

verknüpften Grundbausteine sowie der mittleren Länge der Sequenzen gleicher Taktizität [16], ähnlich wie dies schon früher bei Polymethyl-methacrylaten gezeigt wurde [17].

Bei kationischer Polymerisationsauslösung von α -Methylstyrol enthalten die Polymerisate etwa 90 % syndiotaktisch verknüpfte Grundbausteine, ebenfalls bei der Polymerisation mit Elektronenstrahlen. Die durch anionische Polymerisation erhaltenen Produkte sind sterisch weniger regelmäßig aufgebaut und besitzen nur 60 bis 70 % syndiotaktisch verknüpfte Grundbausteine. Im Gegensatz zum Methylmethacrylat können hochgradig isotaktische Poly- α -methylstyrole bisher nicht hergestellt werden.

Bekanntlich depolymerisieren Poly- α -methylstyrole oberhalb 200 °C sehr weitgehend zum Monomeren. Die kationisch hergestellten, hochgradig syndiotaktischen Polymeren werden in Substanz wesentlich langsamer abgebaut als die anionisch hergestellten, nahezu ataktischen Polymeren. Bei radikalisch hergestellten Copolymerisaten aus α -Methylstyrol und Styrol nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit steigendem Anteil an eingebauten α -Methylstyrol-Grundbausteinen zu.

Über die Polymerisationsgeschwindigkeit von Olefinen an metallorganischen Mischkatalysatoren nach K. Ziegler

G. Lehmann und A. Gumboldt, Frankfurt/M.-Höchst

Es wird über Ergebnisse von Homo- und Periodenmischpolymerisationen von Äthylen und Propylen an Katalysatoren aus Titan- und Aluminiumverbindungen berichtet.

In einer Arbeit über die Zahl der aktiven Zentren bei der Polymerisation von Propylen an solchen Katalysatoren haben G. Bier und Mitarb. [18] die Vermutung geäußert, daß das entstehende Polymerisat die Diffusion des Monomeren zu den Ketten-Wachstumszentren behindert.

Die Tatsache, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit während der Polymerisation abnimmt, obwohl die Zahl der aktiven Zentren erheblich zunimmt [18], scheint hauptsächlich oder allein durch diese Behinderung der Diffusion bedingt zu sein.

Als Argumente für diese Annahme werden u.a. folgende Beobachtungen zur Diskussion gestellt: Je mehr Polymerisat entstanden ist, desto weniger hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit ab. — Sperrige Polymerteilchen von niedrigem Schüttgewicht hemmen die Polymerisationsgeschwindigkeit stärker als weniger sperrige. — Halbierung der Katalysatormenge ergibt keine Verdopplung des Molekulargewichts, sondern nur eine geringere Erhöhung. — In Gegenwart von viel Polymerisat hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark von der Löslichkeit des Monomeren im Suspensionsmittel ab und gehorcht annähernd dem 1. Fickschen Gesetz. — Da die Monomerenzufuhr zu den aktiven Zentren immer langsamer wird, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Ketten während der Polymerisation ab. Bei 30, 50 und 70 °C bestimmte und auf gleiche Monomerenz Konzentration bezogene Wachstumsgeschwindigkeiten von Polypropylenketten waren von mittleren Polymerisatkonzentrationen ab etwa gleich groß.

Pfropfung durch carbanionische Desaktivierung

Y. Gallot, P. Rempp und J. Parrot, Straßburg

Die Einwirkung von „lebenden“ Polymeren auf Esterfunktionen ergibt Pfropfcopolymere. Wir haben Polystyrolketten auf Polymethylmethacrylat pfropfen können, entweder in Toluol mit Butyllithium oder in Tetrahydrofuran mit Phenylisopropylkalium als Initiator.

[16] U. Johnsen, Kolloid-Z. 178, 161 (1961).

[17] D. Braun, M. Herner, U. Johnsen u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 51, 15 (1962).

[18] G. Bier, W. Hoffmann, G. Lehmann, G. Seydel, Makromolekulare Chem. 58, 1 (1962).

Der Hauptvorteil dieser Pfropfungsmethode besteht darin, daß so wohldefinierte Produkte erhalten werden: Die Molekulargewichte des Polymethylmethacrylates und des Polystyrols werden im voraus bestimmt, und Lichtstreuungsmessungen in Benzol ergeben das Molgewicht des gesamten auf ein Molekül gepfropften Polystyrols. Der Pfropfungsgrad ist dann leicht zu berechnen.

Der Pfropfungsgrad hängt vom Molekulargewicht des Ausgangs-polymethylmethacrylates ab. Fraktionierungen haben gezeigt, daß die Zusammensetzung innerhalb einer Probe ziemlich konstant bleibt, wenn das Ausgangspolymer keine große Polydispersität aufweist. Obwohl wir bis jetzt nur zu Pfropfungsgraden < 10% gelangt sind, zeigen die Copolymeren ganz neue Eigenschaften.

Wir konnten auch Polystyrol auf Polyvinylchlorid sowie Polyvinylpyridin auf Polymethylmethacrylat pfropfen. Die carbanionische Pfropfung scheint uns die beste Methode zu sein, um Pfropfcopolymere aufzubauen. Sie erlaubt die freie Wahl der Molekulargewichte der Konstituenten und auch des Pfropfungsgrades innerhalb der angegebenen oberen Grenze.

Zusammenhänge zwischen Molekulargewichtsverteilung und Reaktionsmechanismus bei Polymerisationsvorgängen

G. V. Schulz, R. V. Figgins, K. Hurni, H. Hostalka, A. Scholz, W. Barnikol und G. Löhr, Mainz

Mit Hilfe von Baker-Williams-Kolonnen kann man heute exakte Molekulargewichtsverteilungen von Polymerisaten ermitteln, die in Zusammenhang mit reaktionskinetischen Messungen sehr genau den Reaktionsmechanismus und Störungen des normalen Verlaufs zu ermitteln erlauben. Die charakteristischen Verteilungskurven radikalischer durch Kombination bzw. Disproportionierung abgebrochener Polymerisate werden gut unterschieden. Anionische Polymerisationen hoher Geschwindigkeit werden im Strömungsrohr untersucht, wobei die Initiierung und der Abbruch durch eine Mischdüse hervorgebracht werden. Die Verteilungen weichen mehr oder weniger von der Poissonverteilung ab, wobei diese Abweichungen Schlüsse über die Strömung im Rohr erlauben. Bei langsamem ionischen Polymerisationen im ruhenden System, bei denen nur der Polymerisationsbeginn durch Zusammenbringen des Initiators und des Monomeren in einer Mischdüse festgelegt ist, erhält man einen hohen Anteil eines innerhalb der Fehlergrenzen völlig einheitlichen Polymerisates. Weitere, geringere Anteile niedrigeren Polymerisationsgrades haben charakteristische Lagen und Mengenanteile in der Verteilungskurve, aus welchen nebeneinander verschiedene Arten von Störereinflüssen ermittelt werden können.

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch

G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Zürich

Unterschiedliche Ergebnisse in der neueren Literatur zeigen, daß die Bestimmung des für alle kinetischen Berechnungen wichtigen Abbruchmechanismus bei der Radikalpolymerisation Schwierigkeiten bereitet. Diese Tatsache veranlaßt uns, über ein Verfahren zu berichten, mit dem wir den Abbruchmechanismus bei Polystyrol erneut überprüfen, und welches sich auch auf andere Polymere übertragen lassen dürfte.

Erwägungen über den Einfluß des Abbruchmechanismus auf die Uneinheitlichkeit des Polymeren sowie die Verwendung eines radioaktiv markierten Initiators werden in neuer Weise miteinander kombiniert. Aus den mit hoher Genauigkeit bestimmten experimentellen Größen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, Viscositätsmittel des Polymerisationsgrades und spezifische Radioaktivität des Polymeren (Aktivität pro Gramm) kann das Verhältnis von Disproportionierungs- und

Kombinationsabbruch berechnet werden. Bewußt wird auf das experimentell schwierigere Zahlenmittel des Polymerisationsgrades sowie auf Fraktionierung verzichtet.

Anwendung des Verfahrens auf zahlreiche Polystyrolproben ergibt für dieses Polymere reinen Kombinationsabbruch.

Theorie und Praxis der Bestimmung der Teilchengröße-Verteilung in der Ultrazentrifuge

H.-J. Cantow, Marl

Bestimmt man die Größenverteilung suspendierter Teilchen in der Ultrazentrifuge nach dem Lichtabsorptionsverfahren, so erhält man die Anteile der von jeder Größe vorhandenen Partikeln in „gewichtsoptischen“ Prozenten. Diese Werte sind systematisch verfälscht, weil die Lichtabsorption keine einfache Funktion der Teilchenkonzentration ist. Da die Extinktion von bei der Meßwellenlänge nicht konsumptiv absorbierenden Partikeln durch deren Lichtstreuung (Mie-Effekt) bedingt ist, gehen Teilchengröße und relativer Brechungsindex ein. Der Einfluß der Teilchengröße macht sich desto stärker bemerkbar, je breiter die Verteilungsfunktion ist. Es wird ein Eichverfahren zur Eliminierung dieser Einflüsse vorgeschlagen. Durch Messungen an vorgegebenen Mischungen aus Latices verschiedener Teilchengröße sowie Rechnung nach der Mie-Theorie wird die Brauchbarkeit der Methode am Beispiel der Polystyrollatices belegt.

Die Absorptionskurven werden direkt photoelektrisch registriert. Da eine Registrierung nur 2.7 sec dauert, kann rasch zentrifugiert werden, ohne daß die Aufnahme der Absorptionskurve mit dem Sedimentationsvorgang interferiert. Es wird sowohl die ungleichmäßige Bildausleuchtung automatisch korrigiert als auch die örtliche Teilchenlage auf const. Teilchengröße umgerechnet.

Zur Auswertung der Messungen, einschließlich der Berücksichtigung des Mie-Effektes, wird ein elektronisches Analogrechengerät benutzt.

Über die Glastemperatur von Copolymeren

K. H. Illers, Ludwigshafen/Rh.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex oder des mechanischen Verlustmoduls wird die Glastemperatur T_g von amorphen Copolymeren aus 10 Monomerenpaaren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Copolymeren bestimmt, ferner die Abhängigkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von der Zusammensetzung. Diese Ergebnisse sowie Literaturdaten werden an Hand der Gordon-Taylor-Gleichung

$$(T_g - T_{g1}) c_1 + K(T_g - T_{g2}) c_2 = 0$$

diskutiert. T_{g1} und T_{g2} sind die Glastemperaturen der Homopolymeren. Die Konstante K ist der Quotient aus $\Delta\beta_2$ und $\Delta\beta_1$, wobei $\Delta\beta$ die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb T_g ist, wenn die Konzentrationen in Gewichtsbrüchen angegeben werden.

Zahlreiche Systeme lassen sich durch die Gordon-Taylor-Gleichung quantitativ beschreiben. Abweichungen ergeben sich vor allem dann, wenn bei der Copolymerisation intramolekulare oder spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken) stark geändert werden.

Falls die Glastemperatur eines Homopolymeren nicht direkt gemessen werden kann, läßt sich die Gordon-Taylor-Gleichung nach Überprüfung ihrer Voraussetzungen als Extrapolationsvorschript verwenden, um aus den Glastemperaturen von Copolymeren diejenige des Homopolymeren zu gewinnen. Dies wird auf Copolymeren des Äthylen angewendet, und man erhält für das 100% amorphe Polymethylen $T_g = -78^\circ\text{C}$. [VB 683]

Biochemische und klinische Problematik der Molekular-Genetik

Die Deutsche Akademie der Naturforscher LEOPOLDINA veranstaltete diese Vortragstagung am
26. und 27. Januar 1963 in Halle/Saale

Am 1. Tag wurden Probleme der genetischen Information der Proteinsynthese in der Zelle abgehandelt, während die Vorträge des 2. Tages klinischen Problemen gewidmet waren. Sie zeigten, daß die fortschreitende Erkenntnis des molekularen Geschehens in der Zelle einen Einblick in die Pathogenese erblich bedingter Krankheiten ermöglicht und damit zu einer kausalen Therapie führt.

Das Begriffsschema der Molekulargenetik

M. Delbrück, Berkeley-Köln

Die Molekulargenetik versucht das Vererbungsgeschehen durch die zugrundeliegenden molekularen Umsetzungen zu erklären. Zum besseren Verständnis der Vorträge über spezielle Probleme der Bildung spezifischer Eiweißmoleküle wurden folgende Begriffe erläutert: Informationsspeicherung in der Desoxyribonucleinsäure (DNS) durch bestimmte Anordnung der Nucleotide (Dreier-Code); Bedeutung der Struktur der DNS als Doppelhelix, die durch Verzwirnung zweier Polynucleotidketten gebildet und durch H-Bindungen zwischen den Purinen und Pyrimidinen der beiden Ketten stabilisiert wird, für die Replikation der DNS und die Weiter-

gabe der Information an die Messenger-Ribonucleinsäure (m-RNS); Zusammenlagerung der m-RNS, der Matrix für das zu bildende Eiweißmolekül, und den Transfer-RNS, welche die Aminosäuren an den Ort der Eiweißsynthese heranführen durch H-Bindungen zwischen den Basen. Dem Codon in der m-RNS muß ein Anti-Codon in den Transfer-RNS entsprechen.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß bei einer Replikation der DNS die Doppelhelix nur teilweise entzweit werden muß. Es ist noch nicht bekannt, wie die sehr langen Fäden der Nucleinsäure-Moleküle von der Zelle gehandhabt werden.

Die Rolle des Zellkerns in der Proteinsynthese und der Morphogenese

J. Brachet, Brüssel

In Amöben und Acetabularia wird sowohl die m-RNS als auch die Ribosomen-RNS in Abhängigkeit vom Kern gebildet, da ihre Synthese nach Entfernung des Kerns sofort gestoppt wird. Der Übertritt von Kern-RNS ins Cytoplasma ließ sich durch Markierungsversuche zeigen. Die Herkunft