Aussehens, wesentlich schwieriger ist dagegen die Feststellung einer Beimengung; die ebenso wie die Cellulose faserig gebaut ist, wie z. B. Asbest. Auch hier könnte eine Untersuchung des Rückstandes nach Behandlung mit Schweizers Reagens zum Ziele führen.

3. Nasse Mahlung von verschiedenen vorbehandeltem Fichtenzellstoff.

Zu ganz anderen Resultaten als bei der trocknen Mahlung gelangten wir bei der nassen Zerkleinerung der Fasern in einer Achatkugelmühle nach Bloch-Rosetti bzw. einer Vibratom-Schwingmühle. Auch hier tritt nach Untersuchungen von Staudinger und Dreher¹⁰⁾ ein Abbau der Fadenmoleküle ein, jedoch ist er nicht so erheblich wie bei der trocknen Behandlung. Auch die Deformierungen scheinen nach übermikroskopischen Aufnahmen an Hadernpapier von H. Mahl, die von Jentgen publiziert wurden,¹¹⁾ wesentlich geringer zu sein. Wir gingen folgendermaßen vor: 1 g des Ausgangsmaterials — wir wählten einen Edelfichtenzellstoff vom Polymerisationsgrad 700 — wurde in die Mühle gebracht und mit Wasser aufgeschlämmt. Bereits nach einer Mahldauer von 6 Stunden trat eine erhebliche Zerfaserung in sehr lange feine Fibrillen ein, ohne daß Deformationen zu bemerken waren, wie die Abb. 4 zeigt. Der Polymerisationsgrad ist durch diese Behandlung auf 500 gesunken¹²⁾ (vgl. Tab. 1). Bei Fortdauer der Mahlung tritt keine wesentliche Veränderung ein; der Polymerisationsgrad beträgt nach 23 Stunden 430 und die Aufteilung in Fibrillen ist die gleiche wie nach 6 Stunden (vgl. Abb. 5). Der Aschegehalt des Präparates beträgt nur 3%, ist also um eine Größenordnung geringer als bei trockner Mahlung.

Um zu prüfen, inwieweit die Zerteilung der Fasern von der Vorbehandlung des Materials abhängig ist, kochten wir eine Probe des Zell-

Tabelle 1.
Polymerisationsgrade der Cellulosen vor und nach der Mahlung.

Cellulosen	Mahldauer in Stunden			
	0	6	23	40
Edelfichtenzellstoff	700	500	430	
gekocht			350	
mercerisiert		570	410	
Baumwolle	1960			
Ramie	1667			
Alphalint Buche	990	670	600	
Buchenzellstoff (Salpetersäure)	830	570	360	
Arundo donax	1180	850	640	
Lanusa normal	540	460	430	
Cuprama	510	430	320	
Vistra XT	310	270	230	
				1040 680

¹⁰⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1091 (1941).

¹¹⁾ H. Jentgen, Kunstseide und Zellwolle **1942**, 23, 41.

¹²⁾ Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte, wie früher angegeben (Anm. 2), durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens und Berechnung nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz $Z_\eta = K_m \cdot P$ ($K_m = 5 \cdot 10^{-4}$).

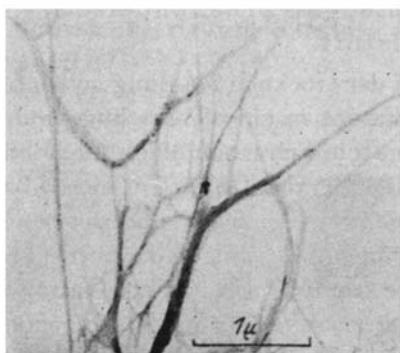


Abb. 4. Edelfichtenzellstoff.
6 Std. naß gemahlen. DP = 500.

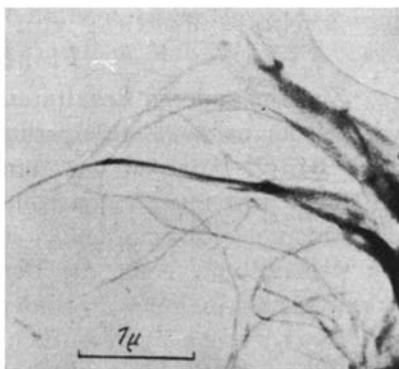


Abb. 5. Edelfichtenzellstoff.
23 Std. naß gemahlen. DP = 430.

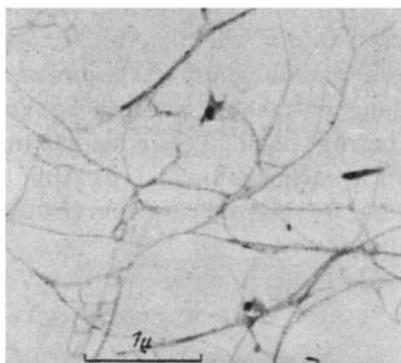


Abb. 6. Edelfichtenzellstoff gekocht.
6 Std. gemahlen.

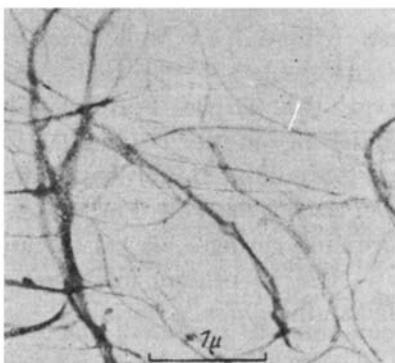


Abb. 7. Edelfichtenzellstoff gekocht.
23 Std. naß gemahlen. DP = 350.

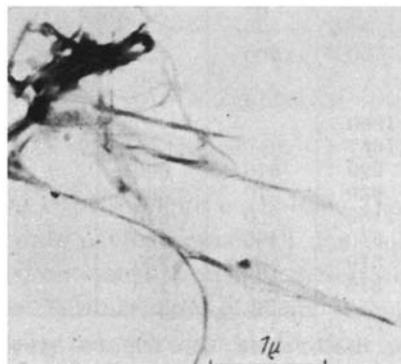


Abb. 8. Edelfichtenzellstoff merceris.
6 Std. naß gemahlen. DP = 570.

Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach.

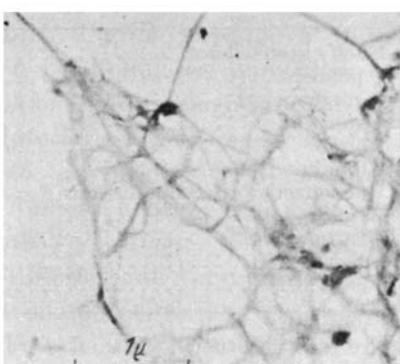


Abb. 9. Edelfichtenzellstoff merceris.
23 Std. naß gemahlen. DP = 410.

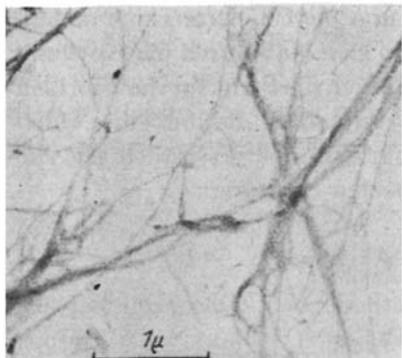


Abb. 10. Baumwolle.
40 Std. naß gemahlen. DP = 1040.

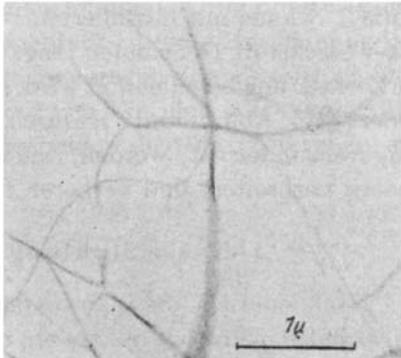


Abb. 11. Ramie.
40 Std. naß gemahlen. DP = 680.

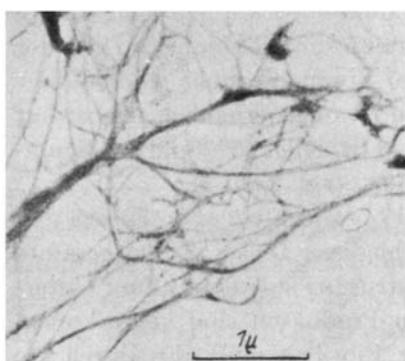


Abb. 12. Alphalint Buche.
6 Std. naß gemahlen. DP = 670.

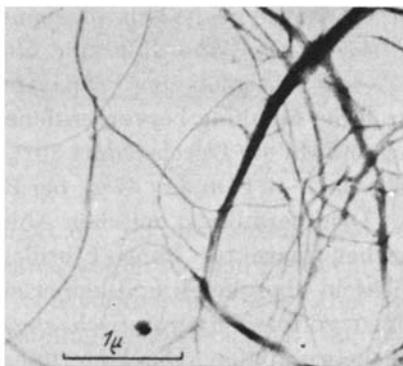


Abb. 13. Alphalint Buche.
23 Std. naß gemahlen. DP = 600.

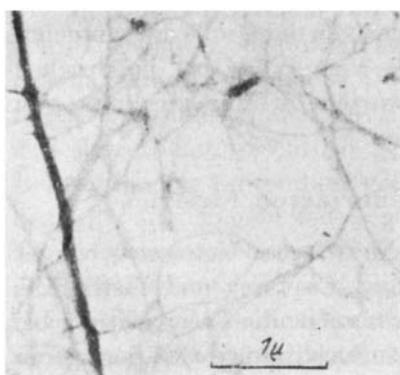


Abb. 14. Buchenzellst. (Salpetersäure).
6 Std. naß gemahlen. DP = 570.

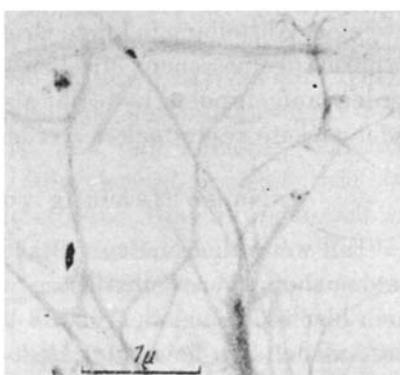


Abb. 15. Buchenzellst. (Salpetersäure).
23 Std. naß gemahlen. DP = 360.

Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach.

stoff 1 Stunde mit destilliertem Wasser und mercerisierten eine andere unter Stickstoff 15 Stunden lang. Es ergab sich, daß durch die Kochung die Zerfaserung beschleunigt wird, ohne daß sich die Struktur der Fibrillen ändert (vgl. Abb. 6 und 7). Durch die Mercerisation, die mit einer Quellung verbunden ist, werden, wie aus Abb. 8 und 9 ersichtlich ist, die Fasern verbreitert und verlieren ihre scharfen Konturen.

4. Nasse Mahlung von nativen Fasern.

Nachdem sich diese Präparationsmethode bei Fichtenzellstoff bewährt hatte, wurde sie auf andere native Fasern¹³⁾ — Baumwolle, Ramie, Buchenzellstoffe (Alphalint und Salpetersäurezellstoff) sowie Arundo donaxzellstoff — angewendet, um festzustellen, ob zwischen den einzelnen Faserarten Unterschiede bestehen und um außerdem einen Vergleich mit den bei den hydrolytisch abgebauten Produkten erhaltenen Ergebnissen zu haben. Bei Baumwolle und Ramie mußte die Mahldauer wegen der größeren Festigkeit der Präparate auf 40 Stunden erhöht werden. Der durch die Mahlung hervorgerufene Abbau ist nicht erheblich; er beträgt nach 6 Stdn. im Durchschnitt 30%, nach 23 Stunden 45% und bei Baumwolle nach 40 Stunden 47%, bei Ramie 59% (vgl. Tab. 1).

Die übermikroskopischen Abb. 10—17 besitzen bei allen Fasern den gleichen Charakter: Lange Fibrillen verschiedener Dicke, die das gesamte Blickfeld überqueren und keinerlei Querstruktur aufweisen. Zum Unterschied von den hydrolytisch abgebauten Produkten sind keine kurzen Stücke zu finden. Die Unterteilung der Fibrillen muß also durch die Säure hervorgerufen sein. Diese Feststellung gestattet uns die geplante Untersuchung des Abbauvorganges. Für eine Hautsubstanz fehlt jeder Anhaltspunkt; es wurden in keinem Fall Fasern mit einer Innenstruktur bzw. einer Aufteilung in kurze Grundfibrillen von der Größe der röntgenographisch gemessenen Micellen, wie sie von Wergin⁹⁾ beschrieben werden, aufgefunden. Es bleibt also abzuwarten, ob seine Ergebnisse von anderer Seite reproduziert werden können.

5. Nasse Mahlung von regenerierten Fasern.

Ein wesentlich anderes Bild als bei Naturfasern bietet sich bei der Untersuchung von Kunstfasern wie Lanusa, Cuprama und Vistra XT. Auch hier ist, wie z. B. Abb. 18 bei Lanusa zeigt, die Faserrichtung bei der Aufspaltung bevorzugt, jedoch haben sich infolge der geringeren Moleküllänge in den Spinnlösungen und der schnellen Ausfällung keine derart langen geordneten Bereiche gebildet wie bei den Naturfasern. Die

¹³⁾ Über die Vorbereitung der Fasern vgl. die frühere Arbeit Anm. 2.

Fibrillen sind daher relativ kurz und ungleichmäßig, häufig unterbrochen von rundlichen Gebilden. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung bei der Vistra, die auch nach früheren Untersuchungen von Eisenhut und Kuhn¹⁴⁾ besonders wenig zur Ausbildung von Fibrillen neigt (vgl. Abb. 22). Bezüglich des Abbaugrades unterscheiden sich die Zellwollen er-

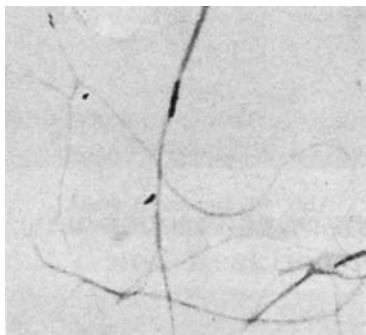


Abb. 16. *Arundo donax*.
6 Std. naß gemahlen. DP = 850.

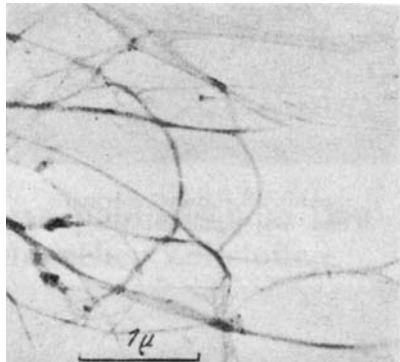


Abb. 17. *Arundo donax*.
23 Std. naß gemahlen. DP = 640.

heblich. Nach 23-stündiger Mahlung sinkt der Polymerisationsgrad von Lanusa von 540 nur auf 430, bei Cuprama von etwa dem gleichen Ausgangswert auf 320, bei Vistra XT, die von vornherein stärker abgebaut ist, auf 230 (vgl. Tab. 1). Mit dieser Feststellung steht wohl in Zusammenhang, daß bei den beiden letztgenannten Fasern nach 23-stündiger Mahlung erhebliche Deformierungen stattfinden (Abb. 21 und 23), während Lanusa ihren fibrillären Charakter beibehält.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der Untersuchung stark abgebauter Substanzen lassen sich also auch bei der Anwendung der nassen Mahlung erhebliche Unterschiede zwischen nativen und regenerierten Fasern feststellen. Die hier beschriebene Methode hat den Vorteil, daß der Abbau wesentlich geringer ist und daß keinerlei chemische Reagentien zur Anwendung gelangen. Dadurch wird einerseits, wie oben bemerkt, die Möglichkeit gegeben, heterogene Einwirkungen auf die Fasern zu untersuchen, andererseits läßt sich die Frage nach der Existenz einer Fremdhaut besonders gut bearbeiten. Wie in der früheren Arbeit²⁾ ziehen wir auch hier den Schluß, daß die Cellulosemoleküle in den nativen Fasern mit besonderer Regelmäßigkeit angeordnet sind und daß sie durch Druck in der Faserrichtung in Fibrillen aufgespalten werden, deren Länge die der Makromoleküle um ein Mehrfaches übertrifft. Die Dicke der Fi-

¹⁴⁾ O. Eisenhut u. E. Kuhn, *Angew. Chem.* **55**, 198 (1942).

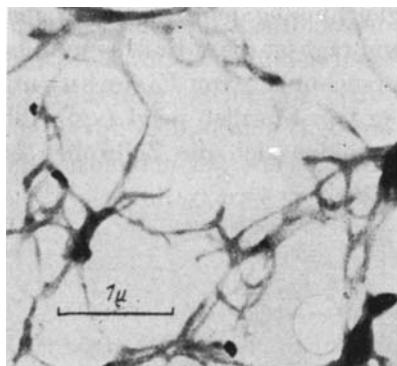


Abb. 18. Lanusa normal.
6 Std. naß gemahlen. DP = 460.

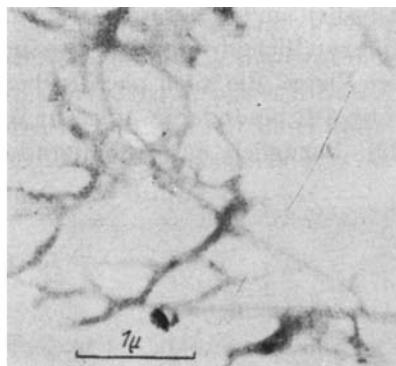


Abb. 19. Lanusa normal.
23 Std. naß gemahlen. DP = 430.

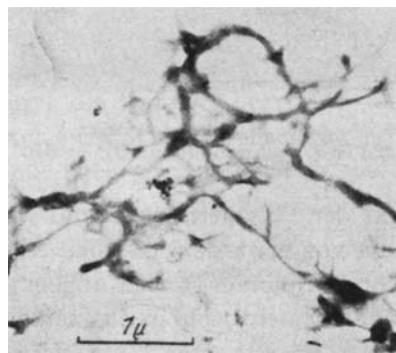


Abb. 20. Cuprama.
6 Std. naß gemahlen. DP = 430.

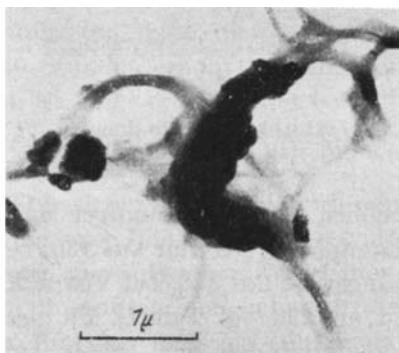


Abb. 21. Cuprama.
23 Std. naß gemahlen. DP = 320.

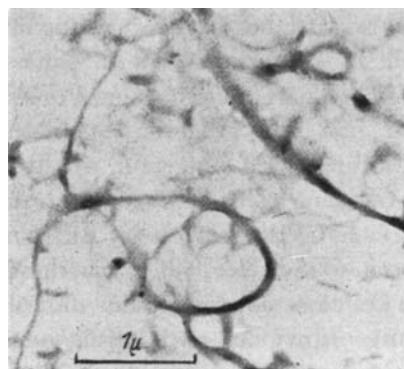


Abb. 22. Vistra XT.
6 Std. naß gemahlen. DP = 270.

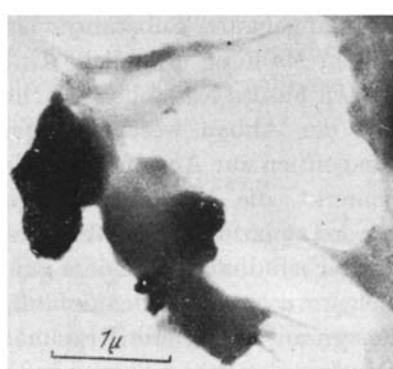


Abb. 23. Vistra XT.
23 Std. naß gemahlen. DP = 230.
Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach.

brillen hängt unserer Ansicht nach von der zufälligen Stärke der Beanspruchung ab und ist nicht in der Faser vorgebildet.

Die Untersuchungen wurden mit einem in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. aufgestellten Übermikroskop der Siemens und Halske A.-G. durchgeführt.

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H. Berlin-Zehlendorf und der Celluloseforschungszentrale Peschelmühle.

Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise technischer Zellstoffe

Von H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns

Mit 26 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1943)

Die Charakteristik von Cellulosematerialien, die zur Durchführung chemischer Reaktionen in der Technik bestimmt sind, bereitet meist Schwierigkeiten.

Zwar ist es in der letzten Zeit gelungen, durch eine Verfeinerung der analytischen, physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden wie auch durch Bewertung weiterer Eigenschaften, wie Wasserquellung, Xanthogenierwiderstand, Sorptionswärme u. a. die Eignung vor allem der technischen Zellstoffe für die verschiedenen Möglichkeiten der Weiterverarbeitung besser als bisher zu erkennen.

Trotzdem sieht man sich häufig vor die Tatsache gestellt, daß Zellstoffe, bei denen die üblichen analytischen Daten durchweg übereinstimmen, sich beim Einsatz in der chemischen Industrie so verschieden verhalten, daß der Fabrikationsprozeß gefährdet werden kann.

Entscheidend bleibt deshalb auch heute noch das empirische Ausprobieren des fraglichen Materials unter den Bedingungen des Fabrikationsprozesses.

Demnach müssen den nativen Cellulosefasern noch weitere maßgebende Eigenschaften innewohnen, die sich der bisher angewandten Bewertung nach rein chemischen oder technologischen Durchschnittswerten entziehen, da diese Art der Beurteilung letzten Endes zu einer Auffassung der Cellulosesubstanz als mehr oder weniger homogenes Gemenge amorphen Cellulose mit verunreinigenden Begleitstoffen führt.