

## Makromolekulares Kolloquium

Vom 7. bis 9. März 1974 fand in Freiburg das Makromolekulare Kolloquium statt; Veranstalter war das Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg.

Aus den Vorträgen:

### Ein Beitrag zur Thermodynamik der Strukturumwandlung von Phenylalanin-spezifischer Transfer-Ribonucleinsäure in Lösung

Von Th. Ackermann (Vortr.), D. Bode, M. Grubert und U. Schernau<sup>[\*]</sup>

Am Beispiel der physikalisch-chemischen Untersuchung von Lösungen einer Phenylalanin-spezifischen Transfer-Ribonucleinsäure ( $tRNA^{Phe}$ ) wird gezeigt, daß sich aus der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Zustandsgrößen wichtige Hinweise auf die Sekundär- und Tertiärstruktur der gelösten Biopolymeren gewinnen lassen. Aus den mit kalorimetrischen und spektroskopischen Meßverfahren ermittelten Umwandlungskurven für einen der Helix-Knäuel-Umwandlung ähnlichen thermischen Denaturierungsvorgang lassen sich Rückschlüsse auf die „Kooperativität“ des Systems ziehen. Diese Kooperativität hängt stark von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. Besonders ausgeprägt ist die Abhängigkeit von der Konzentration der  $Mg^{2+}$ -Ionen. Die genaue Bestimmung der thermodynamischen Parameter des Systems erlaubt einen Vergleich mit den durch systematische Untersuchungen von Nucleinsäuren und einfach gebauten Polyribonucleotiden erhaltenen kalorischen Bezugswerten.

Auf der Grundlage dieser Resultate kann die in der Sekundärstruktur der gelösten  $tRNA^{Phe}$  vorliegende Mindestzahl von „Basenpaarungen“ abgeschätzt werden. Das Ergebnis dieser Abschätzung wird mit den verschiedenen in der Literatur vorgeschlagenen Modellen (z.B. Kleeblattstruktur) für die Sekundär- und Tertiärstruktur der gelösten Phenylalanin-spezifischen Transfer-Ribonucleinsäure verglichen.

[\*] Prof. Dr. Th. Ackermann, Dr. D. Bode, Dr. M. Grubert und Dipl.-Chem. U. Schernau  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Hebelstraße 38

### Anwendung der Neutronenstreuung zur Charakterisierung von Polymeren

Von Henri Benoît<sup>[\*]</sup>

Die Neutronenstreuung wird eine sehr wichtige Methode zur Untersuchung von Polymerlösungen und unverdünnten Polymeren. Dies hat zwei Gründe:

Erstens liegt die Wellenlänge kalter Neutronen in der Größenordnung von 10 Å, so daß sich Rotationsradien und die Radien der gesamten streuenden Umgebung leicht bestimmen lassen; zweitens unterscheiden sich normale und deuterierte Proben sehr stark in ihrer Streuintensität. Aus diesem Grund kann man Polymer-Proben untersuchen, in denen das normale Polymer als Lösungsmittel dient und deuterierte Moleküle als Streuobjekte fungieren.

An Anwendungen der Neutronenstreuung und an Möglichkeiten für die Zukunft sind zu nennen: 1. Bestimmung der Größe

von Makromolekülen im Glaszustand; 2. Bestimmung der Größe von Makromolekülen in konzentrierten Lösungen; 3. Bestimmung des Einflusses von Orientierung und Dehnung auf die Größe; 4. Bestimmung der Konformation von Copolymeren.

### Polypivalolacton

Von Norbert Vollkommer und Gerhard Bier (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Das Pivalolacton, seine Herstellung, die Polymerisation und die Verwendung besonders als Faserrohstoff sind Gegenstand zahlreicher Patente der letzten Jahre.

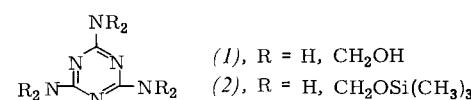
Es werden die Monomersynthesen kurz besprochen. Das Monomere wird vorteilhaft mit anionischen Initiatoren polymerisiert. Das Polymere, ein aliphatischer Polyester mit Methylseitengruppen, ist hochkristallin mit einem Schmelzpunkt über 200 °C. Das Produkt kann thermoplastisch verarbeitet werden.

[\*] Dr. N. Vollkommer und Dr. G. Bier  
Dynamit Nobel AG  
521 Troisdorf

### Über die Struktur der Reaktionsprodukte aus Melamin und Formaldehyd

Von D. Braun (Vortr.) und V. Legradic<sup>[\*]</sup>

In der ersten Stufe der Umsetzung zwischen Melamin und Formaldehyd in wäßrig-alkalischem Medium entstehen Gemische aus Mono- bis Hexakis(hydroxymethyl)melamin (1).



Die Melamine (1) wurden mit *N,N*-Diäthyl-trimethylsilylamin in die Silyläther (2) überführt. Es gelang durch gelchromatographische Fraktionierung und anschließende vorsichtige Hydrolyse erstmals, die Hydroxymethylmelamine (1) präparativ zu isolieren und ihre Struktur durch Analyse sowie IR- und NMR-Spektroskopie aufzuklären.

Neben der Hydroxymethylierung findet bereits in der Anfangsphase auch eine Kondensation zu Oligomeren mit mehreren Melaminkernen statt, die ebenfalls gelchromatographisch getrennt werden konnten. Da sich in den wäßrigen Reaktionslösungen aus Melamin und Formaldehyd stets Gleichgewichte zwischen gebundenem und freiem Formaldehyd einstellen, lassen sich die *N*-Hydroxymethylgruppen der Kondensate durch Umsetzung mit Ammoniak unter Bildung von Hexamethylentetramin abspalten; hierbei bleiben hydroxymethylfreie Mehrkernverbindungen zurück. Bei den alkaliisch hergestellten Kondensaten sind die Melaminreste vorwiegend über Methylätherbrücken verknüpft.

[\*] Prof. Dr. D. Braun und Dr. V. Legradic  
Deutsches Kunststoff-Institut  
6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[\*] Prof. Dr. H. Benoît

Centre des Recherches sur les Macromolécules (CNRS)  
6, Rue Boussingault, F-67083 Strasbourg (Frankreich)

Neben Melaminharz entstehen aus Formaldehyd im wäßrigen Milieu auch Polyoxymethylenglykole, die ebenfalls gelchromatographisch erkannt werden können und auch in technischen Produkten enthalten sind.

### Synthese und einige Eigenschaften von Sternpolymeren mit mehr als 100 Zweigen

Von H. Eschwey, M. L. Hallensleben und W. Burchard (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Zur Darstellung sternförmig verzweigter Polymerer sind im wesentlichen drei Methoden beschrieben worden, die sich alle der anionischen Polymerisation bedienen:

#### 1. Abbruchmethode:

Lineare lebende Polymere mit relativ einheitlicher Molekulargewichtsverteilung und einer carbanionischen Endgruppe werden mit polyfunktionellen, halogenhaltigen Abbrechern, wie z.B.  $\text{SiCl}_4$ , umgesetzt. Dabei tritt eine Substitution der Halogenatome durch die lebenden Polymerketten ein.

#### 2. Propagationsmethode:

Für die Initiierung der anionischen Polymerisation setzt man polyfunktionelle Initiatoren ein, die gleichzeitig das Wachstum mehrerer Polymerketten von einem gemeinsamen Zentrum aus starten. Man erhält lebende Sternpolymere.

#### 3. Methode nach Rempp:

Lineare lebende Polymere mit einer carbanionischen Endgruppe werden mit einer geringen Menge eines bifunktionellen Monomeren anionisch copolymerisiert, z.B. lebendes Polystyrol mit Divinylbenzol. Dabei bilden sich kleine, in sich vernetzte Polydivinylbenzol-Kerne, von denen lange Polystyrolzweige ausgehen.

Die Methoden 1 und 2 blieben bisher beschränkt auf die Synthese von Sternpolymeren mit 3–6 Zweigen; mit Methode 3 lassen sich Sternpolymere mit höchstens 20 Zweigen herstellen. Um zu Polymeren mit mehr Zweigen und höheren Molekulargewichten zu gelangen, entwickelten wir eine weitere Methode. Dazu wurden durch anionische Polymerisation polyfunktionelle, makromolekulare Initiatoren dargestellt (lösliche lebende Polydivinylbenzol-Mikrogele mit unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Anzahl polymerisationsaktiver carbanionischer Gruppen). Diese Initiatoren wurden als Starter für die anionische Polymerisation von Styrol eingesetzt, wobei sich Sternpolymere mit 8 bis ca. 40000 Zweigen und Molekulargewichten von  $10^3$ – $10^9$  synthetisieren ließen. Die Produkte wurden durch Lichtstreuung und Viskosität charakterisiert. Dabei ergaben sich starke Abweichungen des  $g'$ -Faktors von der Zimm-Kilb-Theorie für Sternpolymere. Der Formfaktor der Lichtstreuung steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen.

[\*] H. Eschwey, Dr. M. L. Hallensleben und Prof. Dr. W. Burchard  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Relaxationsmessungen an Homo- und Copolymeren

Von W. Gronski, R. G. Brüssau und H.-J. Cantow (Vortr.)<sup>[\*]</sup>  
An Lösungen von Polystyrol und Copolymeren von Styrol (ST) mit Maleinsäureanhydrid (MAH), Vinylchlorid (VC) und Butadien (BU) wurden Kettenbewegung sowie sterische Hinderung und intramolekulare Wechselwirkung der Phenylgruppen untersucht. Dazu wurden Spin-Gitter-Relaxationszeiten von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen unterschiedlicher chemischer Verschiebung mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Relaxation von ataktischem Polystyrol in  $\text{D}_8$ -Dioxan ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 4.5 kcal/mol für die Kettenbewegung. Die Temperaturabhängigkeit der  $\text{C}^1$ -Phenyl-Relaxation in  $\text{D}_8$ -THF ist für ataktisches Polystyrol geringer als für isotaktisches. Aus Messungen der  $^1\text{H}$ -Relaxation an partiell deuterierten Polystyrolen kann der Beitrag der intramolekularen Wechselwirkung der Seitengruppen zur Relaxation der Phenylprotonen isoliert werden. Unter zusätzlicher Verwendung der aus der  $^{13}\text{C}$ -Relaxation bestimmten Korrelationszeit der Kettenbewegung läßt sich damit die Konformation der Phenylringe charakterisieren.

Bei alternierenden ST-MAH-Copolymeren sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Relaxationszeiten der Styroleinheiten gegenüber denen in Polystyrol erheblich verkürzt – eine Folge der verringerten Beweglichkeit dieser Copolymeren. Ähnlich verhalten sich ST-VC-Copolymere: die Relaxationszeit nimmt mit zunehmenden VC-Sequenzlängen ab.

Demgegenüber ist die Kettenbeweglichkeit von ST-BU-Copolymeren so groß, daß die  $^{13}\text{C}$ -Relaxationszeiten des Phenylringes in einer gequollenen Probe (ca. 30 Gew.-%  $\text{CHCl}_3$ ) eines statistischen Copolymeren mit 25 Gew.-% Styrol ca. fünfmal so lang sind wie in einer 20proz. Polystyrolösung. Bei 52°C beträgt die Korrelationszeit der Segmentbewegung von Styroleinheiten  $1.4 \cdot 10^{-10}$  s. Die sterische Hinderung der Seitengruppen ist so gering, daß die Rotation der Ringe nachgewiesen werden kann. Die Korrelationszeit für die Rotation ist ca. 2.5mal länger als die der Segmentbewegung.

### Zum Mechanismus des Abbaus von Polymeren in Lösung durch Ultraschall

Von A. Basedow und K. H. Ebert (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Die Abbaureaktion von Polymeren in Lösung durch Ultraschall wurde im Molekulargewichtsbereich von 30000 bis 100000 untersucht. Die Abbauprodukte wurden durch Molekulargewichtsverteilungen mit Hilfe der Chromatographie an porösem Glas charakterisiert.

Bei der Diskussion der zahlreichen Ergebnisse läßt sich nicht von vornherein unterscheiden, ob die Abbaureaktion durch Stoßwellen oder inhomogene Strömungsfelder verursacht wird. Untersuchungen der Abbaukinetik von Dextran in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zusatz von dritten Stoffen zeigen, daß die Art des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluß auf die Kavitationseigenschaften und daher auch auf die Abbaukonstanten hat. Die Stärke der Implosion der Kavitäten ist nämlich für die Intensität der dabei entstehenden Stoßwellen bzw. inhomogenen Strömungsfeldern verantwortlich. Eine quantitative Beziehung zwischen der molaren Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels und der Abbaukonstante konnte gefunden werden. Der Einfluß der Solvataion und damit der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkung auf die Abbaureaktion ist nur gering. Unsere Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß eine Aufweitung des Polymerknäuels den Abbau begünstigt. Nach den bisherigen theoretischen Vorstellungen bedeutet dies, daß der Bruch der Moleküle vorwiegend durch Stoßwellen verursacht wird. Der experimentelle Befund, daß die Moleküle in zwei nahezu gleich große

[\*] Dr. A. Basedow und Prof. Dr. K. H. Ebert  
Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 1