

sich eine 10–20 Å dicke Wasserschicht. Die Thylakoide sind periodisch gestapelt. In der lebenden Zelle beträgt die Periode ca. 250 Å, im getrockneten Zustand liegen die Thylakoide auf Kontakt. Ihre Periode ist dann auf 160–170 Å geschrumpft.

Die Flächenstruktur wird in erster Linie durch die Proteinschichtstruktur festgelegt. Innerhalb der Proteinschicht sind im wesentlichen zwei Proteintypen zu unterscheiden, das Strukturprotein und die Enzymproteine. Das Strukturprotein ($41,4 \times 41,4$ Å²) bildet in vivo und in vitro zweidimensionale Mikrokristalle aus nur 16 Gitterzellen in quadratischer Anordnung. Diese Mikrokristalle (Dimension $165,6 \times 165,6$ Å²) aggregieren ihrerseits wieder zweidimensional. So entsteht das Grundgerüst der Proteinschicht. Experimentelle Ergebnisse weisen außerdem darauf hin, daß die enzymatischen Proteine der Primärprozesse definiert in diese Überstruktur eingebaut sind.

Aufgrund der gefundenen Schicht- und Flächenstruktur kann mit Hilfe der spektroskopischen Daten des Chlorophylls in vivo und unter Anwendung der Exciton-Theorie gezeigt werden, daß die Porphyrinringe des Chlorophylls in Schicht b einen Neigungswinkel von 55° gegen die Ebene bilden müssen. Darüber hinaus kann eine Deutung der Absorptionsmaxima und ein Schema der zweidimensionalen Verteilung der Porphyrinringe gegeben werden.

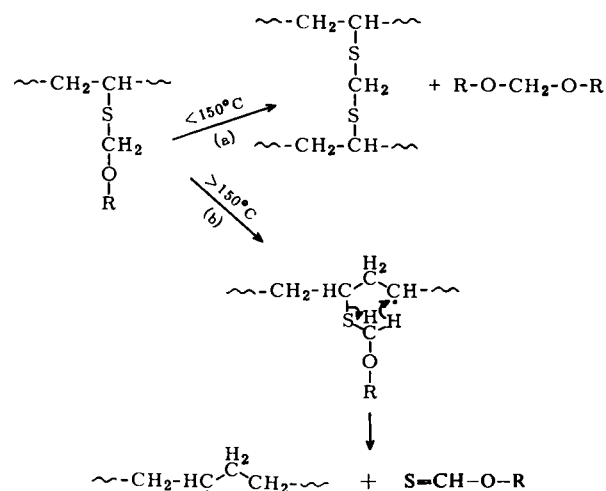
[*] Dr. W. Kreutz
Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

Synthese und Depolymerisation von Poly-S-vinyl-monothioacetale

Von K. D. Gollmer, R. Kroker (Vortr.), H. Ringsdorf und U. Zahorszky[*]

S-Vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) wurden durch Dehydratisierung aus β -Hydroxyäthylverbindungen dargestellt. Das radikalische und kationische Polymerisationsverhalten der Monomeren wurde untersucht. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten, die stark von den Substituenten (R) abhängen, werden mit spektroskopisch ermittelten Strukturparametern (UV, IR, NMR) in Beziehung gesetzt. Der Substituenteneinfluß auf das Polymerisationsverhalten der Vinylmonothioacetale läßt sich auf induktive und sterische Effekte zurückführen und mit den Taftschen Parametern korrelieren.

Die Abbaureaktionen der Poly-S-vinylmonothioacetale und ihrer Monomeren wurden massenspektrometrisch untersucht. Bis 150°C tritt fast ausschließlich eine Transacetalisierung der Polymeren ein (Weg (a)), oberhalb 150°C werden Thioester und Kohlenwasserstoffbruchstücke über Radikale gebildet (Weg (b)).



Die Vorstellungen über den Abbau konnten an deuterierten Modellverbindungen bestätigt werden.

[*] Dr. K. D. Gollmer, Dr. R. Kroker, Doz. Dr. H. Ringsdorf und Dr. U. Zahorszky
Institut für Polymere und Organisch-chemisches Institut
der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Die chemische Heterogenität von Copolymerisaten — Experimentelle Untersuchungen zur Verträglichkeit

Von F. Kollinsky und G. Markert (Vortr.)[*]

Zwei chemisch einheitliche Methylmethacrylat/Butylacrylat-Copolymerisate bilden in Substanz nur dann optisch homogene, d.h. klare Gemische, wenn der Unterschied im Methylmethacrylat-Anteil 10–20 Mol-% nicht übersteigt.

Wie Torsionsschwingungsversuche zeigen, liegt die Grenze der mechanischen Homogenität bei der gleichen Differenz im Methylmethacrylat-Anteil. Bei inhomogenen Systemen entspricht die Lage der Dämpfungsmaxima den Zusammensetzungen der beiden Komponenten.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen zum Teil auch in optisch oder mechanisch homogenen Systemen Strukturen noch in der Größenordnung von 30 Å erkennen. In der Nähe der Trübungsgrenze steigt die Phasengröße sprunghaft an. Bei Mischungen aus drei Komponenten übt die zwischen den beiden anderen liegende Zusammensetzung keine Verträglichkeitsvermittlung aus.

In Copolymerisaten mit breiter, lückenloser chemischer Verteilung bilden sich Mikrophasen aus jeweils miteinander verträglichen Makromolekülen. Optische und mechanische Homogenität oder Inhomogenität ist dann eine Frage der Größe der einzelnen Mikrophasen. Unterdrückung bzw. Begünstigung der Übertragungsreaktion am Polymeren hat eine Vergrößerung bzw. Verfeinerung der Mikrophasen zur Folge. In Übereinstimmung damit wirken Pfropfcopolymerisate homogenisierend.

Orientierende Versuche an Copolymerisaten aus anderen Monomeren lassen darauf schließen, daß diese Feststellungen allgemeine Gültigkeit besitzen.

[*] Dr. F. Kollinsky und Dr. G. Markert
Röhm & Haas GmbH., Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol und o-Halogenstyrolen bei kleinen Starterkonzentrationen

Von O. F. Olaj[*]

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation des Styrols und einiger Halogenstyrole bei kleinen Starterkonzentrationen wurde vor allem im Hinblick darauf untersucht, ob die Geschwindigkeiten des Starts infolge spontaner thermischer Radikalbildung im Monomeren und infolge Zerfalls des zugefügten Starters Additivität zeigen. Dabei stellte sich sowohl auf Grund der Analyse der Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch der Polymerisationsgrade heraus, daß bei allen untersuchten Monomeren, insbesondere aber bei o-Brom- und o-Chlorstyrol, Abweichungen von der Additivität vorliegen. Diese äußern sich einerseits im Sinne einer Unterdrückung des vom spontanen Start herrührenden Beitrags bei höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, andererseits in vielen Fällen in einem Maximum des Polymerisationsgrades bei endlichen Starterkonzentrationen.

Diese Effekte sind im allgemeinen um so stärker ausgeprägt, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist. Die Ergebnisse lassen sich auf der Grundlage einer Übertragungsreaktion der Radikalketten mit dem zur spontanen Radikal-