

Wie bei der anionischen Polymerisation ergibt sich für das lineare Syntheseprodukt: 1. Regulierung des Polymerisationsgrades durch die Starterkonzentration und den Umsatz ( $DP = 4 - ca. 30000$ ), 2. hohe Einheitlichkeit ( $P_w/P_n = 1.001 - 1.01$ )<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus ist das enzymatisch synthetisierte Produkt: 3. stereoreguliert und kann eine Helixstruktur ausbilden<sup>[2]</sup>, 4. besitzt es funktionelle Gruppen und lässt sich in wässrigem Medium und – als Derivate – in organischen Lösungsmitteln untersuchen.

Wie bei der anionischen Polymerisation können auch durch phosphorolytische Polykondensation Blockpolymere vom Typ ABA erhalten werden.

Eine anionische Polymerisation von Makromolekülen mit mehr als zwei *lebenden* Enden gelang erst vor kurzem<sup>[3]</sup>; Sternpolymere wurden bisher meist nach der Abbruchmethode synthetisiert. Durch die enzymatische Synthese sind Polymere mit zahlreichen wachsenden Ketten leicht zugänglich.

Lebende Kammpolymere lassen sich durch chemische Kupplung der Starter an Seitengruppen einer vorgegebenen linearen Kette herstellen. Dabei werden als Kupplungsglied glykosidische Bindungen, alkalilabile Esterbindungen und säurelabile Hydrazonbindungen untersucht. Als Trägermoleküle werden Polysaccharide und Polyacrylamid verwendet. Entsprechende Versuche werden auch mit Cyclodextrin und mehrfunktionellen Benzol-Derivaten durchgeführt.

Bei Verwendung von Glykogen und Amylopektin erhält man Sternpolymere mit 15–20 bzw. 10000 Ketten pro Molekül. Die Bestimmung der Zahl und Länge der Ketten wirft neuartige Probleme der Charakterisierung auf.

Amylose zeigt in wässriger Lösung die Tendenz zur Assoziation, die eine ungewöhnliche Kettenlängenabhängigkeit besitzt. Diese Eigenschaft scheint bei manchen Verzweigungsprodukten noch stärker hervorzutreten. Es ist bekannt, daß die linearen Amylosemoleküle fähig sind, eine helikale Überstruktur auszubilden. Durch Messung der ORD- und CD-Spektren wird nachgewiesen, daß selbst in hochverzweigten Produkten die Fähigkeit zur Helixbildung erhalten bleibt.

Die bei den linearen Amylose-Jod-Komplexen im Elektronenmikroskop nachweisbare Fibrillenbildung ermöglicht eine direkte Abbildung der sternförmigen Struktur.

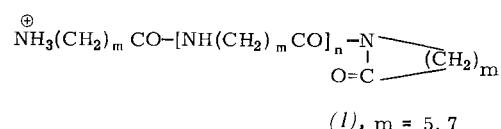
Bei niedermolekularen Pharmaka führt eine Variation ihrer Struktur in den meisten Fällen zu einem Verlust von spezifischen Wirksamkeiten. Demgegenüber werden entscheidende Eigenschaften makromolekularer Pharmaka durch ihre Polymerstruktur bedingt, die z. B. durch Comonomere, polymeranaloge Umsetzungen und Vernetzungen relativ leicht beeinflußt werden kann. Ein neues Modell für pharmakologisch aktive Polymere berücksichtigt z. B. Variationsmöglichkeiten der Löslichkeit und Toxizität, der Abspaltbarkeit der Wirkgruppen (Pharmakokinetik, Depoteffekte) sowie der Körperverteilung<sup>[2]</sup> der Polymeren. In diesem Zusammenhang soll über die Synthese<sup>[3]</sup> und erste Untersuchungen zur Wirksamkeit von makromolekularen Pharmaka berichtet werden.

- [1] K. P. Khomyakov, A. D. Virnik u. Z. A. Rogovin, Russ. Chem. Rev. 33, 462 (1964); W. Kabaiwanow u. M. Georgiewa, Plaste Kaut. 19, 886 (1972).  
 [2] V. Hofmann, Diplomarbeit, Universität Mainz 1973; H. G. Batz, V. Hofmann u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 169, 323 (1973).  
 [3] G. Franzmann, Diplomarbeit, Universität Mainz 1972; H. G. Batz, G. Franzmann u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 172, 27 (1973).

## Der Mechanismus der kationischen Polymerisation von Lactamen

Von *M. Rothe* (Vortr.), *G. Bertalan* und *J. Mazánek* [\*]

Es wurden die Kinetik und der Mechanismus der kationischen Polymerisation von  $\varepsilon$ -Caprolactam und 8-Octanlactam mit wasserfreien starken Säuren untersucht. Bei der Initiierung entsteht das Salz des  $\omega$ -Aminoacyl-lactams (1),  $n=0$ , an dessen Ammonium-Endgruppe das Kettenwachstum durch Ummidierung mit monomerem Lactam oder mit Acyllactam-Endgruppen stattfindet. Dabei entstehen Polyamide mit N-terminalen Ammoniumgruppen und C-terminalen  $N$ -acylierten Lactamringen (1).



Oberhalb 200 °C treten zunehmend Folgereaktionen an beiden Endgruppen auf, die den Polymerisationsmechanismus und die Kinetik wesentlich verändern. N-terminal bilden sich dann Amidingruppen, innenständig Acylamidingruppen; das abgespaltene Wasser hydrolysiert die Acyllactam- und Acylamidin-gruppen zu Carboxygruppen.

Die funktionellen Gruppen wurden durch potentiometrische Titration nebeneinander bestimmt, Acyllactamgruppen nach hydrolytischer Überführung in Carboxygruppen, Amidinreste nach selektiver Acylierung der Aminogruppen. Die Konzentration der Gruppen hängt von den Polymerisationsbedingungen ab; Amidin- und Carboxygruppen treten schon anfangs in erheblichem Ausmaß auf.

Amidin gruppen initiieren die Lactampolymerisation sehr viel schlechter als Aminogruppen; mit Carboxygruppen reagieren sie dagegen bekanntlich sehr schnell. So kommt es zur Überlagerung der ursprünglichen Wachstumsreaktion mit Umsetzungen von Carboxygruppen mit Ammonium-, Amidinium- und Lactamgruppen.

Die kinetischen Kurven mit ihren charakteristischen Wendepunkten lassen sich durch Beteiligung der Nebenreaktionen erklären.

- [\*] Prof. Dr. J. Bartulin  
Department of Polymer Science  
Universität Concepcion (Chile)  
Dr. H. G. Batz, Dipl.-Chem. G. Franzmann, Dipl.-Chem. V. Hofmann,  
Dipl.-Chem. M. Przybylski, Prof. Dr. H. Ringsdorf und  
Dipl.-Chem. H. Ritter  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

[\*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. G. Bertalan und Dr. J. Mazánek  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Saarstraße

## Einige Probleme und Ergebnisse der Celluloseforschung

Von G. V. Schulz<sup>[\*]</sup>

Folgende Celluloseprobleme, die ich vor etwa 30 Jahren mit Frau E. Husemann<sup>[1, 2]</sup> zu bearbeiten begann, sind noch heute aktuell: 1. Welches Molekulargewicht und welche Molekulargewichtsverteilung hat die native Cellulose? 2. Bestehen im Cellulosemolekül periodisch angeordnete, leichter spaltbare Bindungen („Lockerstellen“) oder dem Abbau leichter zugängliche Bereiche („Lockerzonen“)? 3. Wie sind die Kettenmoleküle in den Fibrillen gelagert?

Der Polymerisationsgrad der nativen Cellulose schien im Lauf der Jahrzehnte kontinuierlich zu wachsen, bis es schließlich gelang, an Cellulose, die den Samenkapseln von im Gewächshaus gezogenen Baumwollpflanzen entnommen war, nachzuweisen, daß es zwei Cellulosen gibt: Die sehr unregelmäßig gebaute Primärwandcellulose und die sehr einheitliche Cellulose der Sekundärwand mit einem Polymerisationsgrad von etwa 14000<sup>[3, 4]</sup>. Cellulosen anderer Pflanzen scheinen dieser „Modellcellulose“ weitgehend zu entsprechen.

Die beiden anderen Fragen lassen sich nur zusammen beantworten. Die älteren Arbeiten wiesen beim oxidativen und hydrolytischen Abbau auf „Lockerstellen“ mit regelmäßigen Abstand von etwa 400–500 Glucoseseinheiten hin<sup>[1, 5]</sup>. Die Ausgangsmaterialien waren jedoch keine native Cellulose mehr, sondern hatten sich nach ihrer Biosynthese durch äußere Einwirkungen verändert. Als wir die Bearbeitung des oxidativen Abbaus der nativen Cellulose wieder aufnahmen, stießen wir zunächst auf das Phänomen der intramolekularen Vernetzung, das den Zeitverlauf des Abbaus und vor allem die auftretenden Molekulargewichtsverteilungen sehr komplizierte<sup>[6]</sup>. Der Vernetzungseffekt zeigt, daß die Cellulosemoleküle in der nativen Faser gefaltet sind; Husemann et al.<sup>[7]</sup> gelang es mit größerer Sicherheit als bisher nachzuweisen, daß die glucosidischen Ketten im Cellulosegitter antiparallel liegen.

Die Kinetik des Celluloseabbaus läßt sich in Umkehr einer Theorie von Stockmayer<sup>[8]</sup> über die Polymerisation tri- und tetrafunktioneller Monomerer quantitativ verstehen. Danach liegen in der ungestörten nativen Cellulose keine schneller oxidativ spaltbaren Bindungen vor, und auch die Molekulargewichtsverteilungen entsprechen denen, die bei einem rein statistischen Abbau zu erwarten sind. Daraus, daß die älteren Versuche vielfach reproduziert worden sind, muß aber geschlossen werden, daß die „Lockerstellen“ zwar durch sekundäre Einflüsse entstehen, aber wegen ihrer regelmäßigen Anordnung potentiell im nativen Cellulosemolekül angelegt sind.

Die drei oben genannten Fragen scheinen heute einer Lösung nahe zu sein. Ihre Aufklärung ist eine Voraussetzung für die Lösung des interessantesten Problems, nämlich das der Biosynthese der Cellulose in der Pflanze.

[\*] Prof. Dr. G. V. Schulz

Institut für physikalische Chemie der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. Phys. Chem. (B) 52, 23 (1942).

[2] G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. (B) 51, 127 (1942); 52, 50 (1942).

[3] M. Marx-Figini u. G. V. Schulz, Biochim. Biophys. Acta 112, 81 (1966).

[4] M. Marx-Figini u. E. Penzel, Makromol. Chem. 87, 307 (1965).

[5] E. Husemann u. M. Göcke, Makromol. Chem. 2, 297 (1948); 4, 194 (1949).

[6] A. Palma, S. Jovanović u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 169, 219 (1973).

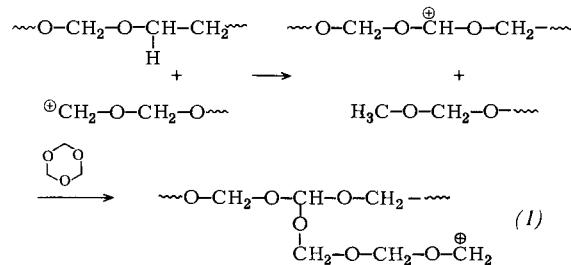
[7] A. Kuppel, E. Husemann, E. Siefert u. P. Zugenmaier, Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 432 (1973).

[8] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 12, 125 (1944).

## Über das Auftreten von Verzweigungsreaktionen bei der Copolymerisation von Trioxan mit 1,3-Dioxolan

Von K.-H. Burg, H. Leugering und G. Sextro (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Bei der Homopolymerisation von Trioxan kann prinzipiell mit dem Entstehen von verzweigten Molekülen (1) gerechnet werden<sup>[1]</sup>.



Der Nachweis verzweigter Strukturen gestaltet sich angesichts der thermischen Instabilität von Trioxan-Homopolymeren besonders schwierig; günstigere Verhältnisse liegen bei Trioxan-Copolymeren vor. Verzweigte Strukturen konnten jedoch unseres Wissens bisher weder für Homo- noch für Copolymeren nachgewiesen werden.

Nun ist bekannt, daß die Sphärolithgröße von Polyoxymethylenen sehr empfindlich auf Spuren von verzweigten oder vernetzten Polyoxymethylenen anspricht<sup>[2]</sup>, ohne daß jedoch bisher quantitative Vorstellungen über den Mechanismus dieses Nukleierungsprozesses bestehen.

Auf den experimentellen Befunden aufbauend, untersuchten wir im folgenden Copolymeren aus Trioxan und 2 Gew.-% 1,3-Dioxolan. Die Produkte wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und aufgearbeitet. Aufgrund von Sphärolithgrößenbestimmungen, Versuchen mit Modellsubstanzen und Abbauversuchen kann angenommen werden, daß bei Polymerisationstemperaturen von etwa 110°C zu mehr als 99% lineare Moleküle entstehen, während bei 70°C zugleich geringe Anteile von verzweigten Molekülketten erhalten werden.

[\*] Dr. K.-H. Burg, Dr. H. Leugering und Dr. G. Sextro  
Farbwerke Hoechst AG, Abt. Kunststoff-Forschung  
6230 Frankfurt (Main)-80, Postfach 8003 20

[1] W. Kern, H. Deibig, A. Giefer u. V. Jaacks, Pure Appl. Chem. 12, 371 (1966).

[2] R. Kern, H. Schmidt, K.-H. Burg u. E. Wolters, DOS 2 101 817 (1973), Farbwerke Hoechst.

## Vernetzungsreaktionen in den Kautschukteilchen des schlagfesten Polystyrols

Von Hj. Adler, G. Fahrbach und D. J. Stein (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Die Elastizität der Kautschukphase in schlagfestem Polystyrol wird durch die Netzwerkdichte festgelegt, die damit entscheidend die Zähigkeit des Polymeren beeinflußt. Der in Styrol gelöste Kautschuk wird durch Reaktionen seiner Doppelbindungen und Allyl-H-Atome vernetzt, die neben der Homo- und Ppropfpolymerisation des Styrols ablaufen.

Die Suspensionspolymerisation von styrolischen Kautschuklösungen wurde unter Verwendung mehrerer Kautschuktypen eingehend untersucht, wobei als Initiator Di-tert.-butylperoxid eingesetzt wurde. Die experimentellen Ergebnisse erlauben folgende Schlüsse: Bevorzugte Vernetzungsstelle ist

[\*] Dr. Hj. Adler, Dr. G. Fahrbach und Dr. D. J. Stein  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium  
67 Ludwigshafen