

Umsetzungen zwischen zwei Polymeren mit reaktionsfähigen Gruppen^{1, 2)}

Von Priv.-Doz. Dr. ROLF C. SCHULZ und Dr. IRMELA LÖFLUND³⁾

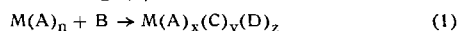
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Beim Mischen von Polymeren-Lösungen kann als Folge physikalisch-chemischer Wechselwirkungen eine Phasentrennung eintreten. Beispiele für die Salzbildung zwischen Polyanionen und Polykationen werden besprochen. Zwischen Polymeren mit reaktiven Gruppen können auch chemische Umsetzungen ablaufen, die zur Vernetzung über Hauptvalenzbindungen führen. Die Reaktionen von Polyacroleinen mit synthetischen oder natürlichen Polymeren werden geschildert. Sie ergeben unlösliche Fällungen oder Oberflächen-Pfropfungen. Überschüssige Aldehyd-Gruppen in den vernetzten Produkten können durch Farbreaktionen nachgewiesen werden. Die physikalischen Eigenschaften (Quellung und Schrumpfung) der erhaltenen „Verbund-Polymeren“ werden beschrieben.

I. Einleitung

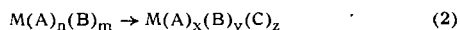
Seit den grundlegenden Untersuchungen von H. Staudinger über polymeranaloge Umsetzungen⁴⁾ wurden zahlreiche Reaktionen an natürlichen und synthetischen Polymeren studiert. Sie führten meist zu neuartigen makromolekularen Stoffen mit besonderen chemischen, physikalischen oder technisch wertvollen Eigenschaften.

Die meisten dieser Umsetzungen lassen sich — ohne Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse — durch die allgemeine Gleichung (1) beschreiben:



$M(A)_n$ soll ein Makromolekül mit n reaktionsfähigen Gruppen A bedeuten. A kann eine Hydroxyl-, Amino-, Ester-, Säurechlorid- oder Hydrazidgruppe, eine C—C-Doppelbindung, ein Halogen- oder aktives Wasserstoff-Atom oder dergleichen sein. Je nach der Struktur des Makromoleküls kann n Werte zwischen 1 und dem Polymerisationsgrad haben; im letzteren Fall enthält jeder Grundbaustein die reaktive Gruppe einmal. Bei Polymeren mit mehreren reaktiven Gruppen pro Grundbaustein ist n ein Vielfaches des Polymerisationsgrades. B sei eine niedermolekulare anorganische oder organische Verbindung, welche mit der Gruppe A unter Bildung der Gruppe C reagiert. Das polymere Reaktionsprodukt enthält im allgemeinen Makromoleküle, welche neben y Gruppen C noch x nicht umgesetzte Gruppen A und z Gruppen D enthalten, die durch Neben- oder Folgereaktionen entstanden sind. x , y und z hängen von den Reaktionsbedingungen ab und dürften für jedes Makromolekül des Produktes verschieden sein. Hieraus folgt eine chemische Uneinheitlichkeit des Reaktionsproduktes. Auf diese und andere Besonderheiten bei chemischen Umsetzungen mit Makromolekülen wurde mehrfach hingewiesen⁵⁾. Der Fall, daß $x = z = 0$ und $y = n$ ist, kann nur ausnahmsweise verwirklicht werden. Er stellt den Idealfall einer polymeranalogen Umsetzung dar⁴⁾.

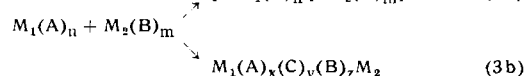
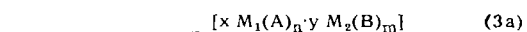
Ein anderer Typ von chemischen Umsetzungen liegt vor, wenn die Gruppen A und B demselben Makromolekül angehören:



Unter bestimmten Bedingungen verlaufen die Umsetzungen intramolekular, also ohne Vernetzung der Makromoleküle, und es entstehen ringförmige Gruppierungen (C) oder deren Folgeprodukte. Diese Reaktionen wurden insbesondere von G. Smets⁶⁾ und Mitarbeitern untersucht. Selbstverständlich sind auch Übergänge zwischen diesen als Extremfälle formulierten Reaktionen möglich.

Schließlich können die Gruppen A und B verschiedenen Makromolekülen (M_1 und M_2) angehören. Je nach ihrer chemischen Natur können dann Wechselwirkungen physi-

kalischer Art eintreten, die z. B. zur Phasentrennung, Bildung von Koazervaten oder Assoziaten führen. Diese Reaktionen sollen durch die Gleichung (3a) symbolisiert werden. Es sind aber auch Salzbildungen möglich oder Reaktionen, welche die beiden Makromoleküle über y Gruppierungen C durch Hauptvalenzen verbinden (Gleichung (3b)).



Vermutlich spielen sich solche Reaktionen zwischen zwei oder mehreren reaktionsfähigen makromolekularen Stoffen bei vielen biochemischen Prozessen ab. Als Beispiele könnten die Antigen-Antikörper-Reaktion, bestimmte Enzym-Reaktionen, Zellteilungsvorgänge oder die Bildung von Viruseiweiß angesehen werden.

Im folgenden sollen die Reaktionen 3a und 3b an Hand einiger Beispiele erläutert werden.

II. Phasentrennung beim Mischen von Polymeren-Lösungen

Mischungen von Polymeren spielen in der Technik eine große Rolle, weil man mit ihnen bestimmte anwendungstechnische Effekte erzielen kann. Es zeigt sich aber, daß nur wenige Polymere miteinander verträglich sind. Mischt man z. B. ein Polymeres M_1 und ein Polymeres M_2 , beide im gleichen Lösungsmittel gelöst, so können je nach Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur Viscositäts-Anomalien oder Entmischungen auftreten. Man spricht in solchen Fällen von „incompatiblen Systemen“.

Viscositäts-Effekte in Lösungen, die verschiedene Polymere enthalten, wurden beispielsweise von G. Langhammer und M. Richter⁷⁾ am System Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylalkohol-Wasser und von C. C. Bigelow und L. H. Cragg am System Polystyrol-Polymethylmethacrylat-m-Xylol⁸⁾ sowie an anderen Polymeren-Mischungen⁹⁾ studiert. Die Phasentrennung in Mischungen von Polymeren-Lösungen untersuchten A. Dobry und F. Boyer-Kawenoki¹⁰⁾ bei 14 Polymeren in 78 Kombinationen. In einigen Fällen wurde auch die Zusammensetzung der flüssigen Phasen bestimmt. R. J. Kern^{11–13)} beschreibt ähnliche Versuche an einer großen Zahl von synthetischen Homo- und Copolymeren. In bestimmten Systemen können sich auch mehr als zwei Phasen bilden¹¹⁾. L. J. Kalinina¹⁴⁾ untersuchte die Verträglichkeit von Butadien-Acryl-

⁷⁾ G. Langhammer u. M. Richter, Naturwissenschaften 43, 125 [1956].

⁸⁾ L. H. Cragg u. C. C. Bigelow, J. Polymer Sci. 24, 429 [1957].

⁹⁾ C. C. Bigelow u. L. H. Cragg, Canad. J. Chem. 36, 199 [1958].

¹⁰⁾ A. Dobry u. F. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci. 2, 90 [1947].

¹¹⁾ R. J. Kern u. R. J. Slcombe, J. Polymer Sci. 15, 183 [1955].

¹²⁾ G. Allen, G. Gee u. J. P. Nicholson, Polymer 1, 56 [1960].

¹³⁾ R. J. Kern, J. Polymer Sci. 21, 19 [1956].

¹⁴⁾ R. J. Kern, J. Polymer Sci. 33, 524 [1958].

¹⁵⁾ L. J. Kalinina u. Mitarbb., Kolloid-J. (russ.) 18, 691 [1956]; Chem. Zbl. 1959, 5504; s. auch A. G. Schwarz, Kolloid-J. (russ.) 18, 755 [1956]; Chem. Zbl. 1959, 5498.

¹⁾ 18. Mitt. über Polymere Acroleine; 17. Mitt. R. C. Schulz, R. Holländer u. W. Kern, Makromolekulare Chem., im Druck.

²⁾ Erweiterte Fassung der Kurzmittteilung IV A 8, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, Oktober 1959.

³⁾ Neue Anschrift: Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt.

⁴⁾ H. Staudinger: Organische Kolloidchemie, 3. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig 1950, S. 105; H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 84 [1934].

⁵⁾ W. Kern u. R. C. Schulz, Angew. Chem. 69, 153 [1957].

⁶⁾ E. Goethals u. G. Smets, J. Polymer Sci. 40, 227 [1959] und vorhergehende Mitteilungen.

nitril-Copolymeren und von Polybutadienen mit Nitrocellulose Lösungen. Auch beim Vermischen von Polyäthylenoxyd- mit Polyacrylsäure-Lösungen tritt eine Phasentrennung ein¹⁵⁾.

Beim Erwärmen oder bei Zugabe eines weiteren Lösungsmittels kann in den meisten Fällen die Phasentrennung aufgehoben werden. Es ist offensichtlich, daß in den genannten Beispielen keine chemischen Reaktionen zwischen den Polymeren eingetreten sind. Die Ursachen der Phasentrennung sind noch nicht völlig geklärt. Man kann annehmen, daß die Mischungsentropie, die Kohäsionsenergiedichte der Lösungsmittel und Wechselwirkungskräfte zwischen den polaren Gruppen der Makromoleküle eine Rolle spielen^{11, 11a)}.

III. Salzbildung zwischen Polyelektrolyten

Haben die reaktiven Gruppen eines Makromoleküls sauren oder basischen Charakter, so liegt ein Polyanion bzw. ein Polykation vor. Mischt man die wäßrigen Lösungen dieser Polyelektrolyte, so tritt eine Salzbildung ein, die sich meist in einer Ausfällung äußert. Durch p_H -Verschiebung können die Salze wieder zerlegt werden. Für derartige Reaktionen gibt es eine große Zahl von Beispielen.

Polyäthylenimin und Polyacrylsäure reagieren schon bei sehr geringen Konzentrationen unter Bildung eines Niederschlags¹⁶⁾. Ebenso kann Polygalakturonsäure mit Polyäthylenimin gefällt werden¹⁷⁾. Auch Proteine lassen sich aus wäßriger Lösung mit Polyacrylsäure-Lösungen quantitativ fällen¹⁸⁾. Nach Zerlegung der Salze können die Proteine ohne Denaturierung zurückgewonnen werden.

Thiele¹⁹⁾ beschreibt mehrere Ionenreaktionen zwischen Polyelektrolyten (z. B. Alginsäure, Carboxymethyl-polyglucosamin, Ovalbumin, Carraghensäure u. a.). Auch bei der Hydrolyse von Peptiden und Proteinen durch Polyvinylsulfosäure muß intermediär eine Salzbildung zwischen den Polymeren angenommen werden²⁰⁾.

Mit metachromatischen Farbstoffen als Indikatoren können Polysäuren mit Polybasen titriert werden²¹⁾. Kürzlich wurde auch die Fällung von Polyvinylpyrrolidon durch Polyacrylsäure beschrieben²²⁾.

Nach einem Vorschlag von Willstätter²³⁾ werden die durch „Restaffinitäten“ zwischen makromolekularen Stoffen gebildeten Verbindungen als „Symplexe“ bezeichnet. Sie unterscheiden sich z. B. in ihrer Löslichkeit, biologischen Wirksamkeit usw. von den Komponenten. Thiele²⁴⁾ teilt sie in Symplexe mit heteropolarer, homöopolarer und Nebenvalenz-Bindung ein. In diesem Sinne sind die oben genannten Fällungen als „salzartige Symplexe“ zu bezeichnen (Beispiele für andere Symplexe siehe²³⁾ und²⁴⁾).

IV. Chemische Reaktionen zwischen Polymeren

Chemische Umsetzungen zwischen zwei Polymeren, bei denen gemäß Gleichung (3b) die Makromoleküle durch Hauptvalenzbindungen verknüpft werden, wurden bisher nur wenig untersucht. Es entstehen hierbei dreidimensional vernetzte und deshalb völlig unlösliche Produkte, deren Reinigung, Analyse und Strukturaufklärung sehr schwierig ist. Trotzdem konnte an einigen Beispielen gezeigt werden, daß derartige Reaktionen möglich sind.

¹⁵⁾ K. L. Smith, A. E. Winslow u. D. E. Peterson, Vortrag vor der Division of Polymer Chemistry of the American Chemical Society, Chicago, September 1958.

¹⁶⁾ W. Kern u. E. Brenneisen, J. prakt. Chem. 159, 213 [1941].

¹⁷⁾ H. Deuel, J. Solms u. A. Denzler, Helv. chim. Acta 36, 1671 [1953]; hier weitere Literatur.

¹⁸⁾ Th. Wieland, H. Goldmann u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 10, 136 [1953].

¹⁹⁾ H. Thiele u. L. Langmaack, Z. physik. Chem. 206, 394 [1957].

²⁰⁾ W. Kern u. B. Scherhag, Makromolekulare Chem. 28, 209 [1958].

²¹⁾ H. Terayama, J. Polymer Sci. 8, 243 [1952]; J. chem. Soc. Japan 78, 1261 [1957]; Chem. Zbl. 1958, 12991.

²²⁾ M. J. Néel u. B. Sebillé, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 250, 1052, 1270 [1960].

²³⁾ R. Willstätter u. M. Rohdewald, Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 225, 109 [1934].

²⁴⁾ H. Thiele u. L. Langmaack, Z. physik. Chem. 206, 405 [1957].

Grubhofer²⁵⁾ und Schleith²⁶⁾ diazotierten Polyaminostyrol und setzten es mit Proteinen und Enzymen um. Es gelang so, Eiweißkörper über Azogruppen an die Oberfläche des Polyaminostyrols zu binden, ohne daß die spezifische Aktivität der Enzyme zerstört wurde. Bei der Kupplung mit Serumalbumin wurden beispielsweise 13 mg Protein pro 1 g Polymeres gebunden. Durch Phosgenierung von Polyaminostyrol erhält man ein Polysocyanatostyrol²⁶⁾. Dieses kann mit Proteinen umgesetzt werden, wobei die enzymatische Aktivität und die serologische Spezifität erhalten bleiben²⁷⁾. Nach Untersuchungen von Manecke²⁸⁾ wird aber nur ein kleiner Teil der Isocyanatgruppen bei dieser Reaktion ausgenutzt; es konnten maximal 25 mg Kaninchenserum-Eiweiß pro 1 g Polymeres gebunden werden.

Manecke²⁸⁾ beschreibt einige synthetische Polymere, die durch Einführung von Fluor- oder Dinitrofluorbenzol-Gruppierungen befähigt sind mit Proteinen zu reagieren. Ein Polymeres, das Methacrylsäure-2,4-dinitro-5-fluoranilid-Gruppen enthält, konnte 250 mg Serumweiß pro 1 g Polymeres binden.

Durch Estergruppen vernetzte Makromoleküle wurden von W. Kuhn und B. Hargitay²⁹⁾ durch thermische Behandlung von Polyvinylalkohol mit einem Acrylsäure-Vinylalkohol-Copolymeren erhalten. An diesem reversibel quellbaren Polymeren läßt sich die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie studieren^{29, 30)}. Auch die von H. Ringsdorf und G. Greber³¹⁾ beschriebene reversible Vernetzungs-Reaktion über Azomethingruppen zwischen Polymeren mit Aldehydgruppen und Polymeren mit Aminogruppen ist ein Beispiel für die Gleichung (3b).

V. Umsetzungen von Polyacroleinen mit reaktionsfähigen Polymeren

Voraussetzung für die Reaktionen nach Gleichung (3b) ist, daß mindestens das eine Polymeres sehr reaktionsfähige Gruppen enthält, so daß die Umsetzungen unter milden Bedingungen möglich sind. Sehr vorteilhaft ist es, wenn die Gruppen zu verschiedenartigen Umsetzungen befähigt sind. Im Polyacrolein³²⁾ ist ein synthetisches Polymeres zugänglich geworden, das diesen Anforderungen in besonderem Maße entspricht. Reaktionen des Polyacroleins, die gemäß Gleichung (1) ($A = -CHO$) mit niedermolekularen Reagentien verlaufen, wurden schon beschrieben³³⁾. Es lag daher nahe, diese polymeren Aldehyde auch für Reaktionen mit anderen Polymeren gemäß Gleichung (3b) einzusetzen.

Polyacroleine, die durch Redox-Polymerisation aus monomerem Acrolein gewonnen werden und mindestens 70 Mol-% Aldehydgruppen enthalten³⁴⁾, sind in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie erschienen daher zur Umsetzung mit anderen Polymeren, die unter Umständen ebenfalls unlöslich sind, nicht geeignet. Es zeigte sich aber, daß sie mit Natriumbisulfit oder schwefliger Säure wasserlösliche Additionsverbindungen bilden. Deren Lösungen können auf ein beliebiges p_H unter 8 eingestellt werden und sind bis zu 50 °C beständig³⁵⁾. Sie zeigen eine Reihe typischer Aldehyd-Reaktionen und bilden das geeignete Ausgangsmaterial für Umsetzungen mit anderen Polymeren. Wir wählten als Reaktionspartner syn-

²⁵⁾ N. Grubhofer u. L. Schleith, Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 297, 108 [1954].

²⁶⁾ H. Brandenberger, J. Polymer Sci. 20, 215 [1956].

²⁷⁾ H. Brandenberger, Helv. chim. Acta 40, 61 [1957].

²⁸⁾ G. Manecke u. S. Singer, Kurzmitteilung IV A 7, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, Oktober 1959.

²⁹⁾ W. Kuhn u. B. Hargitay, Experientia 7, 1 [1951]; W. Kuhn u. H. Majer, Z. physik. Chem. N.F. 3, 332 [1953].

³⁰⁾ W. Kuhn, Makromolekulare Chem. 35, 200 [1960] und frühere Veröffentlichungen.

³¹⁾ H. Ringsdorf u. G. Greber, Makromolekulare Chem. 25, 237 [1958].

³²⁾ R. C. Schulz, Kunststoff-Plastics 6, Heft 1, S. 32 [1959].

³³⁾ R. C. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 78/19, 4 [1956]; R. C. Schulz, Kunststoffe 47, 303 [1957]; R. C. Schulz, I. Löflund u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 28, 58 [1958]; R. C. Schulz, E. Müller u. W. Kern, Naturwissenschaften 45, 440 [1958].

³⁴⁾ R. C. Schulz, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 24, 141 [1957]; H. Cherdron, R. C. Schulz u. W. Kern, ebenda 32, 197 [1959].

³⁵⁾ R. C. Schulz, I. Löflund u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 32, 209 [1959].

thetische oder natürliche makromolekulare Stoffe, die OH-, SH-, NH₂- oder NH₂-NH-Gruppen enthalten.

Die Reaktionen können in verschiedener Weise ausgeführt werden: entweder ist der polymere Reaktionspartner wie die Polyacrolein-Schwefligsäure-Additionsverbindung in Wasser gelöst oder er liegt als Gallerte vor oder die Reaktion findet an der Oberfläche eines pulverförmigen oder geformten Polymeren statt. Alle Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur in schwach saurem Medium ausgeführt.

Mischt man z. B. eine wäßrige Lösung von Polyacrylsäurehydrazid³⁶⁾ mit einer Lösung von Polyacrolein in schwefliger Säure, so fällt sofort ein Niederschlag aus. Die gleiche Reaktion tritt mit Polyvinylaminhydrochlorid³⁷⁾ ein.

Setzt man einer Polyvinylalkohol-Lösung wenige Prozent einer Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung zu und gießt daraus einen Film, so ist dieser im Gegensatz zu einem reinen Polyvinylalkohol-Film in kaltem und auch in heißem Wasser unlöslich.

Versetzt man eine 1-proz. wäßrige Gelatine-Lösung mit wenigen Tropfen einer 5-proz. Polyacrolein-Lösung, so fällt sofort eine dicke weiße, auch in der Hitze unlösliche Niederschlag aus. Man kann diese Reaktion auch in anderer Weise ausführen. Man übergießt eine Gelatine-Gallerte mit einer Polyacrolein-Lösung. Auf der Oberfläche der Gallerte bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine dünne weiße Haut. Bringt man die Probe anschließend in reines Wasser, so kann die eingeschlossene Gelatine zwar quellen, sich aber nicht lösen, solange die Oberflächenschicht unverletzt ist.

Will man empfindliche Polymere, z. B. bestimmte Eiweißstoffe, umsetzen, so kann die zur Auflösung des Polyacroleins meist im Überschuß verwendete schweflige Säure stören. Man kann sie aber durch Dialyse, Elektrodialyse oder mit Ionenaustauschern entfernen. Am zweckmäßigsten ist es, sie durch Oxydation mit Luft-sauerstoff in Schwefelsäure zu überführen und diese durch Ionenaustauscher abzutrennen³⁸⁾. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßnahmen bleibt das Polyacrolein bei dieser Behandlung in hydratisierter Form gelöst, ohne die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppen einzubüßen. Man erhält so schwefligsäure-freie Polyacrolein-Lösungen, die mit Albumin, Katalase, Insulin usw. umgesetzt wurden.

Die genannten Reaktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Umsetzungen mit	Bemerkungen
Polyacrylsäurehydrazid (gel. i. Wasser) ..	farbl. Fällg.
Polyäthylenimin (gel. i. Wasser)	farbl. Fällg.
Polyvinylalkohol (gel. i. Wasser)	farbl. Gallerte*)
Polyvinylamin-hydrochlorid (gel. i. Wasser)	farbl. Fällg.
Polykieselsäure (susp. i. Wasser)	äußerl. keine Veränderung festzustellen*)
Cellulose, mercerisiert (susp. i. Wasser) ..	
Kollagenfolie (gequ. i. Wasser)	
Catgut (gequ. i. Wasser)	
Gelatine (Gallerte)	Oberfl. d. Gallerte*)
(gel. i. Wasser)	trübt sich
Casein (gel. i. n/10 NaOH)	farbl., schleimige Fällg.
Serumalbumin (aus Blutkonserve)	farbl. Gallerte
Katalase (gel. i. Wasser)	farbl. Fällg.
Insulin (gel. i. n/10 NaOH)	graue Fällg.
Agar-Agar (Gallerte)	Umsetzg. fragl.
Na-Alginat (gel. i. Wasser)	keine Umsetzg.**)
	keine Umsetzg.

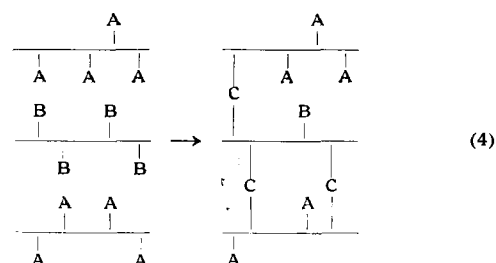
*) s. Abb. 1. **) s. Abb. 2.

Tabelle 1. Reaktionen von Polyacroleinen mit synthetischen und natürlichen Polymeren. Polyacrolein wurde in schwefligsaurer oder SO₂-freier wäßriger Lösung angewandt. Reaktionstemperatur: 20 °C

Es erhebt sich die Frage, ob die geschilderten Fällungen tatsächlich die Folge einer chemischen Umsetzung zwischen Polyacrolein und dem anderen Polymeren sind. Wie im Abschnitt II und III erläutert wurde, könnten auch andere Effekte eine Entmischung oder Fällung bewirken.

Incompatible Systeme führen zur Abscheidung einer flüssigen Phase, die durch Temperaturerhöhung oder Zusatz eines anderen Lösungsmittels wieder gelöst werden kann. Bei Umsetzungen mit Polyacrolein-Lösungen ent-

stehen aber immer Fällungen, die so nicht wieder in Lösung gebracht werden können. Sie sind in allen untersuchten Lösungsmitteln, auch im frischen Zustand, unlöslich, zum Teil nicht einmal quellbar. Auch Adsorptions- oder Mitreiß-Effekte scheiden aus, weil es mit keiner Methode gelang, die Fällungen in ihre Komponenten zu zerlegen. Salzartige Symplexe müßten bei p_H-Verschiebungen in Lösung gehen. Auch das wurde in keinem Fall beobachtet. Demnach kann man annehmen, daß die durch Polyacrolein-Lösungen bewirkten Fällungen auf einer chemischen Umsetzung mit dem polymeren Reaktionspartner beruhen und zu einer dreidimensionalen Vernetzung führen. Die Reaktionen können durch das Gleichung (3b) entsprechende Schema (4) veranschaulicht werden:



A sollen die Aldehydgruppen bedeuten, C die Vernetzungsgruppen (also z. B. Acetal-, Mercaptal-, Azomethin-, Hydrazon-Gruppen usw.). Diese Formulierung erklärt die Unlöslichkeit. Sie bringt aber auch zum Ausdruck, daß ein großer Teil der reaktiven Gruppen nicht reagiert hat. Die nicht umgesetzten Aldehydgruppen lassen sich, obwohl die Fällungen unlöslich sind, leicht nachweisen. Sie reagieren z. B. mit fuchsin-schwefliger Säure unter Blaufärbung. Legt man eine aus Polyvinylalkohol-Polyacrolein-Lösung erhaltene Folie oder mit Polyacrolein-Lösung behandelte Gelatine in fuchsin-schweflige Säure, so färben sie sich innerhalb weniger Stunden tiefblau. Die nicht behandelten Polymeren bleiben farblos oder färben sich durch Adsorption des Fuchsin schwach rosa. Man kann die freien Aldehydgruppen der polymeren Umsetzungsprodukte z. B. auch in Hydroxamsäure-Gruppen überführen und diese durch Komplex-Bildung mit Eisen(III)-Salzen nachweisen.

Mit Hilfe der Farbreaktionen kann auch gezeigt werden, daß eine Umsetzung zwischen Polyacrolein-Lösungen und ungelösten Polymeren eintritt. Mercerisierte Cellulose, die mit Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung behandelt und anschließend mit Wasser ausgekocht wurde, ist von einer unbehandelten Probe äußerlich nicht zu unterscheiden. Sie färbt sich aber im Gegensatz zur unbehandelten Probe mit fuchsin-schwefliger Säure tiefblau und bei der Reaktion nach *Angeli-Rimini* rotbraun. Entsprechend läßt sich die Reaktion des Polyacroleins mit Polykieselsäure (Silicagel oder Aerosil), mit Catgut, Sehnenkollagen³⁸⁾ oder Hautpulver nachweisen. In Abb. 1 sind diese Farb-Reaktionen dargestellt.

Polyacrolein-Lösungen können als Linear-Kolloide nicht durch Cellophan-Membranen diffundieren³²⁾. Es interessiert aber die Frage, ob und wie weit sie in Gele eindiffundieren können. Zu diesem Zweck wurden cylindrische Proben einer Agar-Agar-Gallerte und einer Gelatine-Gallerte in Polyacrolein-Lösung und anschließend in fuchsin-schweflige Säure gelegt. Querschnitte durch diese Gallerten sind in Abb. 2 gezeigt. Mit Agar-Agar tritt keine Reaktion ein (Tab. 1); das Polyacrolein diffundiert ungehindert ein.

³⁶⁾ W. Kern, Th. Hücke, R. Holländer u. R. Schneider, Makromolekulare Chem. 22, 31 [1957].

³⁷⁾ Polyvinylamin-hydrochlorid wurde uns freundlicherweise von Dr. R. Hart-Mortsel zur Verfügung gestellt.

³⁸⁾ Rindersehnenkollagen der Firma C. Freudenberg, Weinheim a. d. Bergstraße.

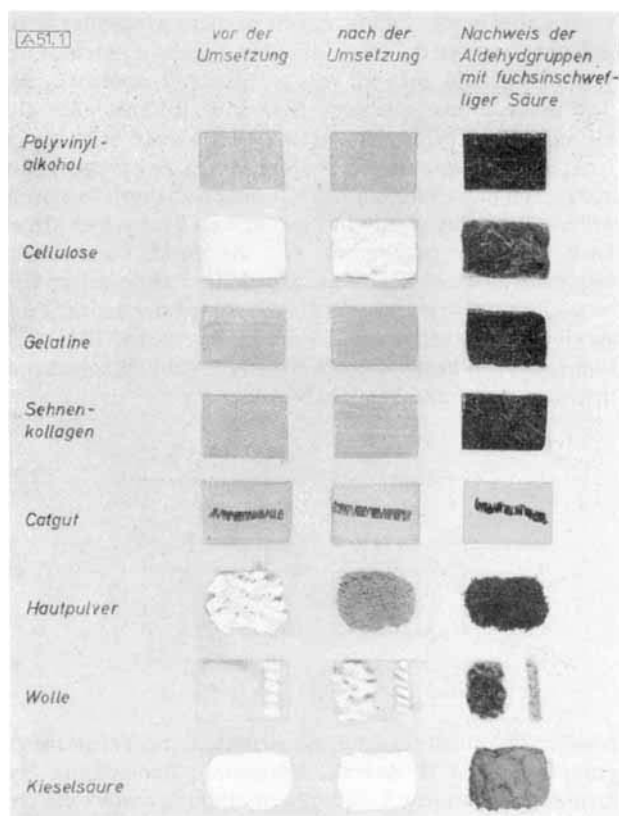


Abb. 1. Umsetzung natürlicher und synthetischer Polymerer mit Polyacrolein-Lösungen

Gelatine und Polyacrolein reagieren an der Phasengrenze; die gebildete Membran ist undurchlässig für die Polyacrolein-Lösung und hemmt die Diffusion. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Querschnitten durch Catgut-Fäden³⁹⁾, die mit Polyacrolein-Lösungen behandelt wurden (Abb. 3), und Entsprechendes dürfte für Hautpulver, Wolle und Kollagenfolie gelten. Das Polyacrolein wird in diesen Fällen gewissermaßen oberflächlich „aufgepfropft“. Die Oberfläche erhält durch die nicht umgesetzten Aldehydgruppen die gleiche Reaktionsfähigkeit wie das Polyacrolein. Selbstverständlich werden dadurch auch die physikalischen Eigenschaften der Oberflächen verändert.

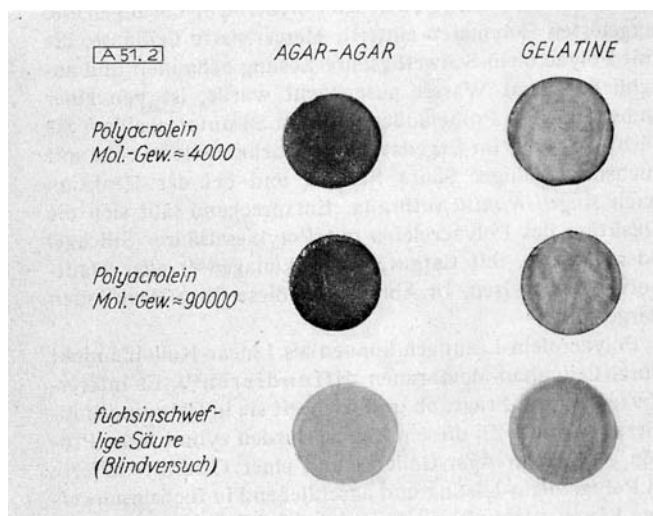


Abb. 2. Einwirkung von Polyacrolein-Lösungen auf Agar-Agar- und Gelatine-Gallerten. Temperatur: 20°C, Zeit: 6 h, Reagens: fuchsin-schwefelige Säure

³⁹⁾ Es wurden Catgut-Fäden Nr. 2 und Nr. 8 der Firma Dr. Vömel verwendet.

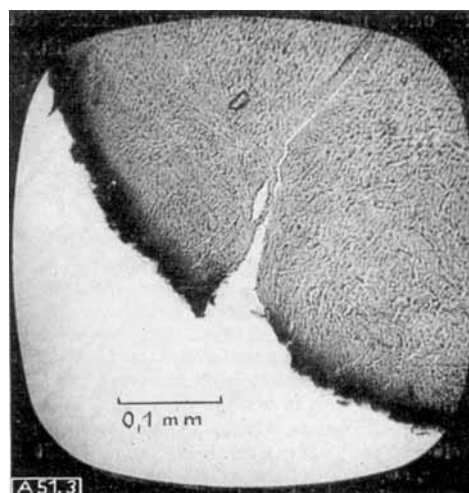


Abb. 3. Querschnitt durch einen mit Polyacrolein-Lösung behandelten Catgut-Faden. Die dunkle Zone gibt die durch fuchsin-schwefelige Säure sichtbar gemachte Eindringtiefe an.

Eine andere Art von Oberflächen-Pfropfpolymerisaten erhält man durch strahlenchemische Reaktionen⁴⁰⁾, z. B. durch γ -Bestrahlung von in Acrolein gequollenen Polymethacrylester-Folien.

Bei den Umsetzungen mit löslichen Partnern konnte aus der Unlöslichkeit der Produkte auf die eingetretene Vernetzung geschlossen werden. Diese Folgerung ist bei unlöslichen Reaktionspartnern nicht mehr möglich. Um auszuschließen, daß es sich um adsorptive Bindung des Polyacroleins handelt, mußte nach anderen Eigenschaftsänderungen gesucht werden.

Die Einwirkung von Polyacrolein auf Eiweißstoffe kann in gewissem Sinne mit der Formaldehyd-Gerbung⁴¹⁾ ver-

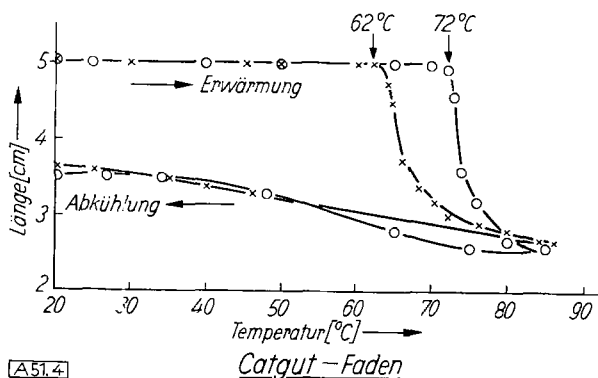
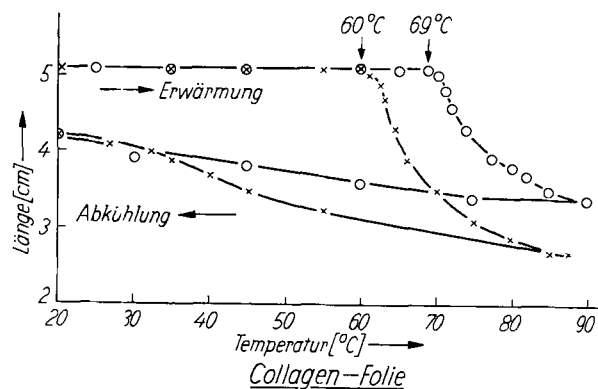


Abb. 4. Schrunpfung und Dehnung einer Collagen-Folie und eines Catgut-Fadens in Wasser (x—x: unbehandelt; o—o: 6 Stunden mit Polyacrolein-Lösung behandelt)

⁴⁰⁾ A. Henglein, W. Schnabel u. R. C. Schulz, Makromolekulare Chem. 31, 181 [1959].

⁴¹⁾ W. Grassmann u. J. Trupke, in W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Springer-Verlag, Wien 1944, Bd. I, Teil I, S. 386.

glichen werden. Hautpulver, wie es zur Gerbwert-Bestimmung⁴²⁾ verwendet wird, wurde mit Polyacrolein-Lösungen bekannten Trockengehaltes behandelt. Aus der Abnahme des Trockengehaltes ergab sich, daß 100 g Hautpulver etwa 35 g Polyacrolein aufnehmen. Das behandelte Hautpulver ist braun. Bei 3-stündigem Kochen mit Wasser gehen nur 2% in Lösung, während sich das unbehandelte Hautpulver zu etwa 47% löst.

Charakteristisch für eine Gerbung ist die Heraufsetzung der Verleimungstemperatur. Durch Chromsalze kann sie auf über 100°C gesteigert werden. Formaldehyd-gegerbte Kollagenfasern verleimen unterhalb 100°C; die geschrumpften Fasern strecken sich aber wieder beim Abkühlen⁴³⁾ (Ewaldsche Reaktion⁴⁴⁾). Diese Erscheinungen wurden auch an den mit Polyacrolein-Lösungen behandelten Kollagen-Folien und Catgut-Fäden beobachtet (Abb. 4). Die Schrumpfungstemperatur steigt von 60 auf 69°C bzw. von 62 auf 72°C. Bei der langsamen Abkühlung tritt Streckung auf 70–80% der ursprünglichen Länge ein.

Wir sehen in diesem Verhalten einen Beweis dafür, daß die Umsetzung mit Polyacrolein zu einer chemischen Ver-

netzung des Kollagens geführt hat. Bemerkenswert ist, daß dieser Effekt auftritt, obwohl nur eine etwa 25 µ dicke Oberflächenschicht reagiert hat (s. Abb. 3).

Vernetzte Polymere, die nach Schema (4) entstehen, können als „Verbund-Polymere“ bezeichnet werden, da sie als chemische Verbindung zwischen zwei Polymeren anzusehen sind.

A. Henglein⁴⁵⁾ beschreibt die Vernetzung von zwei Polymeren mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen. Er verknüpfte in wäßriger Lösung Polyacrylamid mit Polyvinylpyrrolidon. Die chemische Natur der Vernetzungsstellen ist nicht bekannt, das Formelbild entspricht aber dem Schema (4). Er schlägt für die Vernetzung zwischen zwei ungleichartigen Makromolekülen die Bezeichnung „Co-Vernetzung“ vor.

Prof. Dr. W. Kern möchten wir für großzügige Unterstützung und wertvolle Anregungen unseren herzlichsten Dank aussprechen. Unser Dank gilt ebenso Prof. Dr. A. Küntzel, Darmstadt, für Diskussionen über Gerbwirkungen und die Überlassung von Versuchsmaterial. Fräulein Tschacher und Fräulein Ambach danken wir für die geschickte Ausführung der Photoarbeiten. — Der Firma Degussa, Frankfurt/Main, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung durch Sachbeihilfen.

Eingegangen am 11. April 1960 [A 51]

⁴²⁾ A. Küntzel: Gerbereichemisches Taschenbuch. 5. Aufl., Verlag Steinkopff, Dresden 1943, S. 170.

⁴³⁾ A. Küntzel, in W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Springer-Verlag, Wien 1944, Bd. 1, Teil 1, S. 610; s. auch ⁴²⁾, S. 190.

⁴⁴⁾ A. Ewald, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 105, 135 [1919].

⁴⁵⁾ A. Henglein, Makromolekulare Chem. 32, 226 [1959].

Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis sehr kleiner Mengen anorganischer Gase mit einem Ionisationsdetektor

Von Dr. R. LESSER*)

Vakuummetallurgisches Laboratorium der W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Zum Nachweis gaschromatographisch getrennter Gase dient u. a. der Ionisationsdetektor. Bei Verwendung von Argon als Trägergas läßt sich beim Nachweis organischer Moleküle eine sehr hohe Empfindlichkeit erreichen. Wegen der relativ hohen Ionisationsenergien anorganischer Gase, wie H₂, O₂, N₂, CO, war es bisher nicht möglich, diese mit der gleichen Empfindlichkeit nachzuweisen. Führt man jedoch dem Detektor zusätzlich sehr kleine, zeitlich konstante Mengen gasförmiger organischer Verbindungen zu, so lassen sich auch anorganische Gase bis zu Mengen von etwa 10⁻⁵ ml noch einwandfrei bestimmen.

Um anorganische Gase in Mengen von wenigen µl zu analysieren, sind gaschromatographische Verfahren besonders geeignet.

Der in der Gaschromatographie am häufigsten verwendete Detektor nutzt die Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen zwischen dem Trägergas und den chromatographisch getrennten Gasen aus. Da die Wärmeleitfähigkeiten anorganischer Gase sehr unterschiedlich sind, weist ein solcher Detektor bei Verwendung von Argon als Trägergas z. B. gegenüber Wasserstoff eine hohe Nachweisempfindlichkeit auf, gegenüber Kohlenmonoxyd jedoch nicht. Es ist mit einem solchen Detektor nicht möglich, sehr kleine Mengen von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in einer Analyse mit etwa der gleichen Genauigkeit zu bestimmen.

Neuerdings hat der sog. β-Strahlen-Ionisationsdetektor Bedeutung erlangt. In diesem wird das Trägergas durch eine radioaktive Quelle ionisiert und der zwischen zwei Elektroden fließende Ionisationsstrom nach Verstärkung auf einem Schreiber registriert. Tritt neben dem Trägergas ein Fremdgas in die Kammer, so ändert sich der Ionisa-

tionsstrom entsprechend der Konzentration des Fremd-gases, wenn dieses einen anderen Ionisationsquerschnitt aufweist als das Trägergas. Nach diesem Verfahren können anorganische und organische Gase bestimmt werden, jedoch ist die Nachweisempfindlichkeit nicht sehr hoch, da die Ionisationsquerschnittsänderungen nicht besonders groß sind.

J. E. Lovelock¹⁾ fand, daß bei Verwendung eines Ionisationsdetektors und von Argon als Trägergas organische Gase mit bedeutend höherer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können als bei Verwendung anderer Trägergase. Das erklärt sich folgendermaßen: Bei einer Spannung von 1000 bis 2000 V, die unter den gegebenen Umständen über der Sättigungsspannung von Argon liegt, wird durch die β-Strahlen des Radium-D-Präparates ein kleiner Teil des Argons ionisiert, ein größerer Teil jedoch nur angeregt. Die ionisierten Argon-Atome ergeben einen Ionisationsstrom, der wieder registriert wird. Tritt nun neben dem Argon eine gasförmige organische Substanz in den Detektor ein,

*) Nach einem Vortrag auf der 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Bonn, 26. Mai 1960.

¹⁾ J. E. Lovelock, J. Chromatography 1, 35 [1958].