

Makromolekulares Kolloquium

Das Makromolekulare Kolloquium fand vom 9. bis zum 11. März. 1967 in Freiburg/Brsg. statt.

Über den Einfluß der Kettensteifheit auf den Kristallisationsprozeß bei Makromolekülen

Von H. Bittiger (Votr.) und E. Husemann^[*]

Der molekulare Mechanismus des Kristallisationsvorganges von Polymeren, d.h., der Übergang der Molekülknäuel in geordnete Festkörper, wurde an Cellulosetricarbanilat und Polyäthylen elektronenmikroskopisch verfolgt. An polymerhomologen Reihen des sehr steifen Cellulosetricarbanilates und des flexiblen Polyäthylens wurde der Einfluß der Eigenschaften der Moleküle (Molekulargewicht, Kettensteifheit, Knäuelausdehnung, Kettendurchmesser) auf das Kristallisationsverhalten (Bildung von Keimen, Einkristallen und Fibrillen usw.) verglichen mit dem Ziel, die Ursache für die Faltung von Kettenmolekülen aufzuklären.

Beim sehr steifen Cellulosetricarbanilat gelang es, einzelne geordnete Moleküle, Keime, Einkristalle sowie Fibrillen abzubilden und die Bedingungen für ihre Entstehung zu ermitteln. Dagegen wurden beim flexiblen Polyäthylen trotz extremer Variationen von Molekulargewicht und Kristallisationsbedingungen weder einzelne Moleküle noch Fibrillen erhalten. Die experimentellen Ergebnisse, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Längen der gefalteten Kettenabschnitte und der Keimgrößen, werden mit den Voraussagen der kinetischen Theorie der Kettenfaltung von Lauritzen und Hoffman^[1] verglichen. Die Abweichungen von der Theorie ließen sich unter Berücksichtigung der Kettenflexibilität diskutieren.

[*] Dr. H. Bittiger und Prof. Dr. E. Husemann
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] J. J. Lauritzen u. J. D. Hoffman, J. Res. nat. Bureau Standards 64 A, 73 (1960); 65 A, 297 (1961).

Zum Einfluß des Ordnungszustandes polymerer Lösungen auf die Lichtstreuung

Von W. Burchard^[*]

Bei Makromolekülen, die in Lösung ein statistisches Knäuel bilden, erhält man bei Auftragung von $c/i(\Theta)$ gegen $\sin^2\Theta/2$ normalerweise Geraden (Θ = Streuwinkel, $i(\Theta)$ = Streuintensität).

Bei Lösungen von Polyvinylcarbanilat (PVCarb) in Diäthylketon wird dagegen bei kleinen Winkeln ein Abbiegen der Kurve nach oben beobachtet. Dies bedeutet, daß der Formfaktor $P(\Theta)$ bei $\Theta = 0$ nicht den Wert 1, sondern einen bis zu 60 % kleineren Wert annimmt. Dieses Verhalten zeigt, daß die Winkelabhängigkeit nicht allein durch innere Interferenzen an einem Makromolekül festgelegt ist, sondern auch durch äußere Interferenzen an Nachbarmolekülen.

Die Streulichtmessungen an PVCarb werden nach der Gleichung von Zernicke und Prins^[1] ausgewertet.

$$P'(\Theta) = P(\Theta) \left\{ 1 - 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [1 - \rho(r, c)] r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \right\} \\ \approx P(\Theta) \cdot [1 + b \cdot c \frac{N_L}{M} \Phi^2(\Theta)]^{-1}$$

$P'(\Theta)$ durch äußere Interferenz gestörter Formfaktor; $P(\Theta)$ wahrer Formfaktor; $\Phi^2(\Theta)$ Formfaktor eines kugelsymmetrischen Teilchens; $\rho(r, c)$ Wahrscheinlichkeit, ein Makro-

molekül im Abstand r anzutreffen; M Molekulargewicht des Makromoleküls; c Konzentration; N_L Loschmidtzahl; b eine Konstante; N Teilchenzahl; V Volumen.

Bei einer Guinierauftragung von $[P(\Theta)/P'(\Theta)] - 1$ der PVCarb-Meßwerte erhält man Geraden, aus deren Steigung der mittlere Abstand berechnet wird, bis zu dem sich zwei PVCarb-Moleküle nähern können. Diese Ergebnisse lassen auf eine stark behinderte Durchdringung der PVCarb-Knäuel in Diäthylketon schließen. Als Ursache für die Behinderung wird eine sehr feste und ausgedehnte Solvathülle angenommen.

[*] Dr. W. Burchard
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] F. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Physik 41, 184 (1927).

Isolierung und Charakterisierung von cyclischen Oligomeren des Formaldehyds

Von K. Burg und H. D. Hermann^[*]

Bei der Aufarbeitung von Rückständen aus der Polymerisation von Trioxan konnten neben Trioxan und Tetroxan auch höhere cyclische Oligomere des Formaldehyds isoliert werden. Das Pentamere wurde dabei mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gewonnen, während zur Isolierung eines Ringes mit 15 Formaldehydeinheiten die Methode des Zonenschmelzens geeignet war.

Die durch saure Agenten katalysierte Pyrolyse von Polytrioxan führt ebenfalls zu höheren cyclischen Oligomeren des Formaldehyds. Durch pyrolysegaschromatographische Untersuchungen wurde die Bildung von Pentoxan sichergestellt und das Entstehen von Hexoxan wahrscheinlich gemacht.

Zur Charakterisierung der isolierten ringförmigen Acetale wurden ihre Polymerisierbarkeit, ihre Schmelzpunkte und ihre IR-, Kernresonanz- und Massenspektren herangezogen.

[*] Dr. K. Burg und Dr. H. D. Hermann
Farbwerke Hoechst AG.
6230 Frankfurt/M.-Höchst

Zur Sekundär- und Tertiärstruktur von Transfer-Ribonucleinsäure

Von F. Cramer^[*]

Transfer-Ribonucleinsäuren, welche die Aminosäuren vor dem Einbau in die genetisch determinierten Positionen bringen, sind mit 70 bis 80 Nucleotideinheiten die kürzesten bekannten definierten Nucleinsäuren. Die Sequenz von vier Transfer-Ribonucleinsäuren wurde bisher aufgeklärt. Zum Verständnis der Funktion dieses Moleküls ist die Kenntnis der Sekundär- und Tertiärstruktur notwendig.

Früher war gefunden worden, daß Monoperoxyphthalsäure Adenineinheiten in Nucleinsäure nur dann oxidiert, wenn diese nicht in basengepaarten Regionen (Watson und Crick) vorliegen.

Transfer-Ribonucleinsäure wurde mit Monoperoxyphthalsäure bei pH = 7 oxidiert. Die Reaktion kann entweder durch die mit der Oxidation verbundene Änderung des Absorptionsspektrums verfolgt werden oder durch Abbau der Nucleinsäure und anschließende Bestimmung der AMP-1-N-oxid-Einheiten.