

## **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 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<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 regelmäßIGem Abstand von etwa 400–500 Glucosseinheiten 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-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).

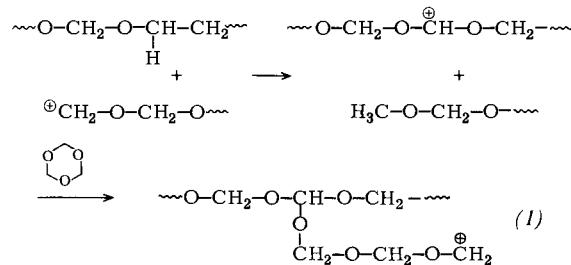
[7] A. Kuppel, E. Husemann, E. Siefert u. P. Zugenmaier, Kolloid-Z. Z.

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.)<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 Polyoxy-methylenen 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 Abbaubesuchen 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.)<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