

Einfluß der Mikrostruktur von Polymeren und Copolymeren auf die chemische Reaktivität der Polymeren

Von H. James Harwood (Votr.), Edwin Thall und Arthur B. Robertson[*]

Kinetische Untersuchungen der Reaktionen funktioneller Gruppen an Polymerketten und der unvollständige Umsatz bei derartigen Reaktionen lassen vermuten, daß die funktionellen Gruppen — je nach ihrer Stellung in der Polymerkette — sich in der Reaktivität unterscheiden können. Informationen über die sterische Anordnung von Homopolymeren und die Sequenzanordnung von Copolymeren könnten demnach aus der Reaktivität der Polymeren abgeleitet werden.

Die Reaktivität von Polymeren wird aber außer durch die Mikrostruktur durch zahlreiche andere Faktoren bestimmt, deren Einfluß mit dem Ausmaß der Reaktion schwankt. Aus diesem Grund sollten die Kinetik und der maximale Umsatz nicht zur Charakterisierung der Mikrostruktur herangezogen werden.

Wir haben eine Tracer-Methode entwickelt, mit der sich die Anwesenheit von Gruppen verschiedener Reaktivität in den Polymeren feststellen läßt. Man kann die relativen Anteile der verschiedenen reaktiven Gruppen und ihre relative Reaktivität bestimmen. So ergab sich bei Styrol/Methylmethacrylat-(MMA-)Copolymeren, daß alle MMA-Einheiten gleich reaktiv sind. Dies trifft auch für konventionelles Poly-MMA zu.

[*] Prof. Dr. H. J. Harwood, E. Thall und A. B. Robertson
Institute of Polymer Science
University of Akron
Akron, Ohio 44304 (USA)

Die Strukturregel der Antikörper und das Antikörperproblem

Von Norbert Hilschmann (Votr.), Herwig Ponstingl, Maxime Hess, Ludwig Suter, Heinz Ulrich Barnikol, Knut Bazcko, Shitsu Watanabe und Dietmar Braun[*]

Vergleichende Strukturanalysen von monoklonalen, also chemisch einheitlichen Immunglobulinen haben gezeigt, daß

1. Antikörper unterschiedlicher antigener Spezifität eine unterschiedliche Aminosäuresequenz aufweisen und
2. diese Strukturunterschiede auf den variablen Teil der Immunglobulinketten beschränkt sind.

Bei den leichten (L-) Ketten (Mol.-Gew. 24000) entspricht dieser variable Teil der N-terminalen Hälfte, bei den etwa doppelt so langen schweren (H-) Ketten (Mol.-Gew. 50000) dem N-terminalen Viertel des Moleküls. Die variablen Abschnitte sind somit in beiden Ketten gleich groß und enthalten 110–120 Aminosäurereste. Die Strukturunterschiede im variablen Teil beruhen auf mehrfachem Austausch von Aminosäuren und vereinzelten Deletionen.

Um Einblick in die Ursache dieser Antikörpervariabilität zu bekommen, haben wir in den letzten Jahren weitere variable Teile von Immunglobulin-L-Ketten untersucht. Wir fanden, daß die Spezifität bedingenden Aminosäureaustausche im variablen Teil einem Ordnungsprinzip folgen. Als Ordnungsprinzip dient die Anzahl der ausgetauschten Aminosäuren.

Es treten mehrere „Subgruppen“ chemisch verwandter Proteine auf, bei denen jeweils höchstens 25 % der Aminosäuren ausgetauscht sind. Proteine verschiedener Subgruppen unterscheiden sich durch einen Austausch von etwa 50 % der Aminosäuren. Bei den α -Ketten konnten wir drei, bei den λ -Ketten vier derartige Subgruppen nachweisen.

Dieses Maß an Ordnung wird nur verständlich, wenn man annimmt, daß die Antikörpervariabilität durch Evolution entstanden ist und sich die Ketten nach Art eines phylogenetischen Stammbaumes von einer gemeinsamen Grundform ableiten. Sollte sich diese „Variabilitätsregel“ durch weitere

Untersuchungen bestätigen lassen, insbesondere für Proteine innerhalb der Subgruppen, so würde das bedeuten, daß die Information für die Spezifität der Antikörper genetisch festliegt und somit keine erworbene, sondern eine ererbte Eigenschaft ist.

[*] Doz. Dr. N. Hilschmann, Dr. H. Ponstingl, Dr. M. Hess, Dr. L. Suter, H. U. Barnikol, K. Bazcko, S. Watanabe und Dr. D. Braun
Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

Mosaikstruktur, Korngrenzen und parakristalline Störungen in Polyäthylen-Einkristallen

Von Rolf Hosemann[*]

Aus den Röntgenkleinwinkel- und -weitwinkelinterferenzen kann man einige interessante Eigenschaften der Polyäthylen-Einkristalle ableiten.

Durchstrahlt man ein Paket derartiger aufeinanderliegender Einkristalle, so zeigt die auf dem Meridian auftretende Kleinwinkelstreuung eine „Langperiode“ an, die je nach Tempern bei 100 und 300 Å oder mehr liegt und den Abstand benachbarter Kristallplättchen (von Schwerpunkt zu Schwerpunkt) wiedergibt. Aus der Breite des Meridian-Weitwinkelreflexes dagegen bekommt man eine direkte Information über die Dicke des Kriställchens^[1]. Die Dicke der „amorphen“ Zwischenschicht beträgt bei den hier untersuchten Einkristallen aus linearem Polyäthylen (Lupolen 6011 H, BASF) nur wenige Å. Die Kristalle wurden aus 0.01-proz. Xylol-Lösung bei 85 °C isotherm hergestellt, bei der gleichen Temperatur filtriert und 24 Std. in Aceton gewaschen und schließlich drei Tage im Vakuum getrocknet.

Aus der Breite der Äquator-Weitwinkelreflexe gewinnt man die Dimension der Gitterbereiche senkrecht zur Kettenrichtung. Die sorgfältige Diskussion der h00- und hk0-Reflexe ergab, daß es sich höchstwahrscheinlich um Mosaikblöcke handelt, deren Korngrenzen von (310)-Netzebenen gebildet werden, wobei der Durchmesser in h00- und 0k0-Richtung etwa 340 bzw. 840 Å beträgt^[2]. Beim Tempern bei 125 °C nehmen beide Größen ebenso wie die Kristallitdicke etwa in gleichem Maße zu und erhöhen sich nach 10⁴ min jeweils um etwa 30 %. Es ist also erlaubt, von einer Art Gleichgewichtsform zu sprechen und die Wulffsche Gleichung anzuwenden. Aus der Oberflächenenergie der Stirnflächen (≈ 39 erg/cm²) findet man für die Oberflächenenergie innerhalb der lateralen Korngrenzen 68 ± 7 erg/cm³. Da nach Pechhold^[3] die intramolekulare Energie einer 2g1-Kinke etwa $38 \cdot 10^{-14}$ erg beträgt, ergibt sich, falls nur diese Kinken für die Störungen an der Korngrenze verantwortlich sind, eine zweidimensionale Kinkenkonzentration von $0.77 \cdot 10^{14}$ cm⁻².

Setzt man diese Größe in Beziehung zu den direkt der (310)-Netzebene benachbarten oder in ihr liegenden Kettenbausteinen (CH₂)₃, so kommt man zu einer Kinkenkonzentration von etwa 24 %. Dieses entspricht recht gut dem Bild, das Pechhold et al. auch für die Konzentration von „jogs“ in den Korngrenzen angeben. Anders sieht es mit der Kinkenkonzentration innerhalb der Mosaikblöckchen aus; man kann sie mit der Theorie des Parakristalls aus der Breite der Weitwinkelreflexe hk0, h00 berechnen. Der parakristalline g-Wert, der die relativen flüssigkeitsstatistischen Abstandsschwankungen der Netzebene kennzeichnet, ergibt sich röntgenographisch für die (110)- bzw. (200)-Netzebene zu 1.4 bzw. 1.8 %. Daraus ergibt sich in einer ersten Überschlagsrechnung eine Kinkenkonzentration von mindestens 0.14 %.

[*] Prof. Dr. R. Hosemann
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] W. Wilke, W. Vogel u. R. Hosemann, Kolloid-Z., Z. Polymere, im Druck.

[2] H. Čačković, R. Hosemann u. W. Wilke, Kolloid-Z., Z. Polymere 234, 1000 (1969).

[3] W. Pechhold u. S. Blasenbrey, Kolloid-Z., Z. Polymere 216, 235 (1967).