

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

71. Jahrgang · Nr. 4 · Seite 145–168 · 21. Februar 1959

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Zur Entwicklung und Problematik des organischen Makromoleküls

Von Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. E. h. Dr. h. c. OTTO BAYER

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Nach einem Vortrag auf der GDCh-Vortragstagung anlässlich der 100. Versammlung  
der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden am 29. September 1958

Während noch vor 30 Jahren eine ziemliche Verwirrung über den Bau und die Struktur makromolekularer Verbindungen herrschte, ist man heute in der Lage, lineare und vernetzte Makromoleküle fast jeder gewünschten Art synthetisch zu gewinnen. Die physikalischen Eigenschaften linearer Polymere werden weitgehend durch die Knäuelung der Molekülketten sowie ihre gegenseitige Lage und Fixierung bestimmt. Besonders interessante Probleme bieten makromolekulare Stoffe als Bestandteile biologischer Systeme.

### Historischer Rückblick

Es sollte eigentlich nicht viel Phantasie dazu gehören, sich vorzustellen, daß Kohlenstoff-Atome in so großer Zahl durch Hauptvalenzbindungen untereinander oder über Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atome verknüpft werden können, daß schließlich Riesenmoleküle entstehen. Aber welche Irrwege mußten erst beschritten werden, bis dieser einfache Gedanke sich durchgesetzt hatte.

Zwar stand es für *Emil Fischer*, der zu Beginn dieses Jahrhunderts seine klassischen Eiweißarbeiten durchführte, außer Zweifel, daß die Eiweißmoleküle aus langen Polypeptidketten mit einem Molekulargewicht von vielen Zehntausenden bestehen, doch herrschten über den Aufbau von Cellulose und Kautschuk zum Teil die abenteuerlichsten Vorstellungen. Sie wurden meist als Assoziate sehr niedermolekularer Bauelemente angesehen. *Harries* z. B. glaubte, daß das Kautschukmolekül aus ungesättigten 8-Ringen bestünde, die durch Nebenvalenzen zusammengehalten würden. Ähnliche Betrachtungsweisen wurden auch auf das Polystyrol, die Polyacrylester u. ä. übertragen. Als „Beweis“ für diese falschen Anschauungen galt der verhältnismäßig glatt verlaufende thermische Zerfall dieser Stoffe in ihre ungesättigten Monomeren. Außerdem wurden Parallelen zu den kolloidalen Eigenschaften aggregierter Seifenmoleküle (Gele in wässriger Lösung) gezogen. Nachdem man schließlich noch festgestellt hatte, daß in den Röntgenspektren kristallisierter hochmolekularer Verbindungen, wie z. B. der Cellulose, nur die Elementarzellen abgebildet sind, schien die niedermolekulare Struktur dieser Stoffklasse unwiderlegbar bewiesen zu sein. Ihre wissenschaftliche Bearbeitung wurde daraufhin fast ausschließlich den Physikern und Kolloidchemikern überlassen. Der klassische Organiker ging diesen Stoffen auch schon deshalb aus dem Wege, weil die hochmolekularen Verbindungen sich mit den in der organischen Chemie damals üblichen Methoden nicht reinigen und charakterisieren ließen. Das war die Situation zu Beginn der 20iger Jahre.

Als dann *H. Staudinger* postulierte, daß Kautschuk, Cellulose, Polystyrol, Paraformaldehyd u. ä. aus Riesenmolekülen bestehen, die durch die gleichen Bindungskräfte wie die niedermolekularen organischen Verbindun-

gen zusammengehalten werden, stieß er auf eine allgemeine und heftige Ablehnung. Ein prominenter Vertreter der theoretischen Physik wies durch Berechnungen nach, daß ein organisches Riesenmolekül gar nicht existenzfähig sein könne, da derartig lange Molekülketten infolge ihrer Eigenschwingungen auseinanderbrechen müßten. Einer unserer bedeutendsten Organiker empfahl Herrn *Staudinger*, als dieser erneut seine Thesen auf der Naturforscher- und Ärzte-Tagung 1926 in Düsseldorf verkündete, doch einmal sein sogenanntes makromolekulares Polystyrol zu hydrieren. Erst wenn dabei ein Polyhexahydrostyrol mit ähnlich kolloidalen Eigenschaften entstünde, könne man ernstlich dessen makromolekulare Struktur in Betracht ziehen.

Welchen Wandel haben demgegenüber die letzten 30 Jahre gebracht! Die handfesten Vorstellungen und genialen Konzeptionen *Staudingers* über das Kettenmolekül, die Faserstruktur, die Vernetzung, die Abhängigkeit der Viscosität vom Molekulargewicht u. a. mehr haben sich in ihren Grundlagen als richtig und für die Synthese als äußerst fruchtbar erwiesen und sind schließlich post festum von den Theoretikern ebenso bestätigt worden wie seinerzeit die Hypothese von der tetraedrischen Orientierung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms und die daraus abgeleiteten Strukturen und stereochemischen Beziehungen.

### Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Molekül-Struktur

Unter Makromolekülen versteht man nach *Staudinger* solche, deren Molekulargewicht größer als 10000 ist, d. h. die mindestens aus etwa 1500 Atomen aufgebaut sind. Mit zunehmender Größe ändern sich die Eigenschaften von Molekülen des gleichen Bau- und Strukturprinzips nicht sprunghaft, sondern nur fließend. Immer mehr verschwinden die charakteristischen Eigenschaften der kleinen Moleküle, wie z. B. Diffusionsvermögen und Flüchtigkeit, freie Beweglichkeit der Einzelmoleküle in Lösung und statt dessen treten allmählich die Merkmale makromolekularer Stoffe in den Vordergrund, wie z. B. die hohe Viscosität ihrer Lösungen, ihr Quellvermögen und ihre sehr stark von Molgewicht und Vernetzung abhängende Löslichkeit.

Bei vorwiegend linearem Bau ändern sich mit steigendem Molekulargewicht auch die mechanischen Eigenschaften und es tritt ein neuer Aggregatzustand auf, der ausschließlich Stoffen mit makromolekularer Struktur eigen ist: die Kautschukelastizität. Mit den niedermolekularen Stoffen haben die makromolekularen noch einen wichtigen Ordnungszustand gemeinsam: die Kristallinität.

Das Makromolekül lässt sich wie ein Bauwerk unter den verschiedensten Aspekten betrachten. So kann man z. B. seine Architektur, die benutzten Bausteine, seine statischen Gesetzmäßigkeiten oder seinen Zweck besonders herausstellen. Als organischer Chemiker möchte ich in erster Linie die Bauprinzipien, Struktur und Architektur dieser Stoffe behandeln.

In den Makromolekülen können die Atome beliebig zu unverzweigten oder verzweigten Ketten oder auch netzartig miteinander verbunden sein; es können auch mehrere dieser Grundstrukturen im gleichen Molekül enthalten sein. Jede dieser Strukturen verleiht dem Makromolekül besondere Eigenschaften. Wenn man weiterhin berücksichtigt, daß man auch Segmente einbauen kann, die spezifische Gruppen enthalten, z. B. solche, die Verwandtschaft zu speziellen Lösungsmitteln besitzen oder durch eine starke Polarität ausgezeichnet sind, dann wird klar, daß es eine Fülle von Variationsmöglichkeiten für den Aufbau makromolekularer Stoffe gibt. Die Verhältnisse werden dadurch noch komplizierter, daß die Atome bzw. Atomgruppen um ihre Verbindungsachsen frei drehbar sind, so daß die Moleküle infolge der Wärmebewegung fortwährend ihre Gestalt ändern können, falls nicht sterische Einflüsse oder Querverbindungen chemischer oder elektrostatischer Art diese Beweglichkeit mehr oder weniger erschweren. Wir müssen uns daher bei unseren Betrachtungen über das Makromolekül sowohl mit seiner chemischen Struktur als auch mit seiner räumlichen Gestalt befassen, die hier im Gegensatz zu den niedermolekularen Stoffen eine übertragende Rolle spielt.

Wenden wir uns zunächst den linearen, kettenförmig aufgebauten Makromolekülen zu. Denken wir uns ein solches mit seiner perlchnurartigen Anordnung von 100000 Atomen auf das 10-millionenfache vergrößert, so würde sich ein Faden von etwa 100 m Länge und nur 3 mm Dicke ergeben. Daß ein solches, sich in steter Wärmebewegung befindliches Molekül in Wirklichkeit nicht die Form einer

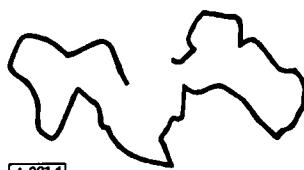


Abb. 1. Statistisch verknäueltes Makromolekül

gestreckten Kette, sondern die eines Knäuels hat, ist verständlich (Abb. 1). Man hat errechnet, daß in einem solchen völlig frei beweglichen Fadenmolekül der Abstand der Enden — bei 10<sup>7</sup>-facher Vergrößerung — nicht mehr 100 m, sondern nur 2–3 m beträgt. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt auch die Verknäuelung zu.

Nun sind aber solche Ketten bei großer Anhäufung nicht mehr völlig frei beweglich, da die von Molekülkette zu Molekülkette wirksamen zwischenmolekularen Kräfte, vor allem Dipolkräfte und insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, die Gestalt und Lage der einzelnen Moleküle stark beeinflussen.

Damit die zwischenmolekularen Kräfte maximal wirksam werden, müssen die Kettenmoleküle in die kleinstmöglichen Abstände zueinander gebracht werden, was praktisch

durch Strecken erfolgt (Abb. 2). Dehnen wir einen Verband von statistisch ungeordneten Makromolekülen, so kann dieser, wenn die zwischenmolekularen Kräfte sehr

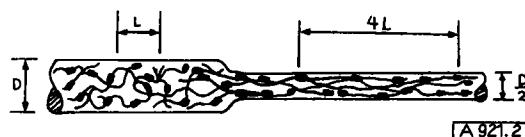


Abb. 2

klein sind, nach dem Aufheben der Zugspannung wieder in seine ungeordnete Gleichgewichtslage zurückkehren. Der Stoff besitzt dann amorphe Struktur und Kautschukelastizität (Abb. 3). Wenn sich jedoch beim Strecken

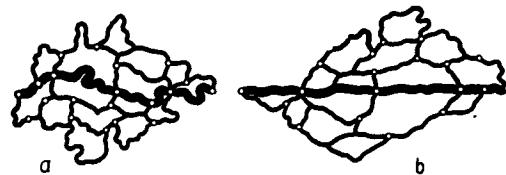


Abb. 3. a) Kautschukmoleküle in der wahrscheinlichsten Lage; b) Kautschukmoleküle im gedehnten Zustand

Wasserstoffbrücken-Bindungen bilden können, wie z. B. beim Nylon, dann wird die gestreckte Form fixiert, d. h. die makromolekulare Verbindung ist weitgehend in den kristallinen Zustand übergegangen und hat Faserstruktur angenommen.

Man kann die Moleküle amorpher Bereiche auch auf eine andere Weise miteinander koppeln, indem man geeignete anorganische Stoffe mit einer stark polaren Oberfläche dazwischenschiebt, so daß die polaren Gruppen der Makromoleküle mit denen der Hilfsstoffe voll in Wechselwirkung treten können. Darauf beruht die verfestigende Wirkung aktiver Füllstoffe. Umgekehrt können die zwischenmolekularen Kräfte durch Zugabe geeigneter niedermolekularer Substanzen (z. B. Wasser oder Weichmacher) weitgehend geschwächt werden, wodurch nun die elastischen Eigenschaften in den Vordergrund treten. Seitenketten wirken in ähnlicher Weise, wie Vergleiche zwischen dem harten Polyäthylen und dem weichen, gummielastischen Polyisobutylen und zwischen dem fadenbildenden Nylon und dem hochelastischen und löslichen N-Alkyl-nylon zeigen. Die Eigenschaften makromolekularer Stoffe sind also in hohem Maße von den Ordnungszuständen und den energetischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen abhängig.

Da alle zwischenmolekularen Kräfte bei weitem nicht an die Bindungskräfte von Hauptvalenzen heranreichen, können erstere meist durch Wärmezufuhr, d. h. durch Erhöhung der Eigenschwingungen der Molekülketten überwunden werden. Die Molekülgestalt ist also stark temperaturabhängig mit der Folge, daß es für lineare Makromoleküle einen amorph-glasigen, kristallinen, kautschukelastischen und schließlich einen zähflüssigen Zustand gibt. Selbst der Kautschuk mit seinem breiten elastischen Bereich zwischen ca. -30 °C und + 80 °C ist bei -70 °C spröde, da bei dieser Temperatur die Kettenknäuel in ihrer statistischen Anordnung eingefroren sind. Gedehnt behält Kautschuk bei -70 °C seine Form, da hier die Wärmebewegung nicht mehr ausreicht, um die Gitterkräfte der Faserstruktur zu überwinden. Beim spröden Polystyrol tritt der elastische Zustand erst kurz vor dem Schmelzen in einem schmalen Temperaturbereich auf. Bei normaler Temperatur befinden sich die amorphen festen Hochpolymeren dagegen nur in einem quasi-eingefrorenen Zustand,

der kein Gleichgewichtszustand ist. Infolgedessen „altern“ sie ebenso wie das Glas.

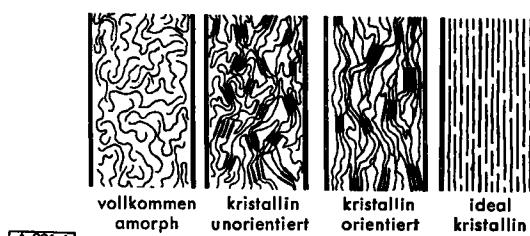
Für die linearen Makromoleküle gibt es ebenso wenig eine vollkommen amorphe wie eine ideal kristalline Anordnung. Selbst in den sogenannten völlig amorphen makromolekularen Stoffen finden sich noch kristalline wie umgekehrt in den hochkristallinen Fasern noch amorphe Bezirke (Abb. 4). Das ist auch der Grund, warum die makro-

Die Bedeutung der amorphen Bezirke für das Verhalten, vor allem für die biologischen Funktionen des Makromoleküls, ist bisher viel zu wenig beachtet worden. Es muß besonders betont werden, daß sich chemische Umsetzungen an Makromolekülen zunächst vorwiegend in den amorphen Bezirken abspielen. Zum Beweis hierfür läßt sich sehr viel experimentelles Material beibringen.

Die hochorientierten Linearpolymeren leiten bereits zu den vernetzten, dreidimensionalen Riesenmolekülen über, in denen die Ketten durch Hauptvalenzbindungen zwei- oder dreidimensional miteinander verknüpft sind. Bei der rein linear aufgebauten Cellulose passen die einzelnen Ketten so gut ineinander, daß die Wasserstoffbrücken-Bindungen weder durch die gewöhnlichen Lösungsmittel noch thermisch überwunden werden können. Infolgedessen täuscht die Cellulose ein völlig vernetztes Makromolekül vor. Beim vulkanisierten Kautschuk hingegen sind die Ketten zwar echt vernetzt, jedoch gerade nur soweit, daß der Kettenverband fixiert ist. Dazwischen sind große Kettensegmente noch frei beweglich. Infolgedessen bleibt der elastische Zustand erhalten; vulkanisierter Kautschuk kann jedoch nur bis zu einem gewissen Fixpunkt unter steter Festigkeitszunahme gedehnt werden.

Eine sehr starke Vernetzung, wie sie z. B. im Hartgummi und in den Phenolharzen mit ihren starren Strukturelementen vorliegt, erhöht die Temperaturbeständigkeit, denn eine gegenseitige Ablösung bzw. größere thermische Eigenbewegungen können hier erst eintreten, nachdem chemische Bindungen gesprengt worden sind.

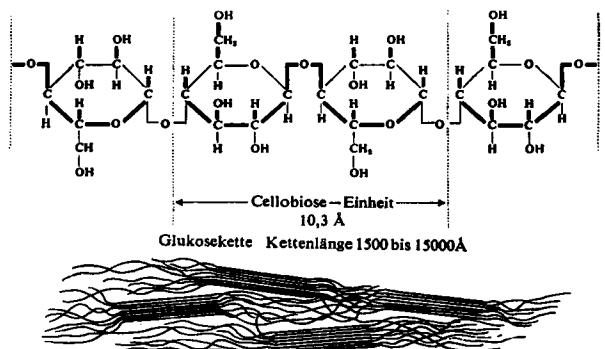
Regellose Verschlingungen unpolarer, selbst extrem langer Kettenmoleküle bedingen allein keine Fixierung der Molekülform, denn beim Anlegen einer Zugspannung gleiten die Ketten wieder voneinander ab. Sind diese jedoch schraubenförmig mit entgegengesetztem Drehungssinn umeinander geschlungen, so wird jede Zugeinwirkung auf dieses System den Abgleitwiderstand erhöhen und damit Fasern höchster Festigkeit und großer Dehnbarkeit ergeben. Von dieser Anordnung macht die Natur sehr sinnvoll dort Gebrauch, wo solche Eigenschaften notwendig sind. So besteht das Kollagen des Bindegewebes aus drei derart angeordneten und zusätzlich durch Wasserstoffbrücken verknüpften Polypeptidketten, die infolgedessen hochorientiert und nur begrenzt quellbar sind (Abb. 7).



A921.4

Abb. 4. Anordnung von Makromolekülen

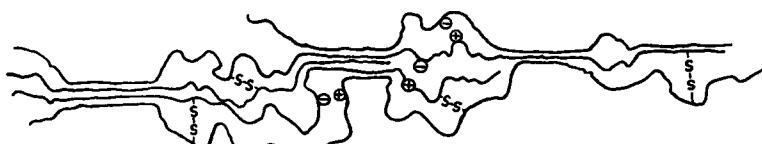
molekularen Verbindungen keine festen Umwandlungspunkte, sondern nur Schmelz- und Einfrierbereiche haben. Aus den verschiedenartigsten Messungen wird geschätzt, daß selbst die Cellulose nur einen Kristallisationsgrad von ca. 70% (Abb. 5), Nylon von ca. 50% und Terylen von ca. 35% besitzt.



A921.5

Abb. 5. Cellulose

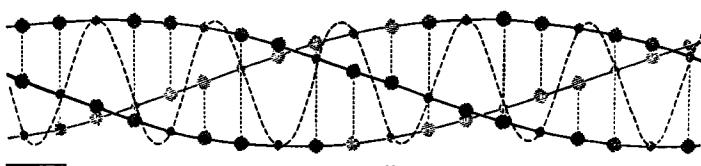
Für die textilen Eigenschaften von Fasern ist es wichtig, daß die kristallinen und die amorphen Bezirke in einem ausgewogenen Verhältnis zueinander stehen, denn die kristallisierten Bereiche bedingen die hohe Festigkeit und Temperaturbeständigkeit, die amorphen die Elastizität. Ein besonders schönes Beispiel dafür ist die Wolle. Hier sind innerhalb der amorphen Bezirke die Polypeptidketten noch durch S-S-Bindungen miteinander verknüpft, wodurch die gedehnten Molekülketten immer wieder in die gleiche Ruhelage zurückkehren (Abb. 6).



A921.6

Abb. 6. Struktur der Wolle

Das rheologische Verhalten der Kunststoffe ist also immer durch das Verhältnis der amorphen zu den kristallinen Anteilen bestimmt. Da sich dieses durch eine mechanische oder thermische Behandlung verändern läßt, kommt ihm in der Praxis eine große Bedeutung zu. Ähnliche Manipulationen sind in der Metallurgie schon lange bekannt. Zwischen makromolekularen Stoffen und Metallen lassen sich noch weitere Parallelen ziehen.



A921.7

Nachdem wir Struktur und Gestalt der Makromoleküle in Beziehung zu ihren Eigenschaften gebracht haben, wollen wir uns den Synthesemöglichkeiten zuwenden und dabei besonders die in letzter Zeit erzielten Fortschritte berücksichtigen.

### Synthesen der Makromoleküle

Makromoleküle entstehen bekanntlich aus niedermolekularen Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen im Molekül enthalten und nach drei Grundverfahren miteinander verknüpft werden: durch Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition.

#### Polykondensation

Die Polykondensation wird praktisch auch heute noch nach den Methoden der klassischen organischen Chemie mittels polyfunktioneller Verbindungen durchgeführt.

Auf diese Weise werden z. B. die linearen Polyamide, Polyester, Silicone und auch das jüngste Erzeugnis der Kunststoffchemie, das „Polycarbonat“ (Abb. 8), hergestellt. Sie

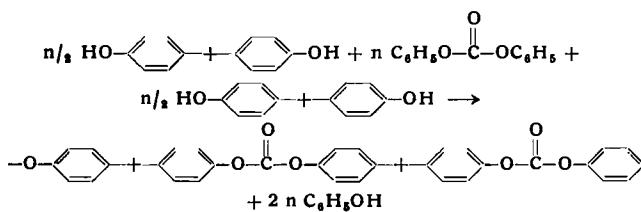


Abb. 8. Polycarbonat-Bildung

ist ferner das wichtigste Verfahren zur Herstellung völlig vernetzter Riesenmoleküle, wie z. B. der Formaldehydharze. Das Polykondensationsverfahren hat den Nachteil, daß zur Bildung der Makromoleküle höhere Temperaturen erforderlich sind und daß kleine Moleküle (z. B. Wasser, Natriumchlorid) abgespalten werden. Dadurch treten zum Teil thermische Zersetzung ein und Gleichgewichtsreaktionen können oft nicht quantitativ in die gewünschte Richtung gelenkt werden. Das sind auch die Gründe, warum nach dem Kondensationsverfahren rein lineare Makromoleküle selbst bei Verwendung extrem reiner Ausgangsmaterialien nur bis zu einem Molekulargewicht von ca. 20000–30000 erhalten werden können.

## Polymerisation

Auf dem Gebiet der klassischen Polymerisation, die in einer Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoff-Verbindungen besteht, sind die Synthesemöglichkeiten stark erweitert worden. Man hat nicht nur neue wertvolle Olefine, wie z. B. das Tetrafluoräthylen, herangezogen, sondern auch gelernt, den Polymerisationsvorgang besser zu steuern. Unser Wissen von der Struktur derartiger Makromoleküle ist bemerkenswert vertieft und neue Methoden zur physikalischen Charakterisierung sind erdacht worden. All dies ist zwar für technische Zwecke und für unsere Erkenntnis vom Aufbau der Makromoleküle und ihrer rheologischen Eigenschaften sehr wichtig, aber für den Aufbau der biologischen Makromoleküle nur von untergeordneter Bedeutung. Der klassische Polymerisationsprozeß wird zum Aufbau von Riesenmolekülen von der Zelle nicht benutzt.

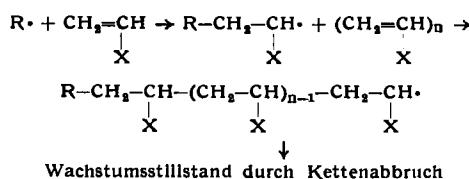
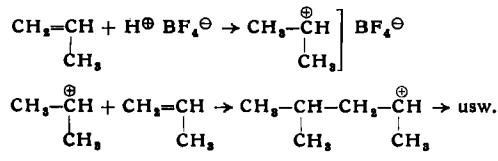


Abb. 9. Radikalpolymerisation

Die Polymerisation tritt hauptsächlich zwischen Olefinmolekülen ein und wird entweder durch Radikale<sup>1)</sup> oder durch Carbonium-Ionen<sup>2)</sup> ausgelöst (Abb. 9 u. 10).



**Abb. 10.** Ionenpolymerisation

Die Polymerisationsreaktionen sind als Kettenreaktionen stark exotherm und führen zu sehr großen Molekülgebilden. In jedem Fall entstehen Gemische der verschiedenen Poly-

merhomologen mit einer statistischen Verknäuelung der Ketten und — dies sei schon vorweggenommen — einer unregelmäßigen Anordnung von Substituenten an der Hauptkette. Infolgedessen sind derartige „lineare“ Hochpolymeren, wie z. B. Polystyrol, Polymethylacrylat und Polyvinylchlorid glasig-amorph. Die Polymerisation von substituierten Olefinen ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ ) verläuft nicht völlig einheitlich im Sinne einer „Kopf-  
+ -Schwanz“-Addition (Abb. 11). So wurde beim Vinylacetat wahrscheinlich gemacht, daß sich bei 0 °C etwa 100 Moleküle in dieser Anordnung zusammenlagern, dann aber eines aus der Reihe tanzt. Bei 50 °C soll das Verhältnis 50:1 sein. Diese Feststellung dürfte im Prinzip für alle Polymerivate zutreffen. Da man die verschiedensten Olefine in wechselnden Mengenverhältnissen miteinander polymerisieren kann, läßt sich eine unendlich große Zahl von Mischpolymerisaten, teils mit sehr

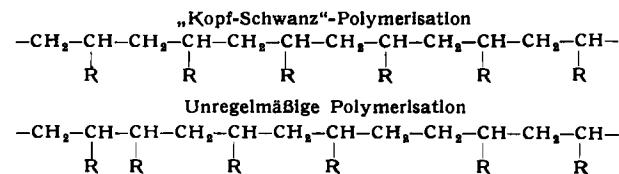
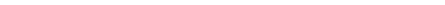
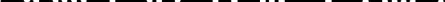


Abb. 11

wertvollen technologischen Eigenschaften, herstellen. Damit wächst nun die Unordnung, denn im allgemeinen lagern sich die Monomeren völlig regellos aneinander an (Abb. 12a).

- a) 

b) 

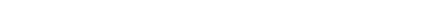
c) 

Abb. 12. Anordnungsmöglichkeiten von zwei verschiedenen Monomeren  $\circ$  und  $\bullet$  im Polymerstrat

Dieser Unordnung ist es u. a. zu verdanken, daß sich z. B. im Buna S der elastische Zustand über einen sehr großen Temperaturbereich erstreckt, weil eben dadurch die Ausbildung kristalliner Bezirke erschwert ist. Es sind nur ganz wenige Fälle bekannt, bei denen man annehmen kann, daß die Komponenten in den Mischpolymerisaten streng alternierend angeordnet sind (Abb. 12b), so z. B. bei einem Copolymerisat aus Allylacetat und Maleinsäureanhydrid.

Entgegen früheren Annahmen verläuft der Polymerisationsvorgang nicht rein linear. Diese Erkenntnis wurde besonders beim Studium der Polymerisation des einfachsten Olefins, des Äthylen, gewonnen. Wir wissen heute, daß alle durch Polymerisation erhaltenen sogenannten Linearpolymere mehr oder weniger verzweigt sind, weil eine im Wachsen begriffene Radikalkette mit einer beliebigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe einer anderen Kette, z. B. unter Kettenabbruch und Ausbildung einer neuen Radikalkette, reagiert (Abb. 13). Diesen Vorgang bezeichnet man als Radikaltransfer. Das neue Radikal kann dann mit anderen Radikalen in Reaktion treten oder, was viel häufiger geschieht, es können Monomere anwachsen, was zu mehr oder weniger verzweigten Strukturen führt. So besitzt das sogenannte Hochdruckpolyäthylen (bei ca. 180 °C und 1500 atü durch Radikale polymerisiert) kurze Seitenketten, und zwar je eine auf etwa 20–50 C-Atome der Hauptkette, was die Kristallisationsfähigkeit stark herabsetzt. Infolgedessen ist dieses Material weich, schmilzt bei 112 °C und besitzt das spezifische Gewicht 0,93. Das weitgehend lineare Polyäthylen nach Ziegler hingegen ist vorwiegend kristallin,

<sup>1)</sup> P. D. Bartlett, diese Ztschr. 67, 45 [1955].

<sup>2)</sup> K. Hamann, ebenda 63, 231 [1951].

schmilzt bei 135 °C und hat ein spezifisches Gewicht von ~ 0,95. — Den Radikaltransfer macht man sich heute technisch zur Herstellung von sogenannten Ppropfpolymeraten mit besonderen Eigenschaften zunutze. So kann man

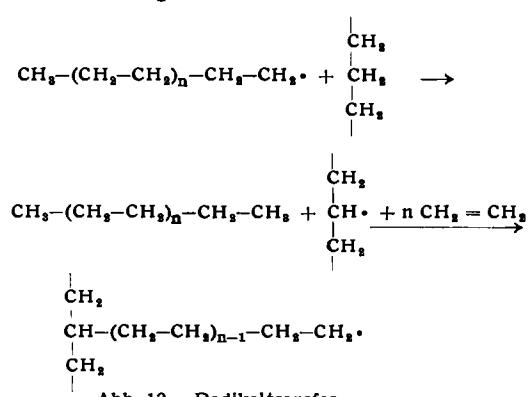
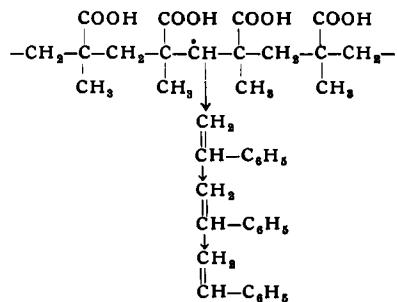


Abb. 13. Radikaltransfer

z. B. ein Polymeres in einem Monomeren lösen und die Polymerisation mit Radikalen induzieren. Dabei findet Radikaltransfer statt und es wachsen auf der ursprünglichen Kette als „Rückgrat“ neue Seitenketten auf (Abb.14).



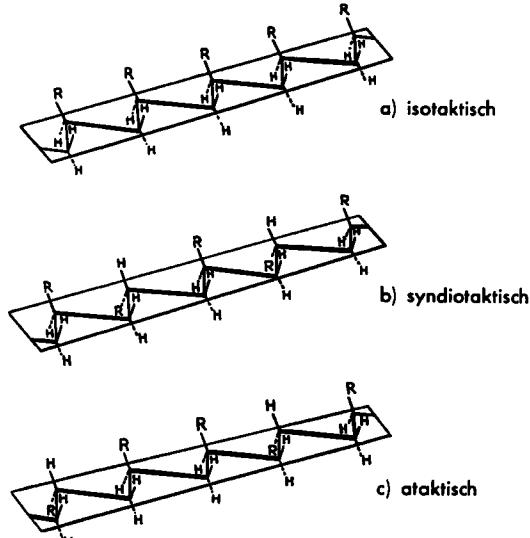
**Abb. 14.** Ppropfpolymerisation

Es sind auch zahlreiche Methoden entwickelt worden, um sogenannte Blockpolymerivate (s. Abb. 12c) herzustellen<sup>9</sup>), indem man z. B. Polymere mit  $\text{CBr}_3$ -Endgruppen (erhalten durch Polymerisation des Monomeren A in Tetrabrommethan) photolytisch in  $\cdots\text{A}-\text{A}-\text{A}-\dot{\text{CBr}}_2$ -Radikale überführt und an diese das Monomere B anpolymerisiert.

Die Vernetzung von linearen Makromolekülen über Radikalstellen, die durch Einwirkung energiereicher Strahlen entstehen, gewinnt immer mehr an Bedeutung.

Neue, unerwartete Möglichkeiten in Richtung auf einen gezielten molekularen Aufbau haben sich in jüngster Zeit mittels der Zieglerschen Katalysatoren (Komplexe aus Aluminium-trialkylen und Titan-Verbindungen) eröffnet. Natta<sup>4, 5)</sup> hat beobachtet, daß Propylen,  $\alpha$ -n-Butylen und Styrol an derartigen Kontakten kristallisierte Polymere ergeben. In diesen sogenannten isotaktischen Polymeren befinden sich die Substituenten R entweder alle ober- oder unterhalb der Ebene, die durch die Kohlenstoffatome der Kette gegeben ist (Abb. 15a). Ein derart im Sinne einer asymmetrischen Synthese gesteuertes Wachstum eines Makromoleküls war höchst überraschend. Man darf wohl annehmen, daß es sich dabei zunächst um eine sterisch fixierte Anlagerung des Monomeren an das Ionengitter des Katalysators z. B. des zweiwertigen Titans handelt, und daß dann eine auch in ihrer Richtung stets gleichbleibende Energieübertragung auf das Olefin stattfindet. Im Zustand einer solchen Ionisierung werden dann neue Moleküle dazwischengeschoben und das Polymere wächst wie ein Haar aus seiner Wurzel<sup>6)</sup>). Während

die amorphen ataktischen Polypropylene (Abb. 15c) viscose Öle bis kautschukelastische Stoffe sind, ist das isotaktische Polymere hochkristallin und schmilzt bei 175 °C. Durch geringe Variation der Versuchsbedingungen — z. B. durch Temperaturerhöhung — gelingt es, sogenannte blockisotaktische Polymere herzustellen, in denen ein Teil der Segmente aus der L-Form, der andere Teil aus der D-Form besteht. — Die gleichen Verhältnisse treffen wir beim Polystyrol an. Das übliche Polymerisat ist glasig-amorph und erweicht bei ca. 95 °C. Das kristalline isotaktische Polystyrol schmilzt bei 240 °C. *Natta* hat nun festgestellt, daß auch die Polymerisation des Butadiens weitgehend gesteuert werden kann. Wiederum mit Hilfe von nur geringfügig variierten Ziegler-Kontakten kann man es in 1.4-Stellung sowohl in cis- als auch in trans-Konfiguration oder auch vorwiegend in 1.2-Stellung polymerisieren. Im letzteren Fall entsteht ein isotaktisches Material, das Faserstruktur besitzt. Die Stereospezifität von Ziegler-Katalysatoren läßt sich sogar soweit treiben, daß sich damit



**Abb. 15.** Sterische Konfiguration isotaktischer, syndiotaktischer und  
ataktischer Polymere

3 Moleküle Butadien glatt zum Cyclo dodecatrien zusammenlagern lassen"). — Mit Hilfe der Ziegler-Kontakte oder mit Lithium gelingt es auch, Isopren zu ca. 95% zu „synthetischem Naturkautschuk“, der ausschließlich cis-Struktur besitzt, zu polymerisieren (Abb. 16).

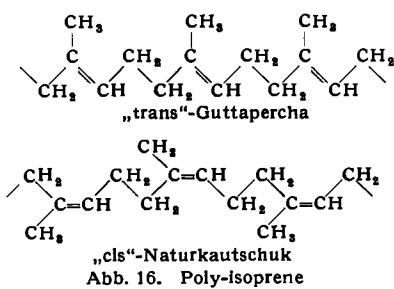


Abb. 16. Poly-isoprene

Nach Bekanntwerden der *Nattaschen* Arbeiten hat die weitere Forschung auf diesem Gebiet ergeben, daß auch aus anderen Monomeren und ionenbildenden Katalysatoren isotaktische Polymere erhalten werden können. Es scheint sich die Regel herauszuschälen, daß das Arbeiten in homogener Phase und bei erhöhter Temperatur die Entstehung von amorph-elastischem Material begünstigt, während die Ionenpolymerisation in heterogener Phase

<sup>3)</sup> H. Mark, diese Ztschr. 67, 53 [1955].

<sup>4)</sup> G. Natta, ebenda 68, 393 [1956].

<sup>5)</sup> G. Natta, ebenda 69, 213 [1957].

<sup>4)</sup> F. Patat u. H. J. Sinn, ebenda 70, 496 [1958].

<sup>7)</sup> G. Wilke, ebenda 69, 397 [1957].

und bei niedriger Temperatur die Voraussetzung für die Bildung isotaktischer Polymere ist. So läßt sich Propylenoxyd an festem  $\text{FeCl}_3$  in ein isotaktisches Polypropylenäther-glykol überführen, das im Gegensatz zu dem auf übliche Weise hergestellten öligen und hydrophilen Polymerisat Faserstruktur und hydrophobe Eigenschaften besitzt. Damit ist die Ära der Stereochemie synthetischer Makromoleküle eingeleitet.

### Polyaddition

Das dritte wichtige Aufbauprinzip zur Herstellung von Makromolekülen ist das in den letzten 20 Jahren in unserem Arbeitskreis entwickelte **Polyadditionsverfahren<sup>8)</sup>**. Es besteht im wesentlichen darin, daß sich Diisocyanate an Polyhydroxy-Verbindungen quantitativ und stark exotherm unter Ausbildung von Urethan-Gruppen addieren

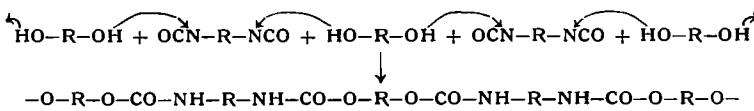


Abb. 17. Mechanismus der Polyurethan-Bildung

(Abb. 17 und 18). Dieses Verfahren vereinigt in sich die Vorzüge der beiden anderen und erlaubt mittels definierter Polyhydroxy-Verbindungen erstmalig den architektonisch

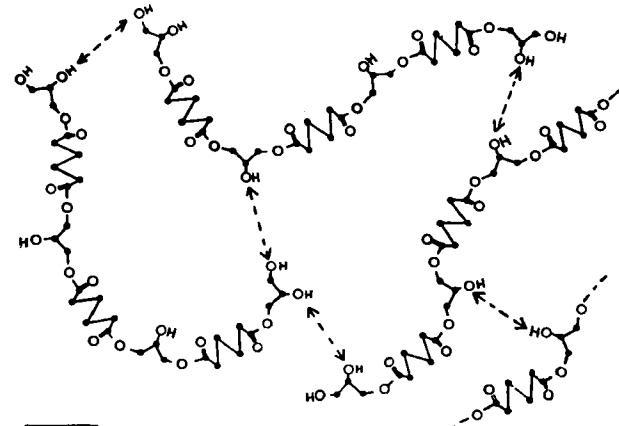


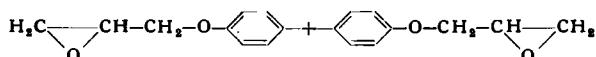
Abb. 18. Vernetzung einer Poly-hydroxy-Verbindung durch Addition von Diisocyanaten ( $\text{--}\text{NCO}$ )

gelenkten Aufbau von Makromolekülen und die bequeme Herstellung von Pfpfopolymeren. Lineare und vernetzte Makromoleküle jeder gewünschten Art lassen sich so herstellen, unter anderem auch das ideale Kautschukmolekül<sup>9, 10, 11)</sup> mit ungewöhnlich hohen Gebrauchswerten. Dies wird dadurch erzielt, daß man sehr lange Glykole



mit ca. 200 unpolaren Kettengliedern mittels besonderer Diisocyanate sowohl zu langen Ketten als auch untereinander zu einem quadratischen Netzwerk verknüpft (Abb. 19 und 20).

Auch mit Bis-epoxyden, z. B. mit



lassen sich Polyadditionen, z. B. an Polycarbonsäuren oder an Polyamine, durchführen. Die so entstehenden vernetzten Makromoleküle finden als Lacküberzüge oder hochfeste Gußmaterialien Verwendung.

<sup>8)</sup> O. Bayer u. Mitarb., diese Ztschr. 59, 257 [1947].

<sup>9)</sup> O. Bayer u. Mitarb., ebenda 62, 57 [1950].

<sup>10)</sup> O. Bayer u. Mitarb., ebenda 64, 523 [1952].

<sup>11)</sup> O. Bayer, Farbe u. Lack 64, 235 [1958].

Wenden wir uns nun der noch bestehenden Problematik zu. Obwohl wir heute über eine Fülle von Möglichkeiten

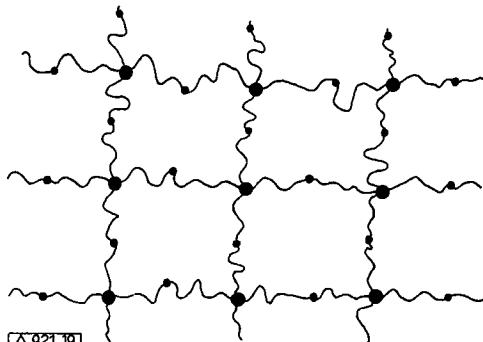


Abb. 19. „Vulkollan“ ungedehnt

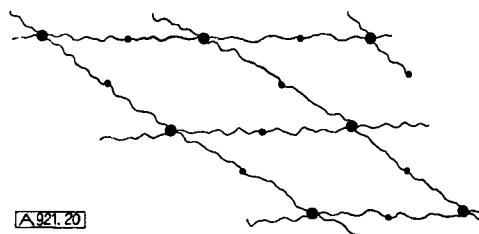


Abb. 20. „Vulkollan“ gedehnt

verfügen, um Makromoleküle mit den verschiedensten Eigenschaften herzustellen, ist die Zahl der ungelösten Probleme auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie noch unübersehbar groß.

### Zur Größe der Makromoleküle

So sind z. B. noch keine Verfahren bekannt, um Makromoleküle schrittweise und mit genau definiertem Molekulargewicht aufzubauen. Es ist auch nicht möglich, selbst nur annähernd gleich große Polymere herzustellen. Nach allen synthetischen Verfahren werden immer Gemische mit breit gestreuten Polymerisationsgraden erhalten, wie dies z. B. ganz extrem beim Niederdruckpolyäthylen der Fall ist. Da die Trennung solcher Polymerivate in Moleküle gleicher Größe und Struktur nur sehr unvollkommen möglich ist, haben alle auf Grund von physikalischen oder chemischen Messungen gemachten Aussagen über die Molekulargewichte oder die Struktur von Polymeren den Charakter statistischer Mittelwerte bzw. Regeln. An das Makromolekül mit thermodynamischen Überlegungen heranzugehen, führt zu nichts; wir können es nur statistisch erfassen.

Im Gegensatz zu den synthetischen scheinen die natürlichen linearen Makromoleküle polymereinheitlich zu sein. Ob dies genau zutrifft, oder ob nicht doch ein Gemisch von Molekülen vorliegt, deren Größe nicht allzusehr variiert, wissen wir nicht. Eine Cellulose mit dem Polymerisationsgrad von rund 5000 wird sich von einer Cellulose mit dem Polymerisationsgrad 4900 in nichts außer dem Molekulargewicht unterscheiden. Ob es je gelingen wird, diese Fragen durch das Experiment eindeutig zu beantworten?

Wie steht es mit der maximal möglichen Größe von Riesenmolekülen? Ist dieser eine Grenze gesetzt oder nicht? Die Molekulargewichte der meisten synthetischen Linearpolymeren liegen unter 100000; Angaben über Molekulargewichte von weit über 1 Million sind sorgfältig zu überprüfen. Kautschuk soll einen Polymerisationsgrad von ca. 5000 besitzen, was einem Molekulargewicht von ca. 340000 entspricht. Der Polymerisationsgrad von Cellulosen dürfte je nach Herkunft zwischen 5–8000 liegen. Bei den linearen

Polypeptiden schwanken die Werte in weiten Grenzen; sie werden aber kaum die 3–5-Millionen-Grenze überschreiten. Das für das Tabakmosaikvirus mit ca. 40 Millionen angegebene Molekulargewicht bezieht sich wahrscheinlich auf eine nicht mehr durch Hauptvalenzbindungen verknüpfte Anzahl kleinerer Proteinmoleküle. Ob die bei den Dextra-nen gemessenen Molekulargewichte in der Größenordnung von  $10^8$ – $10^9$  zu echten Makromolekülen im Staudingerschen Sinne gehören, muß die weitere Forschung ergeben.

Um nun die Frage nach der maximalen Molekülgröße beantworten zu können, stellen wir zweckmäßig die Zwischenfrage, ob sich chemische Einflüsse auf Makromoleküle in der gleichen Weise auswirken, wie auf niedermolekulare Verbindungen. Dies ist, wie das folgende Gedankenexperiment zeigt, nicht der Fall. Setzen wir z. B. ein Paraffin mit 20 C-Atomen (Molekulargewicht 280) einer ganz schwachen, oxydativen Einwirkung des Luftsauerstoffes aus, und nehmen wir an, daß nur jedes 1000. Molekül zerstört wird, dann müßten wir schon sehr empfindliche analytische Methoden heranziehen, um dies festzustellen. Bei einem Molekül vom Molekulargewicht 280000 würde jedoch die gleiche Einwirkung rein rechnerisch jedes Molekül spalten, was sich natürlich sehr sinnfällig in einer völligen Veränderung seiner Eigenschaften bemerkbar machen müßte. Ein Riesenmolekül vom Molekulargewicht 280000000 schließlich würde unter gleichen Bedingungen im Mittel sogar in 1000 Bruchstücke zerlegt werden. Ein solches Molekül noch irgendwie zu stabilisieren, dürfte kaum möglich sein. Mit anderen Worten: je größer ein Makromolekül ist, umso stärker machen sich abbauende Einflüsse bemerkbar, ganz gleichgültig, ob diese oxydativer oder, wie bei den Polyester- oder den Eiweißverbindungen, versifender Art sind.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich auch, daß man zur Synthese von möglichst hochmolekularen Verbindungen von extrem reinen Ausgangsmaterialien ausgehen muß, um jede kettenabbrechende Nebenreaktion auszuschalten. Wenn es gelingt, die Polymerisation von Olefinen so zu führen, daß die Reaktionskette erst nach Erreichen eines Molekulargewichtes von mehr als 1 Million abbricht, dann dürfte damit die Grenze des Möglichen erreicht sein. Lineare „Supermakromoleküle“ sind also weder herstellbar noch existenzfähig.

Wie liegen nun die Verhältnisse bei den stark vernetzten Makromolekülen? Da es noch keine Methoden gibt, um diese unlöslichen Gebilde messend zu erfassen, sind wir auf Vermutungen angewiesen. Sicher wird es für die Größe eines stark vernetzten Makromoleküls kaum etwas aussagen, wenn einige Bindungen im Molekül gelöst werden, denn der Molekülverband wird dadurch im Gegensatz zur Kette nicht zerschlagen. Trotzdem ist auch die Größe dieser Gebilde begrenzt, denn das wachsende, meist starre Netzwerk ist viel weniger in der Lage, noch reaktionsfähige Gruppen zu finden, als das bewegliche Fadenmolekül. — Ein Diamantkristall, der ein einziges Supermakromolekül sein sollte, da ja hier die Gitterkräfte identisch mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind, setzt sich dennoch aus einer riesig großen Zahl von Einzelmolekülen zusammen, sonst dürfte er sich trotz seiner Härte nicht so leicht mechanisch zerkleinern lassen. Hier sind es analog zu den vernetzten synthetischen Makromolekülen die Gitterfehlstellen, welche die Molekülgröße begrenzen.

### Makromoleküle im biologischen Geschehen

Die vorangegangenen Betrachtungen lassen bereits vermuten, daß viele der verschiedenartigsten und differenziertesten Funktionen, die in ihrer Gesamtheit das Leben-

dige ausmachen, nur durch Makromoleküle ausgeführt werden können. Die Gerüstsubstanzen für Tiere und Pflanzen müssen hohe Festigkeiten und Elastizitäten besitzen. Die Muskelarbeit bei tierischen Organismen setzt ebenfalls Elastizität, Beweglichkeit und maximale Festigkeit der entsprechenden Organe voraus. Die Übertragung chemischer Energie in Arbeitsleistung vollzieht sich am zweckmäßigsten in einem Elektrolyten, in dem Ionen und niedermolekulare, leicht diffundierende Stoffe in Wechselwirkung mit den kräfteübertragenden Strukturelementen treten können. Dies ist praktisch alles nur in dem gequollenen Gel der hydrophilen Eiweißmoleküle möglich.

Beim Aufspeichern von biologischem Heizmaterial spielen die Makromoleküle ebenfalls eine bedeutende Rolle. Die Fettstoffe können wegen ihrer Wasserunlöslichkeit im Organismus in niedermolekularer Form abgelagert werden, nicht aber die wasserlöslichen Zucker. Die Bedeutung der aus diesen aufgebauten Stärke besteht darin, daß sie als stark verzweigtes Makromolekül zwar noch quellbar, aber nicht mehr wasserlöslich und infolgedessen auch nicht wanderungs- bzw. diffusionsfähig ist. Infolge ihrer amorphen Struktur kann die Stärke enzymatisch leicht wieder abgebaut werden.

Die Cellulose, die kein Energiespeicher, sondern praktisch nur Gerüstmaterial ist, stellt als rein lineares, hochkristallines Makromolekül die optimale Lösung des Problems dar, einen wasserlöslichen Baustein in ein wasserunlösliches Material mit hoher Festigkeit und Elastizität umzuwandeln.

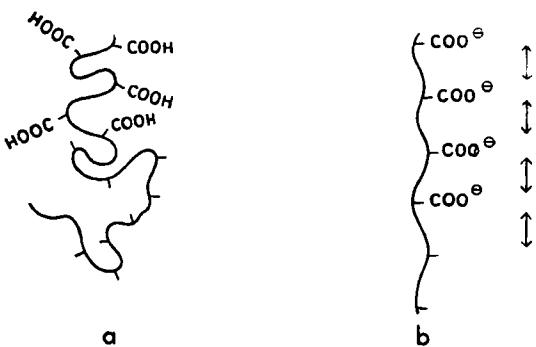
Staudinger hat errechnet, daß man mittels der bekannten 20 Aminosäuren theoretisch  $10^{1278}$  verschiedene Polypeptide mit je 1000 Aminosäure-Resten aufbauen kann! Eine unvorstellbar große Zahl, die noch eindrucksvoller wird, wenn man ihr gegenüberstellt, daß in den Weltmeeren nur ca.  $4 \cdot 10^{46}$  Wassermoleküle vorhanden sind. Bedenkt man weiterhin, daß für jedes einheitliche Makromolekül außerdem eine Unzahl von rechnerisch gar nicht mehr erfaßbaren Gestaltsanordnungen möglich ist, so können wir wohl ohne Einschränkung sagen, daß das Makromolekül als solches etwas Einmaliges ist! Ob man es als zufällig bezeichnet, bleibt eine Frage der Weltanschauung. Vielleicht ist grade die Einmaligkeit jedes Eiweißmoleküls eine — wenn auch für uns noch nicht klar erkennbare — Grundvoraussetzung für die Vielfalt des Lebendigen. Ist auch das hochdifferenzierte Eiweißmolekül mit seinen spezifischen Funktionen etwas Einmaliges?

Wie sind nun die erstaunlichen Leistungen der biologischen Makromoleküle physikalisch-chemisch zu verstehen? Gerade hierüber wissen wir noch außerordentlich wenig.

Auch im lebenden Organismus werden sich die Umsetzungen an faserförmigen Makromolekülen vorwiegend in deren amorphen Bereichen abspielen, da nur dort reversible oder bleibende Veränderungen mit dem kleinstmöglichen Energieaufwand ablaufen können. Bei den biologisch hochdifferenzierten Eiweißmolekülen handelt es sich vorwiegend um Sphäroproteide mit großer, z. T. spezifischer Faltung, bei denen die große Moleküloberfläche eine erhöhte Reaktionsfähigkeit bewirkt; die biologische Aktivität dieser Makromoleküle ist an ihre spezifisch reaktionsfähigen Zentren gebunden.

W. Kuhn hat in sehr anschaulicher Weise modellmäßig gezeigt, daß die Muskelarbeit durch abwechselndes Strecken und Verknäueln von Eiweißketten zustande kommen kann, wobei es wie beim Kautschuk im Prinzip von untergeordneter Bedeutung ist, ob diese durch Kristallkräfte oder chemische Bindungen untereinander fixiert sind. Als Modellsubstanz dienten Kuhnschwach vernetzte Ketten von Polyacryl-

säure (Abb. 21). Diese liegen normalerweise weitgehend in der verkürzten Schlingform vor. Führt man nun die praktisch nicht ionisierten und sich daher gegenseitig kaum beeinflussenden Carboxyl-Gruppen durch Zugabe von Natronlauge in Carboxylat-Ionen über, so stoßen sich die gleichartigen Ladungen an der Kette ab, was deren Streckung zur Folge hat. Fügt man jetzt eine Säure hinzu, so



A 921.21

Abb. 21. a) nicht ionisierte (verknäelte) Polyacrylsäure-Kette  
b) ionisierte (gestreckte) Polyacrylsäure-Kette

nehmen die Kettensegmente wieder ihre verkürzte Knäuelform an. Dieses Spiel läßt sich beliebig wiederholen. Durch solche Kontraktionen können enorme Kräfte ausgelöst werden. Ein Strang von 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt, der zu ca. 80% aus Wasser und ca. 20% aus schwach vernetzten Fadenmolekülen besteht, ist in der Lage, ein Gewicht von 10 kg zu heben, was praktisch den biologischen Verhältnissen entspricht. Mit diesem Versuch dürfte die Umwandlung chemischer Energie in mechanische Arbeit mittels organischer Makromoleküle in den Bereich technischer Möglichkeiten gerückt sein.

Das Makromolekül ist infolge seiner Größe auch ein ausgezeichneter Puffer gegen von außen einwirkende Energiestöße. Solche, die bei einem kleinen Molekül bereits einen Zerfall bewirken, werden von einem Makromolekül noch ohne Schaden aufgenommen, da sie über die festen Bindungen leicht auf das Gesamt molekül verteilt werden. Auch aus diesem Grunde ist das Makromolekül für das biologische Geschehen unerlässlich.

Springen wir nun zu einer sehr gewagten Fragestellung über. Wie ist es möglich, daß Sinneseindrücke gespeichert und jederzeit wieder gegenwärtig sein können? Auch dieses Wunder kann man auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die Makromoleküle zu erklären versuchen:

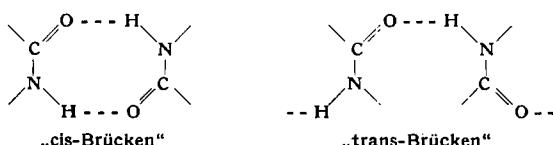


Abb. 22. Beispiele für Wasserstoff-Brücken

In den großen amorphen Bereichen gequollener Polypeptide sind die Peptidketten weitgehend beweglich, und es können sich jederzeit in exothermer Reaktion Wasserstoff-Brücken bilden, deren Bildungsenergien zwischen

wenig über 0 und 10 kcal/mol variieren. Das Beispiel der „cis“- und „trans“-Brücken (Abb. 22), die sich sowohl intra- als auch extramolekular ausbilden können, zeigt, daß Wasserstoff-Brücken Eiweißmoleküle eine vielfältig fixierte Gestalt zu geben vermögen. Die über das Nervensystem dem Gehirn zugeführten elektrischen Impulse liefern vielleicht die Aktivierungsenergien für die Bildung äquivalenter Wasserstoff-Brückebindungen. Es ist nun unschwer, sich vorzustellen, daß dadurch in Polypeptid-Molekülen eine Registratur mit unendlicher Variationsfähigkeit und Kapazität zustande kommen kann. Da jede Wasserstoff-Brückebindung eine spezifische Eigenschwingung besitzt, sollten derartige Registraturen als Dauersender wirken. Beim Tier mit seinem Instinkt scheint ein derart fixiertes Gedächtnis sogar vererbbar zu sein. Das Phänomen der Formenfixierung (spezifische Faltung) der Eiweißmoleküle tritt uns auch beim Immunisierungsprozeß entgegen.

Wir haben vorhin gesagt, jedes Makromolekül sei etwas Einmaliges. Trifft dies auch für die kompliziertesten Eiweißmoleküle zu, die letzten Endes das Einzelindividuum bestimmen und die anscheinend an Nucleinsäuren als Matrizen immer wieder in der gleichen Form geprägt werden? Es ist anzunehmen, daß jedes neu gebildete hochdifferenzierte Eiweißmolekül sich von seinen Vorgängern doch etwas — wenn auch nur unmerklich — unterscheidet, und daß erst nach vielen Generationen eine deutliche Veränderung festzustellen ist. Wir brauchen dabei nur an das allmähliche Anpassen eines Individuums an neue Umweltbedingungen zu denken. Andererseits gibt es aber Organismen, die durch viele Erdperioden hindurch sich immer wieder in unveränderter Form fortpflanzen, also eine unveränderliche Erbmasse mit stets gleichbleibenden Nucleinsäuremolekülen besitzen. Hier ist unserem Vorstellungsvermögen eine Grenze gesetzt.

Wir wissen, daß zur Auslösung und Lenkung von Lebensvorgängen Biokatalysatoren erforderlich sind, deren eine Komponente, das Apoenzym, aus einem Eiweißkörper besteht. In Polypeptid-Molekülen müssen außerdem uns noch unbekannte Lenkungs- und Ordnungsprinzipien herrschen, die wahrscheinlich elektrisch gesteuert werden. Deren Erkennen würde uns das biologische Geschehen verständlicher machen lassen.

Diese Betrachtungen über das organische Makromolekül mögen uns zum Bewußtsein bringen, welche Fülle schier unlösbarer und wahrscheinlich auch noch gar nicht erkannter Probleme noch vor uns liegt. Wie unvorstellbar weit der Weg bis zur experimentellen Nachahmung des biologischen Makromoleküls noch ist, soll allein der Hinweis zeigen, daß wir im Laboratorium noch über keine Methode verfügen, um freie  $\alpha$ -Aminosäuren in einem Zuge zu hochmolekularen Polypeptiden zu kondensieren. Ob dies überhaupt der Weg ist, den die Natur beschreitet, oder ob der Aufbau *in vivo* successiv erfolgt, ist eine weitere, noch offene Frage. Auch wenn uns die Synthese biologischer Makromoleküle gelingt, wird das lebendige Geschehen noch immer voller Geheimnisse und Rätsel für uns sein, denn das Leben ist an die Zelle gebunden, in der erst das verwirrende Wechselspiel aller Molekülarten zu einer sinnvollen Ordnung wird.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [A 921]