

Lichtstreuungsmessungen an hochmolekularen Lösungen im Druckbereich 1–1000 atm

Von M. Lechner (Vortr.) und G. V. Schulz^[*]

Für makromolekulare Lösungen liegt ein sehr umfangreiches Material über Lichtstreuungsmessungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur vor, wobei der Druck im allgemeinen konstant gehalten wurde. Zur vollständigen Kenntnis derartiger Systeme ist es daher notwendig, die zufällige äußere Bedingung des Atmosphärendrucks aufzugeben und den Druck als verfügbare unabhängige Variable ins Spiel zu bringen. Wir haben daher ein Photometer konstruiert, das die Streuintensität bei einem Beobachtungswinkel von 90° bis zu Drucken von etwa 1000 atm zu messen erlaubt^[1]. Zur Bestimmung der räumlichen Dimensionen der gelösten Moleküle wurde statt der Winkelabhängigkeit die Wellenlängenabhängigkeit des Streulichts gemessen.

Auf diese Weise haben wir den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_2 und den Trägheitsradius \bar{r} in Abhängigkeit vom Druck zwischen 15 und 50 °C für folgende Systeme gemessen^[2–4]: die beiden endothermischen Systeme Polystyrol/*trans*-Dekalin ($\Theta = 20^\circ\text{C}$ bei 1 atm) und Polystyrol/Cyclohexan ($\Theta = 36^\circ\text{C}$ bei 1 atm), das athermische System Polystyrol/Toluol und das exothermische System Polystyrol/Chloroform. Wir erhielten folgende Resultate:

1. Alle untersuchten Lösungsmittel werden mit steigendem Druck thermodynamisch schlechter, d.h. der Θ -Punkt ($A_2 = 0$) steigt, und alle geprüften Systeme werden endothermischer.
2. Der Trägheitsradius, gemessen an den Systemen Polystyrol/*trans*-Dekalin und Polystyrol/Toluol, fällt zwischen 15 und 40 °C für beide Systeme kontinuierlich mit steigendem Druck.
3. Das Modell des ausgeschlossenen Volumens gibt das beobachtete Verhalten der Systeme in der Nähe der Θ -Temperatur gut wieder. In größerem Abstand vom Θ -Punkt werden die Abweichungen größer, d.h. Übereinstimmung mit den Experimenten kann nur dann erzielt werden, wenn die ungestörten Dimensionen mit steigendem Druck abnehmen.
4. Die Theorie des freien Volumens gibt die Temperatur- und Druckabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften auch für athermische und exothermische Systeme recht genau wieder.

[*] Dr. M. Lechner und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

- [1] G. V. Schulz u. M. Lechner, J. Polymer Sci. B, im Druck.
[2] G. V. Schulz u. M. Lechner, IUPAC-Symposium, Toronto 1968, A 1.2.
[3] M. Lechner u. G. V. Schulz, European Polymer J., im Druck.
[4] G. V. Schulz u. M. Lechner in M. B. Huglin: Light Scattering from Polymer Solutions. Academic Press, London 1970.

Anmerkungen zur Ermittlung der Heterogenität der chemischen Zusammensetzung von Copolymerisaten mit der Lichtstreuungsmethode

Von Pavel Kratochvíl und Zdeněk Tuzar^[*]

Das Molekulargewicht (M_w) und die chemische Heterogenität binärer Copolymerisate charakterisierenden Parameter Q und P können durch Messung der Streulichtintensität in wenigstens drei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Brechungsindices ermittelt werden^[1]. Dabei müssen sich die Komponenten A und B des Copolymerisats in ihren Brechungsindices möglichst stark unterscheiden.

Wir untersuchten die Frage nach den Optimalbedingungen zur Bestimmung von M_w , P und Q. Es ergab sich, daß die drei Lösungsmittel die folgenden Bedingungen erfüllen sollten: Erstes Lösungsmittel: beide Brechungsindexinkremente (v_A , v_B) sollen große Absolutwerte und das gleiche Vorzeichen haben; zweites Lösungsmittel: v_A groß, $v_B = 0$; drittes Lösungsmittel: $v_A = 0$, v_B groß.

Im allgemeinen ist es schwierig, die Optimalbedingungen mit Einkomponenten-Lösungsmitteln zu verwirklichen. Wenn v_A und v_B praktisch gleich sind, ist die Analyse unmöglich. Man kann aber Lösungsmittelgemische^[2] mit verschiedenen Werten von v_A und v_B erhalten, vorausgesetzt, daß sie nach der Einstellung des Dialysengleichgewichtes zwischen Lösungsmittel und Lösung gemessen werden. Dieser Effekt beruht auf der unterschiedlichen selektiven Sorption der Komponenten des Lösungsmittelgemisches an den Komponenten A und B des Copolymerisats. Dementsprechend sollte es im Prinzip möglich sein, auch die chemische Heterogenität von solchen Copolymerisaten zu charakterisieren, deren Komponenten sehr ähnliche Brechungsindices haben.

Unsere Untersuchungen der Lichtstreuung aus Lösungen von Copolymerisaten in Lösungsmittelgemischen haben gezeigt, daß auch für derartige Systeme die klassischen, für einfache Lösungsmittel abgeleiteten Beziehungen von Bushuk und Benoit^[1] gelten; nur muß man die nach der Dialyse ermittelten v -Werte benutzen, um den optischen Effekt der selektiven Sorption zu berücksichtigen.

Diese Vorstellungen wurden an Modellgemischen aus Polymethylmethacrylat, Polyäthylenglykolmonomethacrylat und ihren Copolymerisaten in Methylcellosolve/ α -Bromnaphthalin getestet. Bei diesem System haben die Polymerkomponenten sehr ähnliche Brechungsindices. Die befriedigende Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten M_w , P- und Q-Werte bestätigt die Bedeutung von Lösungsmittelgemischen bei der Charakterisierung der chemischen Heterogenität von Copolymerisaten.

[*] Dr. P. Kratochvíl und Z. Tuzar
Institut für makromolekulare Chemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

- [1] W. Bushuk u. H. Benoit, Canad. J. Chem. 36, 1616 (1958).
[2] Z. Tuzar u. P. Kratochvíl, Polymer Letters 7, 825 (1969).

Synthese und Konformation von Kollagenmodellen

Von Manfred Rothe (Vortr.), Rainer Theysohn, Klaus-Dieter Steffen, Hans-Jürgen Schneider, Mohamed Zamani, Michael Kostrzewa und Wolfgang Schindler^[*]

Kollagen hat in seinen nichtpolaren Bereichen eine geordnete Struktur mit den regelmäßig wiederkehrenden Tripeptideinheiten -Glycin-Prolin-X-. Poly-tripeptide dieser Sequenz mit verschiedenem X können als Modelle dazu beitragen, die molekularen Grundlagen der biologischen Funktion des Kollagens aufzuklären.

Da die bisher untersuchten Poly-tripeptide wegen meist nur geringer Molekulargewichte, teilweisem Einbau des Kondensationsmittels und breiter Verteilungen nicht immer geeignet waren, wurden definierte Oligo-tripeptide der Sequenz $H(\text{Pro-Gly-Gly})_n\text{OH}$ (1) mit einheitlicher Molekülgröße bis $n = 8$ nach Merrifield chromatographisch rein synthetisiert.

Konformationsuntersuchungen mit CD-Messungen zeigten, daß in Trifluoräthanol mindestens ab dem Heptameren (1), $n = 7$ geordnete Strukturen wie im Polymeren auftreten [drei Cottoneffekte bei 203–205 (schwach positiv), 223 (schwach negativ) und knapp unter 185 nm (stark negativ), Poly-tripeptid: 206, 230, <185 nm]. Jedoch treten erste Effekte schon beim Tetrameren (1), $n = 4$ auf. In Hexafluoracetone lassen die CD-Kurven dagegen auf fehlende Sekundärstruktur schließen.

Bei den steifkettigen Oligoprolinen $H(\text{Pro})_n\text{OH}$, die auf gleichem Wege bis $n = 17$ elektrophoretisch einheitlich gewonnen wurden, treten Helices bei noch kürzeren Ketten auf. Wie beim Polyprolin sind schon vom Tripeptid an in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zwei Konformationen mit *cis*- oder *trans*-Peptidbindungen, verschiedenem Helixsinn und verschiedener Identitätsperiode vorhanden. Hierfür sprechen die molaren Drehwerte, UV-, NMR- und CD-Spektren in Lösung sowie die IR-Spektren im festen Zustand. Beide Helices lassen sich durch Wechsel des Lösungsmittels ineinander