

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

Über den Faserabbau im mikroskopischen Bild

Von Magda Staudinger

Mit 26 Abbildungen

(Eingegangen am 19. April 1944)

320. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

1. Native Fasern.

Wie in einer früheren Arbeit dargelegt,²⁾ kann man den oxydativen oder hydrolytischen Abbau von Faserzellulosen, also von Baumwolle, Ramie- und Flachfasern, im mikroskopischen Bild nicht erkennen, obwohl abgebaute Fasern mit Cellulosen von einem DP unter 300 brüchig sind. Auch röntgenographisch³⁾ läßt sich dieser Abbau nicht erfassen; denn die Textur einer polymerhomologen Reihe von Faserzellulosen ist bei den Fasern mit hochmolekularer Cellulose dieselbe wie bei solchen mit stark abgebauter und man kann aus einer solchen Untersuchung nicht entnehmen, ob man z. B. eine Ramie von einem DP 3000 oder 200 vor sich hat. Unterwirft man aber die stark abgebauten Fasern einer Quellung oder einer mechanischen Beanspruchung, so treten im Faserkörper mehr oder weniger tiefe Querspalten zutage, die die Ursache der Brüchigkeit sind. Man könnte sich dieselben dadurch entstanden denken, daß bei der hydrolytischen Spaltung der Celluloseketten Gruppen entstehen, an denen sich das spaltende Agens, also die Säure oder das Oxydationsmittel, in höherer Konzentration ansetzt, sodaß an dieser Stelle auch weiterhin die darunterliegenden Moleküle besonders leicht gespalten werden. Die einmal begonnene Spaltung würde sich in diesem Fall von einer Stelle aus in das Innere fortsetzen.⁴⁾ Neuerdings haben aber G. V. Schulz und E. Husemann die interessante Feststellung gemacht, daß die Kette der Baumwollcellulose nicht gleichmäßig gebaut ist,⁵⁾ sondern

¹⁾ 319. Mitteilung vgl. E. Husemann, Cellulosechemie 1944 im Druck. Zugleich 91. Mitt. über Cellulose; 90. Mitt. die eben genannte.

²⁾ M. Staudinger, J. prakt. Chem. **160**, 203 (1942).

³⁾ E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. **27**, 693 (1939); Z. physikal. Chem. (B) **45**, 193 (1940). — E. Plötze, Naturwiss. **29**, 707 (1941).

⁴⁾ H. Staudinger u. I. Jurisch, Mell. Textilber. **20**, 693 (1939).

⁵⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. phys. Chem. (B) **52**, 23 (1942).

daß nach etwa 500 Glucoseresten eine andere Gruppe, wahrscheinlich ein Glucuronsäurerest eingesprengt ist,⁶⁾ der besonders leicht hydrolytisch und wohl auch oxydativ abgebaut wird. Sollten in den Cellulosekristalliten diese „Lockerstellen“ gleichmäßig untereinander gelagert sein (Langperiodengitter nach Schulz-Husemann), so wäre dadurch die Bildung von Querspalten besonders begünstigt. In diesem Fall müßten die Querspalten im Faserkörper mehr oder weniger regelmäßig angeordnet sein. Nun zeigt die mikroskopische Beobachtung Spaltenabstände aller Größen, und es läßt sich hierbei lediglich feststellen, daß die Zahl dieser Querspalten zunimmt, je stärker die Faserzellulose abgebaut ist. Erst die elektronenmikroskopische Beobachtung an stark abgebauten Faserzellulosen zeigt Faserbruchstücke von mehr oder weniger einheitlicher Länge: in einem Gemisch von solchen Bruchstücken treten sowohl bei Ramie als auch bei Baumwolle vorwiegend Teilchen von etwa 2250 Å Länge auf.⁷⁾

Für die abgebauten nativen Fasern ist es dabei charakteristisch, daß trotz der Querspalten die fibrilläre Faserstruktur erhalten bleibt. Die Fibrillen, deren „Grundbaustein“ das langgestreckte Makromolekül ist, bilden also eine sehr beständige und typische linearmakromolekulare Struktur, die auch durch so starke Eingriffe, wie sie ein topochemischer Abbau der Makromoleküle darstellt, nicht aufgehoben wird.⁸⁾ Dabei ist es unmöglich, eine genaue Dimension für diese Fibrillen anzugeben; denn ihre Länge und ihr Durchmesser variieren nach den einzelnen Angaben sehr stark, und zwar derart, daß man umso feinere Fibrillen beobachtet, je kurzwelliger das Licht ist, mit dem man mikroskopiert. Während im Lichtmikroskop Fibrillendurchmesser von 0,4 μ bis 0,2 μ gemessen wurden,⁹⁾ sind im UV-Mikroskop solche von etwa 0,2 μ bis 0,1 μ beobachtet worden.¹⁰⁾ Im Übermikroskop kann man endlich fibrilläre Zerteilungen bis zu einem Durchmesser von etwa 10 $m\mu$ feststellen,¹¹⁾ und zwar unabhängig vom Grad des Abbaus der betreffenden Fasern.¹²⁾

⁶⁾ Vgl. auch E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. **159**, 334 (1942).

⁷⁾ E. Husemann u. A. Carnap, Naturwiss. **32**, 79 (1944).

⁸⁾ M. Staudinger, J. prakt. Chem. **160**, 203 (1942).

⁹⁾ G. Haberlandt, Beitr. allg. Botanik, **1**, 508 (1918). — W. L. Balls, Proc. Roy. Soc. London **90**, 542 (1919). — W. L. Balls u. H. A. Hancock, ebenda **93**, 426 (1922). — R. O. Herzog, Naturwiss. **16**, 420 (1928). — K. Freudenberg, Zellulosechem. **21**, 263 (1931). — M. Lüdtke, Zellulosechem. **14**, 2 (1933).

¹⁰⁾ H. Staudinger, M. Staudinger, E. Sauter, Z. Phys. Chem. (B). **37**, 403 (1937). — W. Wergin, Protoplasma **32**, 116 (1939).

¹¹⁾ O. Eisenhut u. E. Kuhn, Die Chemie **55**, 202 (1942). — E. Husemann u. A. Carnap, J. f. makromol. Chemie **1**, 158 (1943).

¹²⁾ E. Husemann u. A. Carnap, Journ. f. makromol. Chemie **1**, 16^f (1943).

Die Zunahme der durch den Abbau der Cellulose in den Fasern verursachten Querspalten unter gleichzeitiger Erhaltung der Fibrillenstruktur zeigen die Abbildungen 1—12. Die Fasern wurden hierzu in Schweizerlösung angequollen. Darin quellen die Fasern aus hochmolekularer Cellulose stärker als die abgebauten (Vgl. Abb. 7 mit Abb. 9 u. 11, und Abb. 1 mit Abb. 3 u. 5). Bei abgebauten Fasern findet außerdem keine Kugelquellung mehr statt (Abb. 9 u. 11). Durch die Quellung verkürzen sich die Fasern, sodaß dabei der Faserkörper meist gefältelt wird. Auf Grund der Quellungsanisotropie der Fasern¹³⁾ dringt bekanntlich das Lösungsmittel entlang der linearmakromolekularen Struktur leichter ein, als quer dazu. So tritt es an den Stellen, wo sich Spalten befinden, rascher ins Innere der Fasern ein, als an der intakten Faseroberfläche. An solchen Stellen zeigt sich daher die sonst nur für den Faserquerschnitt typische stärkere Quellung und seitliches „Auswachsen“ der Fasermasse („Quellungspitze“) (Abb. 3, 5, 9, 11). Die Querbrüchigkeit der abgebauten Fasern wird besonders deutlich, wenn man die Fasern durch Quetschen oder Reiben zerdrückt (vgl. Abb. 2 mit 4 und 6, Abb. 8 mit 10 und 12). Dabei zerfallen sie je nach ihrem Durchschnittspolymerisationsgrad in lange, unversehrte (Abb. 2 und 8), oder mehr oder weniger kurze Fibrillen (Abb. 4, 6, 10) bzw. schließlich bei sehr starkem Abbau in Dermatosomen.¹⁴⁾

2. Topochemische Umsetzungen und Abbau nativer Fasern.

Die große Beständigkeit der Faserstruktur äußert sich auch darin, daß sowohl die fibrilläre Struktur wie die Querspalten auch bei topochemischen Umsetzungen erhalten bleiben. Wie früher beschrieben, kann man durch Behandeln von polymerhomologen Baumwoll- oder Ramiefasern mit einem Nitriergemisch von Phosphorsäure und Salpetersäure polymeranaloge Fasernitrate erhalten,¹⁵⁾ die trotz der Umwandlung noch die jeweilige Festigkeit der Ausgangsfasern besitzen, wie aus der Zusammenstellung Tab. 1 hervorgeht:¹⁶⁾

¹³⁾ Vgl. hierzu F. v. Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, 2. Aufl. 1905. — A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, Verlag Springer 1935. — P. H. Hermans, Kolloid-Z. 81, 143 (1937). — Derselbe u. P. Platzek, ebenda 88, 68 (1939). — P. H. Hermans, in Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik der makromolekularen Stoffe von Röhrs, Staudinger, Vieweg, Band II, Verlag Lehmann 1942.

¹⁴⁾ Vgl. hierzu die chemisch hergestellten Faserschnitte bei der Karbonisierung der Fasern, Velaney u. Searl, Proc. roy. Soc. London 106, 357 (1930).

¹⁵⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, B 70, 2296 (1937).

¹⁶⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, Ver. Ztschr. f. Zellwolle, Kunstseide u. Seide 44, 377 (1939).

Tabelle I.

Vergleich der Festigkeit einer polymerhomologen Reihe von Baumwollnitraten mit der von polymeranalogen Baumwollen (die polymerhomologe Reihe der Baumwollfasern wurde durch oxydativen Abbau der Baumwollzellulose gewonnen).

Polym. Grad		Trockenreißfestigkeit in g		Bruchdehnung in %		Knickbruchfestigkeit	
Cellulose	Nitrat	Cellulose	Nitrat	Cellulose	Nitrat	Cellulose	Nitrat
3000	3500	5,0	5,0	11,0	10,4	15000	18000
3000	3500	4,9	5,5	10,0	11,0	13000	31000
1600	2300	4,2	6,7	9,3	8,0	7500	21000
550	900	3,1	3,2	7,8	6,3	2500	8050
300	400	0,8	0,5	6,9	4,8	25	30

Das mikroskopische Bild der polymerhomologen Reihe der Fasernitrate zeigt ebensowenig wie die polymerhomologe Reihe der Fasern Unterschiede im Aufbau, obwohl die Makromoleküle der abgebauten Cellulosenitrate 10mal kürzer sind, als die der nicht abgebauten. Quillt man aber die verschiedenen Fasern mit Alkohol-Aceton auf, oder unterwirft man sie einer mechanischen Beanspruchung, so wird die Schädigung der abgebauten Fasernitrate sichtbar, und zwar wieder durch Auftreten von Querspalten, wie aus Abb. 14 hervorgeht. Bei hochmolekularer nativer Baumwolle wird die Kugelquellung durch die Nitrierung zurückgedrängt, aber nicht ganz aufgehoben (Abb. 13). Man erkennt daraus, daß die Schädigung der nativen Fasern, die sich vor allem in der verringerten Knickbruchfestigkeit kundgibt, und gleichartig bei nativen und nitrierten Fasern ist, auf die Bildung von Querspalten zurückzuführen ist; diese treten in gleicher Weise an verschiedenen nativen Fasern auf.¹⁷⁾

3. Regenerierte Fasern.

Abweichend davon verhalten sich die regenerierten Cellulosen, also die verschiedenen Kunstfasern und die Nitrosetiden. Baut man regenerierte Fasern, also Zellwollen und Kunstsetiden aus Cellulosen eines relativ hohen Polymerisationsgrades, z. B. eine Lanusa- oder eine Cupramafaser mit Salzsäure oder mit Natriumbisulfat ab, so sollten auch hier wieder Querspalten auftreten, wenn der Abbau in der gleichen Weise von einer Stelle der Oberfläche her erfolgt, wie er bei Naturfasern vor sich geht. Dies ist aber nicht der Fall. Zunächst sieht man der Faser den Abbau ebensowenig an, wie der Naturfaser. Läßt man sie aber in

¹⁷⁾ Z. B. auch bei Flachs, vergl. M. Staudinger, J. prakt. Chem. **160**, 203 (1942); Chemiker-Zeitung **67**, 316 (1943).

2n Natronlauge oder Schweizerlösung quellen, so zeigt sich bei der abgebauten Faser schon bei schwachem Druck eine Aufspaltung in der Längsrichtung, so z. B. dort, wo zwei quellende Fasern übereinander liegen (Abb. 16, 19). Ein schwacher zusätzlicher Druck auf das Deckglas genügt, um diese Aufspaltung in eine Zerspaltung überzuführen. Auch diese Zerspaltung verläuft mit Vorliebe zunächst längs (Abb. 17). Sehr stark abgebaute Fasern zerfallen in längliche Bruchstücke mit unregelmäßigen Querschnittsrändern, die beim Quellen längs aufspalten (Abb. 20).

Bei der nicht abgebauten Kunstfaser tritt eine solche Aufspaltung nicht ein, sondern nur eine regelmäßige Zunahme des Querschnittes beim Quellen, ohne Längs- oder Querspalten (Abb. 15, 18). Die gequollene Faser zerbricht erst, wenn man sie einer stärkeren mechanischen Bearbeitung unterwirft.

Diese Längsaufspaltung zeigt, daß — worauf schon in früheren Arbeiten hingewiesen wurde¹⁸⁾ — der Zusammenhalt der Fibrillen der Kunstfasern untereinander nicht so fest ist, wie der der Naturfasern. Damit steht wohl auch die sehr viel geringere Festigkeit der Kunstfasern gegenüber den Naturfasern im Zusammenhang.

4. Topochemische Umsetzungen und Abbau regenerierter Fasern.

Nitriert man solche Fasern und unterwirft sie einer Quellung in Alkohol-Aceton, so zeigt sich beim nicht abgebauten Ausgangsprodukt wiederum eine gleichmäßige Quellung ohne Längs- oder Querspaltung (Abb. 21). Die abgebaute Faser reißt dagegen schon während der Quellung längs auf (Abb. 22). Bei Druck auf das Deckglas oder beim Reiben der gequollenen Fasern zwischen Objektträger und Deckglas zeigt sich die größere Widerstandsfähigkeit der höhermolekularen Faser: wie die Abbildungen 23 u. 24 zeigen, bleibt der Faserkörper des nicht abgebauten Ausgangsproduktes dabei erhalten, und nur an der Oberfläche spalten einzelne Fibrillen und Fibrillenbüschel ab, während die abgebaute Faser längs und quer aufspaltet.

Wieder anders verhalten sich Nitrosetiden verschiedenen Polymerisationsgrades, die man durch Verspinnen von Acetonlösungen der abgebauten Fasernitrate erhalten kann. Wie in einer anderen Arbeit gezeigt wird, besitzen die Nitrofasern aus höchstmolekularen Nitrocellulosen annähernd die gleiche Festigkeit, wie die aus stark abgebauter Nitrocellulose. Auch das mikroskopische Bild der Nitrofasern aus hoch- und niedermolekularen Nitrocellulosen ist dasselbe, und die Quellung beider

¹⁸⁾ Vgl. z. B. O. Eisenhut u. E. Kuhn, Die Chemie 55, 198 (1942).

erfolgt, ohne daß Längs- oder Querbrüche hierbei in Erscheinung treten, nur quillt die hochmolekulare Faser stärker. Zerdrückt man die angequollenen Fasern, so zeigt sich bei beiden dasselbe Bild einer fibrillären Längsaufsplitterung und man kann daraus nicht erkennen, ob eine Faser mit hohem oder mit niederem Durchschnittspolymerisationsgrad vorliegt (Abb. 25 u. 26), während abgebaute native Fasern und ihre Nitrate an dem Auftreten von Querspalten erkennbar sind.

5. Faserbildung und Faserbau.

Es besteht also ein grundsätzlicher Unterschied im Verhalten von Fasern, je nachdem ob dieselben aus einem Material bestehen, das auf der Faser bis zu einem bestimmten DP abgebaut worden ist, oder ob die Faser aus bereits abgebauten Material von diesem DP hergestellt wurde. Dies verschiedene Bild kommt dadurch zustande, daß beide Fasern auf ganz verschiedene Weise entstehen.

Die Bildung der natürlichen Faser kann man am besten als polymerisierende Kristallisation kennzeichnen: die Cellulosemoleküle entstehen und wachsen hierbei gleichzeitig mit ihrem Kristallgitter in der Faserwand. Es ist daher durchaus denkbar, daß etwaige abweichende Gruppen in den Makromolekülen bei einem solchen Entstehungsprozeß in regelmäßiger Weise im Gitter angeordnet werden. Ein ähnlicher Fall liegt vor bei der Bildung der Polyoxymethylendihydratkristalle:¹⁹⁾ aus dem schichtweisen Abbau derselben mit Natronlauge ergibt sich, daß die Endgruppen der fadenförmigen Makromoleküle vorwiegend in einer Ebene liegen müssen, von wo aus dann ein Abbau einsetzen kann. Außer im Licht- und Ultraviolettmikroskop¹⁹⁾ zeigt sich ein solcher Bau auch im Elektronenmikroskop.²⁰⁾

Die regenerierte Faser entsteht dagegen aus fertigen Cellulosemolekülen in einem gegenüber dem Wachstum der pflanzlichen Zellwand sehr raschen Prozeß. Die in den Molekülen vorhandenen Stellen von andersartigem Bau werden daher über die ganze Faser verteilt, und zudem sind die Kristallite insbesondere im Faserinnern ungleichmäßig gelagert, wodurch ein lockerer Aufbau entsteht. Derselbe äußert sich ja auch in ihrer etwas geringeren Dichte²¹⁾ und in der gegenüber

¹⁹⁾ Vgl. H. Staudinger, M. Staudinger, E. Sauter, Z. phys. Chem. (B) **37**, 403 (1937). — M. Staudinger, Chemiker-Zeitung **67**, 316 (1943).

²⁰⁾ M. v. Ardenne u. D. Beischer, Z. phys. Chem. (B) **45**, 465 (1940).

²¹⁾ H. Staudinger u. I. Jurisch, Mell. Textilber. **20**, 693 (1939). — W. Moll, Forschungsberichte des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H., Heft 3, S. 105.

Ramie.

Polymerhomologe Reihe, durch Abbau mit NaHSO_4 hergestellt.

Vergr. 150-fach.

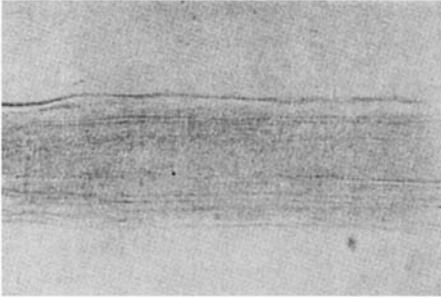


Abb. 1. Faser in Cuoxam gequollen.

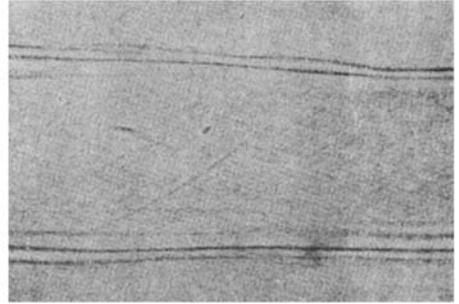


Abb. 2. Gequollene Faser zerdrückt.

DP 1190

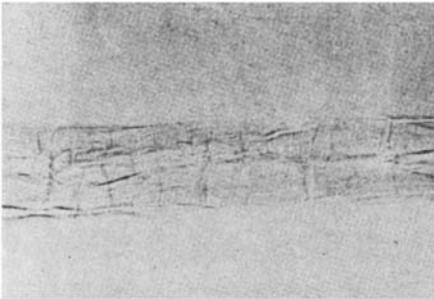


Abb. 3. Faser in Cuoxam gequollen.

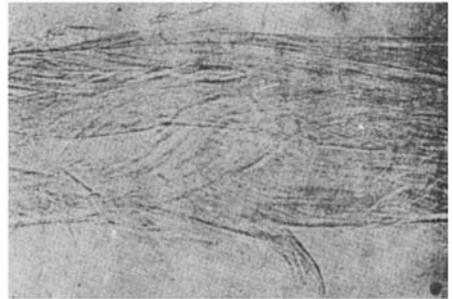


Abb. 4. Gequollene Faser zerdrückt.

DP 650

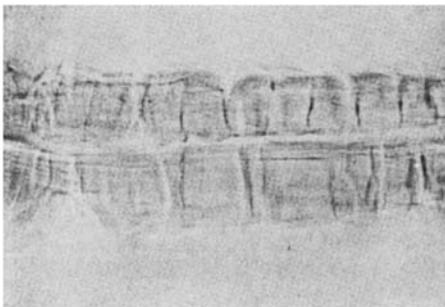


Abb. 5. 2 Fasern in Cuoxam gequollen.

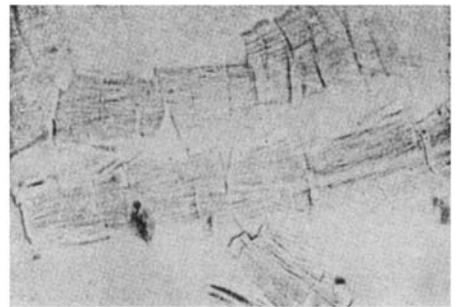


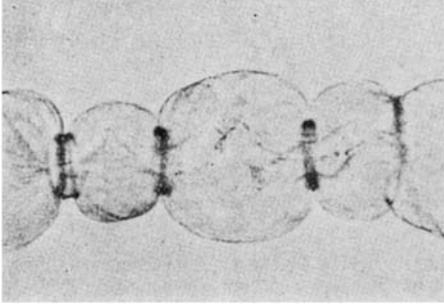
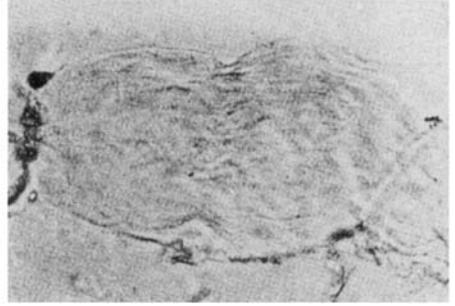
Abb. 6. Gequollene Fasern Abb. 5 zerdrückt.

DP 410

Baumwolle.

Polymerhomologe Reihe durch Abbau mit NaHSO_4 hergestellt.

Vergr. 400-fach.

Abb. 7. Kugelquellung einer Faser
in Cuoxam.Abb. 8. Gequollene Faser Abb. 7
zerdrückt.

DP 1840

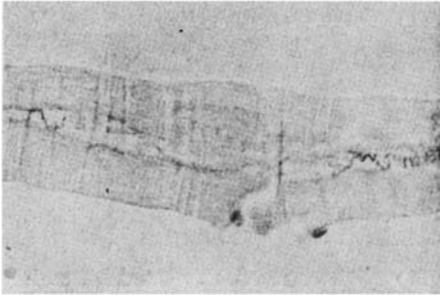


Abb. 9. Faser in Cuoxam gequollen.

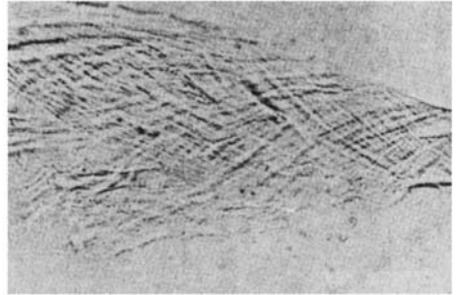


Abb. 10. Gequollene Faser zerdrückt.

DP 850

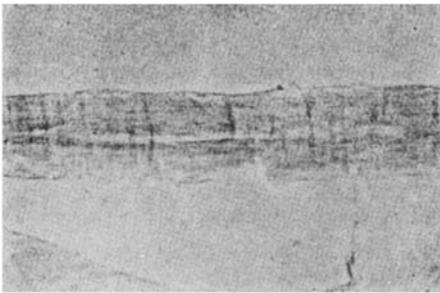


Abb. 11. Faser in Cuoxam gequollen.

Abb. 12. Gequollene Faser Abb. 11
zerdrückt.

DP 380

Baumwollnitrat

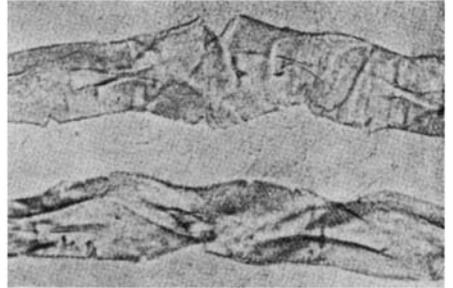
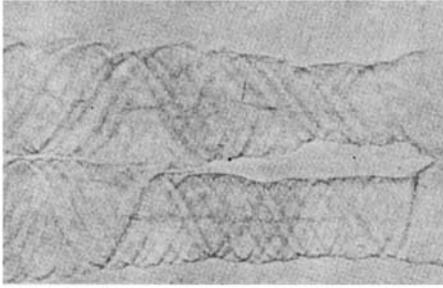


Abb. 13. Baumwollnitrat DP 2190
hergestellt aus Produkt Abb. 7.

Abb. 14. Baumwollnitrat DP 380
hergestellt aus Produkt Abb. 11.

Vergr. 400-fach.

Beginnende Quellung in Alkohol-Aceton.

Lanusa.

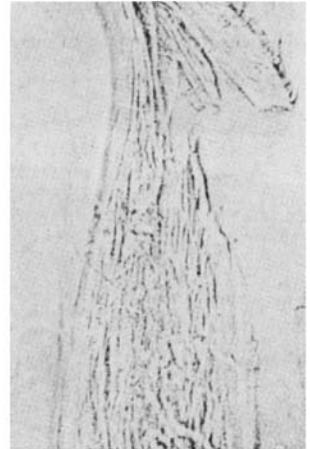
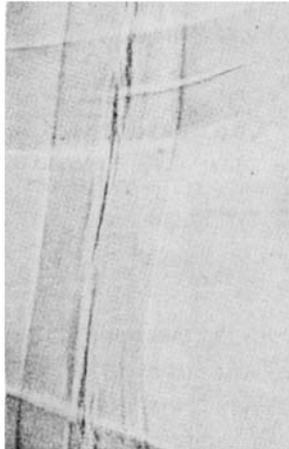


Abb. 15. Lanusafasern DP 470, Quellung in NaOH 11%. Aufsplitterung erfolgt erst bei starkem Druck.

Abb. 16. Lanusafasern 22 Tage bei 40° mit 1*n* NaHSO₄ abgebaut, DP 170; Quellung in NaOH 11%. Aufsplitterung erfolgt bei der Quellung.

Abb. 17. Gequollene Lanusafaser von Abb. 16, zerdrückt durch leichten Druck auf des Deckglas.

Vergr. 400-fach.

Cuprama.

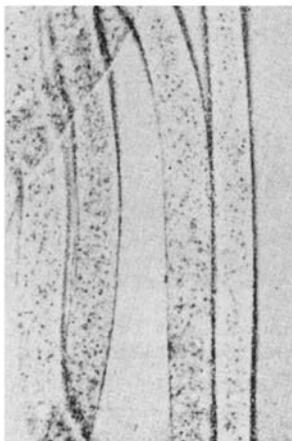


Abb. 18. Cupramafasern
DP 536.

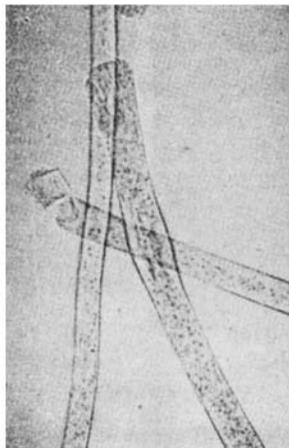


Abb. 19. Cupramafasern
2 Stdn mit 3*n* HCl abge-
baut; DP 78. Aufsplitterung
erfolgt bei der Quellung.



Abb. 20. Cupramafasern
4 Tage mit 3*n* HCl abge-
baut; DP 35.

Quellung in Schweizerlösung. Vergr. 150-fach.

Lanusanitrat.

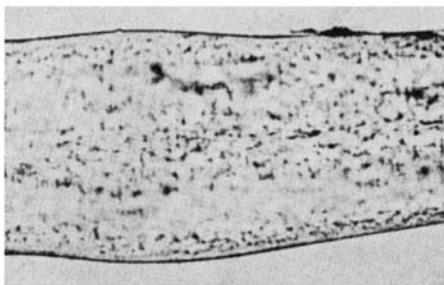


Abb. 21. Lanusafaser nitriert, DP 260
hergestellt aus Produkt Abb. 15.

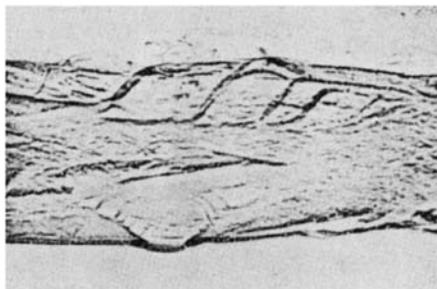


Abb. 22. Lanusafaser von Abb. 15,
13 Tage bei 40° mit 1*n* NaHSO₄ abge-
baut und dann nitriert; DP 80. Auf-
splitterung erfolgt bei der Quellung.

Quellung in Alkohol-Aceton. Vergr. 400-fach.

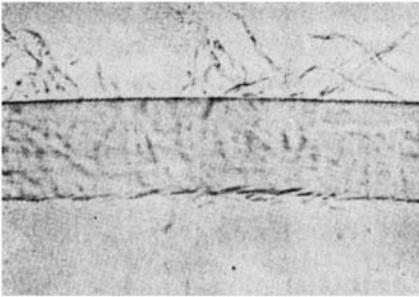


Abb. 23. Lanusafaser nitriert, DP 260.

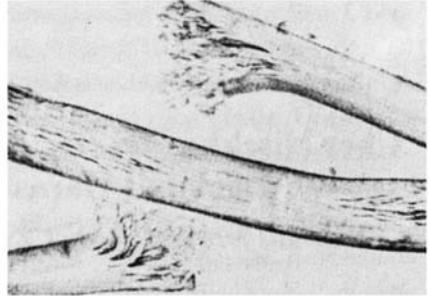


Abb. 24. Lanusafaser nitriert, DP 80.

In Wasser zwischen Objektträger und Deckglas gerieben. Vergr. 400-fach.

Nitroseide.

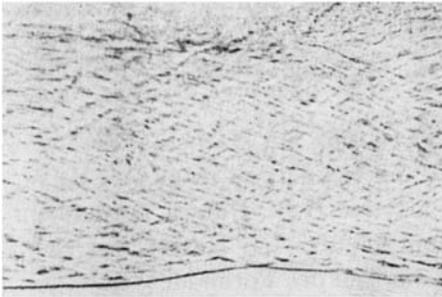


Abb. 25. Nitroseide DP 1650 hergestellt aus Produkt Abb. 13.

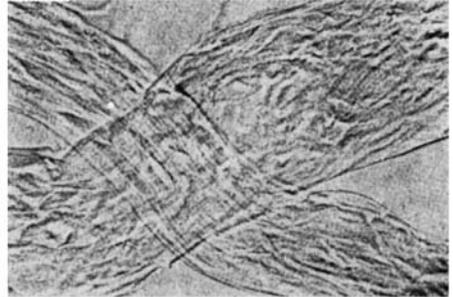


Abb. 26. Nitroseide DP 420 hergestellt aus Produkt Abb. 14.

Vergr. 400-fach.

Zwei übereinanderliegende Fasern in Alkohol-Aceton gequollen und zerdrückt.

der feinen Struktur nativer Cellulosefasern mehr oder weniger „klumpigen“ Beschaffenheit ihrer feinsten, im Übermikroskop sichtbaren Teilchen.²²⁾

Diese unregelmäßige Lagerung sowohl der Kristallite gegeneinander als auch der Moleküle bzw. der „Fremdgruppen“ in ihnen zueinander verhindert die Entstehung gleichmäßig gebauter Spalten in den regenerierten Fasern und hat naturgemäß starken Einfluß auch auf die übrigen Eigenschaften der Fasern.

Trotz des chemisch gleichen Aufbaumaterials, der Cellulose, resultieren also daraus Fasern von ganz verschiedenem Bau, und die Bedingungen ihrer Bildung sind für ihre Eigenschaften ebenso wichtig, wie die genauen Einzelheiten der Chemie der Cellulosemakromoleküle.

²²⁾ E. Husemann u. A. Carnap, J. makromol. Chem. 1, 16 (1943).