

Einige Probleme und Ergebnisse der Celluloseforschung

Von G. V. Schulz^[*]

Folgende Celluloseprobleme, die ich vor etwa 30 Jahren mit Frau E. Husemann^[1, 2] 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 Laufe 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^[3, 4]. 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 regelmäßIGem Abstand von etwa 400–500 Glucosseinheiten hin^[1,5]. 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^[6]. Der Vernetzungseffekt zeigt, daß die Cellulosemoleküle in der nativen Faser gefaltet sind; *Husemann et al.*^[7] 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^[8] 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-Bucher-Weg 18, 20

[1] G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. Phys. Chem. (B) 52, 23 (1947).

[2] G. V. Schulz Z. Phys. Chem. (B) 51, 127 (1942); 52, 50 (1943).

[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

[6] A. Palma, S. Jovanović u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 169, 219 (1972).

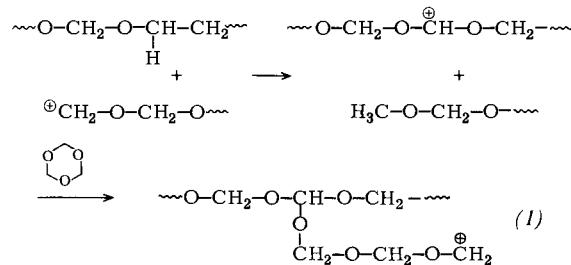
[7] A. Kuppel, E. Husemann, E. Siefert u. P. Zugenmaier, Kolloid-Z. Z.

Polym. 251, 432 (1973).

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

Von K.-H. Burg, H. Leugering und G. Sextro (Vortr.)^[*]

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



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 Polyoxy-methylenen sehr empfindlich auf Spuren von verzweigten oder vernetzten Polyoxymethylenen anspricht^[2], 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 Abbaubersuchen kann angenommen werden, daß bei Polymerisationstemperaturen von etwa 110°C zu mehr als 99 % lineare Moleküle entstehen, während bei 70°C zugeleich geringe Anteile von verzweigten Molekülketten erhalten werden.

[*] Dr. K.-H. Burg, Dr. H. Leugering und Dr. G. Sextro
Farbwerte Hoechst AG, Abt. Kunststoff-Forschung
6230 Frankfurt (Main)-80, Postfach 800320

[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 2101817 (1973), Farbwerke Hoechst.

Vernetzungsreaktionen in den Kautschukteilchen des schlagfesten Polystyrols

Von *H. Adler, G. Fahrbach und D. J. Stein* (Vortr.)^[*]

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

die 1,2-Konfiguration des Butadiens; 1,4- und 3,4-Konfigurationen in Butadien- und Isopreneinheiten nehmen ebenfalls an den Vernetzungsreaktionen teil; ihre Reaktivität ist aber erheblich geringer. In Butadien-Styrol-Copolymeren zeigt die 1,2-Konfiguration etwa die gleiche Reaktivität wie in Polybutadien; in Isoprenpolymeren scheint die Reaktivität jedoch geringer zu sein. Die Vernetzungsgeschwindigkeit nimmt bei allen Kautschuktypen mit steigendem Styrolumsatz zu; das ist besonders deutlich oberhalb 98 % Styrolumsatz. Dieser Zusammenhang wird erklärt durch eine vernetzende Copolymerisation des Styrols mit den 1,2-Gruppen des Kautschuks.

Besonderheiten der Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation von Acrylestern

Von N. Sütterlin (Vortr.), G. Markert und H.-J. Kurth^[*]

Zur Beschreibung der Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation werden im allgemeinen zwei Denkansätze herangezogen. Die Theorie von Smith und Ewart^[1] erkennt der Micelle die maßgebende Rolle zu, während derjenigen von Roe^[2] eine thermodynamische Betrachtungsweise über ein Lösung-Fällungs-Gleichgewicht zugrundeliegt. Beide Denkansätze führen über dieselben Auswahlkriterien zu denselben quantitativen Zusammenhängen in der Kinetik der Emulsionspolymerisation.

Die Praxis hat gezeigt, daß die Vorstellungen von Roe wahrscheinlicher sind. Bei dieser Betrachtungsweise ist es naheliegend, der Gleichgewichtskonzentration der Monomeren in der Wasserphase und damit gleichlaufend der Hydrophilie des Polymeren größere Aufmerksamkeit zu widmen.

Trägt man die mittlere Teilchenzahl pro Einheitsvolumen als Funktion der zu Beginn der Polymerisation vorliegenden Seifenkonzentration auf, so erhält man in doppeltlogarithmischem Maßstab die bekannten S-förmigen Abhängigkeiten, in denen die kritische Micellenkonzentration des Emulgators keinen exponierten Kurvenpunkt darstellt. Die Teilchenzahl für eine bestimmte Emulgatorkonzentration ist dabei von der Sättigungskonzentration der Monomeren in der Wasserphase abhängig.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Teilchenzahl von der Anfangskonzentration des Emulgators bei sehr niedrigen und sehr hohen Seifenkonzentrationen lässt sich durch Agglomerationsvorgänge unterschiedlicher Ursache erklären.

Besonders bei den hydrophilsten Vertretern der Acrylat- und Methacrylatreihe wirken sich diese Agglomerationserscheinungen auf die mittlere Teilchenzahl aus. Eine Ursache dafür dürfte die Gleichgewichtskonzentration des Emulgators an der Teilchenoberfläche sein, die mit steigender Hydrophobie des Polymerisats zunimmt, wodurch hydrophobere Polymerivate besser stabilisiert werden.

[*] Dr. N. Sütterlin, Dr. G. Markert und Dr. H.-J. Kurth
Röhm GmbH, Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Kirschenallee

[1] W. V. Smith u. R. H. Ewart, J. Chem. Phys. 16, 592 (1948).
[2] C. P. Roe, Ind. Eng. Chem. 60, 20 (1968).

Röntgenographischer und kalorimetrischer Nachweis der Bildung einzelner Kinken

Von A. Weiss (Vortr.), G. Lagaly und S. Fitz^[*]

In kristallinen und parakristallinen Festkörpern werden als wichtigste rotationsisomere Formen von Alkylketten Kinken

[*] Prof. Dr. A. Weiss, Dr. G. Lagaly und Dipl.-Chem. S. Fitz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

und Gaucheblöcke postuliert. Es gelang uns, an bimolekularen Schichten langkettiger Alkylverbindungen die Bildung einzelner Kinken direkt nachzuweisen und den Charakter der Umwandlung sowie Umwandlungsenthalpien und -entropien durch die Messung der spezifischen Wärme zu ermitteln. Die Kinken ordnen sich in unseren Modellsystemen zu Kinkblöcken. Beim Überschreiten einer kritischen Konzentration erfolgt eine drastische Strukturänderung zu einer Gaucheblockstruktur. Die experimentell bestimmten Grenzkonzentrationen für die Kinkblockstrukturen stimmen recht gut mit den Werten überein, die Pechhold und Blasenbrey aus der statistischen Thermodynamik abgeschätzt haben.

Konversionen bakterieller Polysaccharide durch die Wirkung lysogener Phagen und deren immunchemische und biochemisch-genetische Bedeutung

Von O. Westphal^[*]

Die Infektion von Enterobacteriaceen-Species mit lysogenen Phagen führt bekanntlich zu Änderungen im Enzymsystem der Biosynthese des betreffenden spezifischen bakteriellen (Oberflächen-)Polysaccharides und damit zu definierten Änderungen der Polysaccharid-Struktur. Ausgangsstamm und konvertierter Stamm erzeugen im Tier entsprechend unterschiedliche Immunantworten, d. h. Antikörper mit veränderter Spezifität. Das biochemische Studium lysogener Konversionen ermöglicht es, Details der Polysaccharid-Biosynthese zu erforschen, während die immunchemische Analyse eine verfeinerte Definition der spezifitäts-tragenden Polysaccharid-Strukturen, der determinanten Gruppen, gestattet. Durch lysogene Konversionen können zahlreiche – an sich seit langem bekannte – enterobakterielle Species ineinander umgewandelt werden. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein Bild über Mechanismen der Evolution innerhalb bakterieller Genera. Lysogene Konversionen zeigen Analogien zu manchen malignen Transformationen von Zellen höherer Tiere.

[*] Prof. Dr. O. Westphal
Max-Planck-Institut für Immunbiologie
78 Freiburg, Stübeweg 51

Fortschritte bei der Synthese des Humanproinsulins und eines Proinsulinmodells

Von H. Zahn (Vortr.), H. Berndt, J. Föhles, D. Brandenburg, W. Schermerzki und V. K. Naithani^[*]

Die aus 86 Aminosäureresten bestehende Kette des Humanproinsulins soll in Form eines monomeren cyclischen Tritystinpeptid-Derivates mit den drei intracharenaren Disulfidbrücken A6, 7, A11, 20 und B7, 19 dargestellt werden. Die dafür erforderliche Thiolschutzkonzeption wurde durch Synthese der Fragmente B1–B23 mit der Cystinbrücke B7, 19 sowie A6–A21 mit den beiden Disulfidbrücken A6, 7 und A11, 20 erarbeitet. Die aus dem Bereich B24–C15 und C16–A5 benötigten Peptid-Derivate sowie das Human-C-Peptid stehen ebenfalls zur Verfügung; die Kondensation größerer Fragmente kann somit in Angriff genommen werden.

Die von Steiner diskutierte Frage, ob das C-Peptid durch spezifische Wechselwirkungen mit der A- und B-Kette die korrekte Paarung der Cysteinreste gewährleistet oder ob das

[*] Prof. Dr. H. Zahn, Dr. H. Berndt, Dr. J. Föhles, Dr. D. Brandenburg, Dipl.-Chem. W. Schermerzki und Dr. V. K. Naithani
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8