

Mechanisch-chemische Reaktionen in künstlichen organischen Fasern*

Von

Theodor N. Kleinert** und Roderick E. Townshend***

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1969)

Die beim Verstrecken sowie Mahlen von künstlichen organischen Fasermaterialien (Polyester-, Polyamid- und Viskosefasern) als Folge homolytischer Kettenspaltungen auftretende Freiradikalbildung wurde untersucht.

Mechanochemical Reactions in Synthetic Organic Fibres

The formation of free radicals due to homolytic chain fission occurring in the course of stretching and grinding of synthetic organic fibres (polyester, polyamide, and viscose fibres) has been investigated by means of ESR spectroscopy.

Es ist bekannt, daß während der Schwingmahlung von Cellulose Kettenabbau¹ erfolgt. Die aufgenommene mechanische Energie genügt, um kovalente Kohlenstoff—Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff—Sauerstoffbindungen zu spalten². Beim Mahlen von Cellulose sowie von Holz in einer Kugelmühle haben Kleinert und Morton³ mit Hilfe von ESR-Messungen gezeigt, daß der Abbau unter Bildung von beständigen freien Radikalen erfolgt. Dies ist von anderen Forschern bestätigt worden^{4, 5}. Bildung freier Radikale wurde ferner bei der Kugelmahlung von Polystyrol beobachtet⁶.

* Die Elektronenspinresonanz-Messungen wurden im Chemischen Institut der Sir George Williams University, Montreal, Canada, durchgeführt.

** Dr. Theodor N. Kleinert, Konsulent, Pulp and Paper Research Institute of Canada. Postanschrift: 120 Embleton Crescent, Pointe Claire, Que., Canada.

*** Dr. Roderick E. Townshend, Associate Professor, Sir George Williams University, Montreal, Canada.

¹ E. Steurer und K. Hess, Z. Physik. Chem. **193**, 248 (1944).

² A. Assarsson, B. Lindberg und O. Theander, Acta Chem. Scand. **13**, 1231 (1959).

³ Th. N. Kleinert und J. R. Morton, Nature [London] **196**, 334 (1962).

⁴ R. L. Ott, J. Polymer Sci. **2 A**, 973 (1964).

⁵ G. I. Gorokhov, G. V. Abagyan und P. Yu. Butyagin, durch ABIPC 36, Abstr. 8591.

⁶ R. E. Eckert, T. R. Maykrantz und R. J. Salloum, J. Polymer Sci. **B 6**, 213 (1968).

Die vorliegenden kurzen Untersuchungen betreffen mechanisch-chemische Reaktionen in künstlichen organischen Fasermaterialien, als Folge homolytischer Kettenspaltungen beim Strecken bzw. Mahlen.

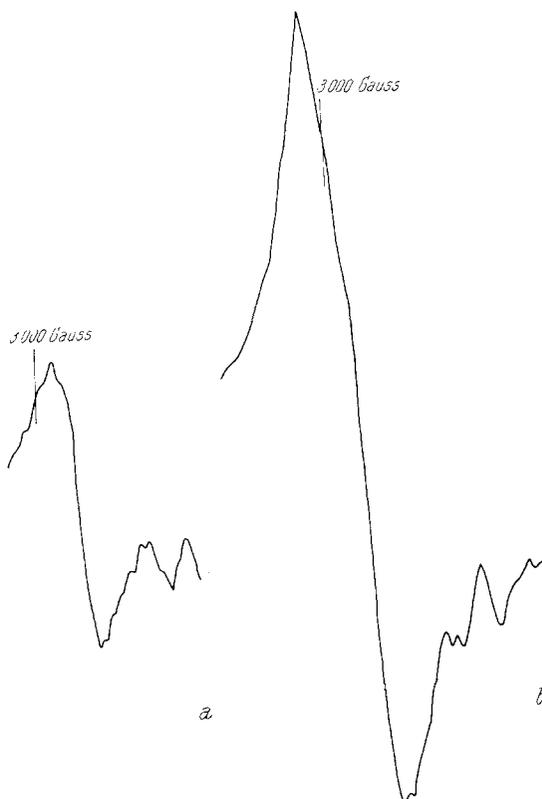


Abb. 1. ESR-Signale von Homopolyesterfasern. Mikrowellenenergie 100 mW, Modulationsamplitude $1,0 \times 1,0$ G, Modulationsfrequenz 100 Kcps. a) Faserstreckung 400 %, Empfängerverstärkung $5,0 \cdot 10^5$, Mikrowellenfrequenz 9,50883 Gc. b) Fasern, welche zwei Minuten in der „Wig-L-Bug“-Mühle vermahlen wurden. Empfängerverstärkung $4,0 \cdot 10^5$, Mikrowellenfrequenz 9,50718 Gc

Drei Gruppen technischer Fasern wurden untersucht, nämlich synthetische Polyester- und Polyamidfasern sowie polynosische Viscosefasern. Die Fasern waren mit unterschiedlichem Verstreckungsgrad (etwa 200—500%) hergestellt worden. Die Elektronenspinresonanz der Fasermaterialien vor und nach zwei Minuten langem Mahlen in einer Kugelschwingmühle („Wig-L-Bug“) wurde gemessen. Die Aufnahme der ESR-Spektren (Probeneinwaage 0,0100 g, in Quarzkapillaren) erfolgte in einem Varian Associates E 3 Spektrometer.

Alle untersuchten Fasermaterialien, einschließlich jener, die nach der Herstellung etwa ein Jahr bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert worden waren, zeigten beständige *ESR*-Einlinien-Signale (erste Ableitungen) nahe dem Frei-Elektron *g*-Wert mit Andeutungen für die Anwesenheit kleiner Mengen zusätzlicher Radikal-Typen. In jeder

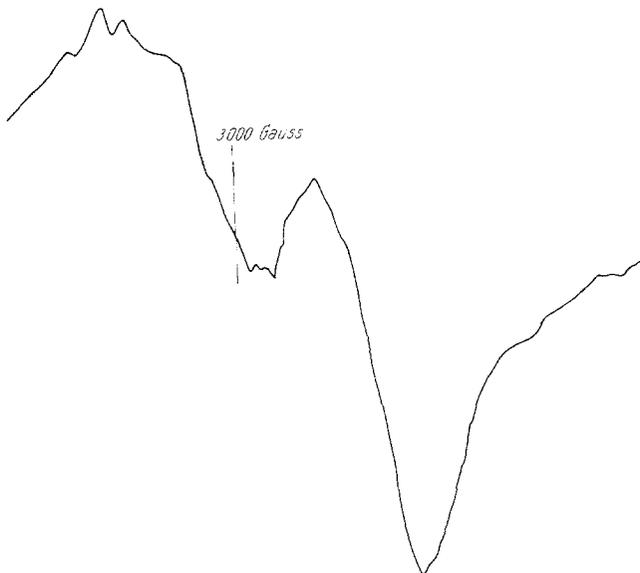


Abb. 2. *ESR*-Signale um 400% verreckter Nylon-66-Fasern. Mikrowellenenergie 100 mW, Mikrowellenfrequenz 9,50121 Gc, Modulationsamplitude $1,0 \times 1,0$ G, Modulationsfrequenz 100 Keps, Empfängerverstärkung $2,5 \cdot 10^5$

Fasergruppe nahmen die *ESR*-Signalflächen mit dem Verreckungsgrad zu, ohne jedoch dabei wesentlich ihre Gestalt zu ändern. Vergrößerte Signale von ähnlicher Gestalt und Beständigkeit wurden nach dem Mahlen in der Kugelschwingmühle gefunden. Die Versuche ermöglichten es aber nicht, kurzlebige freie Radikale zu messen, die wahrscheinlich bei der mechanischen Behandlung der Fasermaterialien gebildet wurden. Einige der aufgenommenen *ESR*-Spektren sind in den Abb. 1—3 dargestellt, in welchen die Lage der 3000-Gauß-Linie des magnetischen Feldes angedeutet ist.

Abb. 1 zeigt das *ESR*-Signal gestreckter (400%) Homopolyesterfasern (A) im Vergleich zu jenem nach zwei Minuten langem Mahlen (B). Erkennbare Abweichungen von der Symmetrie der Signale scheinen auf das Vorliegen von mehr als einem Radikaltyp hinzuweisen. Im verstärkten Maße gilt dies für die gemahlenen Nylon-66-Fasern (Abb. 2). Mehrere Radikaltypen, ähnlich jenen, die in UV-bestrahlter Cellulose⁷

⁷ Th. N. Kleinert, *Holzforschung* **18**, 24 (1964); *Mh. Chem.* **95**, 387 (1964).

beobachtet wurden, scheinen auch im *ESR*-Spektrum der um 400% verstreckten polynosischen Fasern (aus ungereifter Viscose hoher Viskosität gesponnen) angedeutet (Abb. 3).

In allen Fasermaterialien, besonders aber in jenen, die in der Kugelschwingmühle gemahlen worden waren, wurden kleine Mengen peroxidischer Substanzen gefunden.

Es kann angenommen werden, daß ein Teil derselben aus durch Radikal-kombination mit elementarem Sauerstoff der Luft gebildeten Peroxyradikalen bestand. Bemerkenswert erscheint, daß im Gegensatz zu den anderen untersuchten Fasermaterialien die Polyamidfasern nach dem Mahlen einen silbergrauen Farbton aufwiesen, der auf die Anwesenheit von geringen Mengen eines schwarzen Chromophors zurückgeführt wurde. Reduktion der Proben entweder mit SO_2 - oder NaBH_4 -Lösung bewirkte Entfärbung und Wiederherstellung des ursprünglichen cremeweißen Farbtones. Wahrscheinlich handelte es sich um einen peroxidischen Chromophor. Des weiteren kann angenommen werden, daß dieser Chromophor stickstoffhaltig war, da vergleichsweise die stickstofffreien Homopolyester und die polynosischen Fasern beim Mahlen keine Verfärbung zeigten.

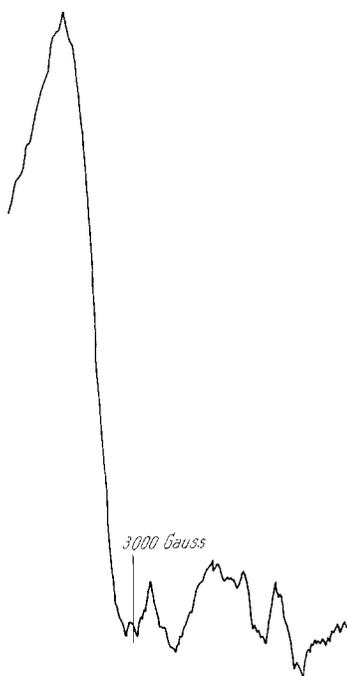


Abb. 3. *ESR*-Signale um 400% verstreckter polynosischer Fasern. Mikrowellenenergie 100 mW, Mikrowellenfrequenz 9,508138 Gc, Modulationsamplitude 1,0 · 1,0 Gc, Modulationsfrequenz 100 Kcps, Empfängerverstärkung $5,0 \cdot 10^5$

Beanspruchung der untersuchten Fasermaterialien beim Verstrecken bzw. Mahlen homolytische Kettenspaltungen bewirkte. Wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit wurde offenbar die Hauptmenge der gebildeten freien Radikale unmittelbar in sekundären Reaktionen verbraucht, wobei nur die stabilisierten freien Radikale in den Materialien zurückblieben. Die beobachteten Differenzen in den *ESR*-Signalflächen vor und nach der Mahlung geben einen Hinweis auf Beziehungen

Im wesentlichen ergibt sich aus den Versuchen, daß die mechanische

⁸ Th. N. Kleinert, Mh. Chem. **96**, 1925 (1965).

zwischen Aufnahme mechanischer Energie und Freiradikalbildung, insbesondere wenn angenommen wird, daß für jede Faserart ein bestimmtes Verhältnis zwischen gebildeten und stabilisierten freien Radikalen besteht.

Beim Verstrecken bzw. Mahlen künstlicher organischer Fasern überlagern sich offenbar zwei Gruppen von Freiradikalreaktionen, nämlich primäre homolytische Kettenspaltungen und sekundäre Reaktionen der gebildeten freien Radikale, wobei es u. a. zu Pfropfungen und intermolekularen Vernetzungen kommen kann. Letztere werden beim Fadenverstrecken durch die zunehmende Orientierung und Annäherung der Molekülketten begünstigt. Quervernetzungen können die beim Verstrecken bekanntlich auftretenden Änderungen der Festigkeits- sowie anderer physikalischer Eigenschaften erklären. Die vorgeschlagenen, durch die mechanische Behandlung bewirkten Pfropfungen und Vernetzungen stehen im Einklang mit der bekannten Bildung von Ppropf- und Block-Copolymeren beim Mahlen verschiedener Polymerer. In diesbezüglichen früheren Arbeiten^{9, 10} wurde zur Erklärung das Vorliegen von Freiradikalmechanismen angenommen, ein experimenteller Nachweis einer Freiradikalbildung wurde jedoch nicht gebracht. In den vorliegenden Untersuchungen ist nun die für ein intermolekulares Ppropfen nötige Freiradikalbildung nicht nur beim Mahlen, sondern auch beim Verstrecken der untersuchten Fasermaterialien durch *ESR*-Messungen einwandfrei nachgewiesen worden.

⁹ E. H. Immergut und H. Mark, *Makromol. Chem.* **18—19**, 322 (1956).

¹⁰ W. Deters und Dehja-Chian Huang, *Faserforsch. u. Textiltech.* **14**, 183 (1963); W. Deters und H. Grohn, *l. c.* **14**, 58 (1963); H. Grohn und W. Deters, *l. c.* **13**, 544 (1962).