

Wachstumsvorgänge durch Reaktionen in quellfähigen zellulären Matrizen

Von Kuno Wagner und M. Dahm^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Matrix-Reaktionen in quellfähigen zellulären Matrizen werden die entstehenden Feststoffe räumlich orientiert und unter starken dreidimensionalen Wachstumsvorgängen zellförmig angeordnet. Eine besonders gute Matrix-Wirkung besitzen offenzellige, flexible, elastische Polyurethane. Das Prinzip ist von allgemeiner Gültigkeit und mit verschiedenen Matrizen und Reaktionsarten realisierbar. Chemische Konstitution der Matrix, Segmentaufbau, Vernetzungsgrad, Solvations- und Hydratationsverhalten bestimmen weitgehend die stets symmetrisch erfolgenden Dimensionsänderungen. Mit hoher Geschwindigkeit ablaufende Einkomponentenreaktionen ergeben sigmoide Wachstumskurven und bieten Parallelen zu Wachstumskurven cellulosehaltiger Pflanzenzellwände.

1. Einleitung

Die Entwicklung zellulärer Kunststoffe hat frühzeitig dazu geführt, zellförmige Substrate chemischen und physikalischen Nachbehandlungen zu unterziehen. Da sich fast jeder hochpolymere Stoff mit speziellen Techniken in zelluläre Gebilde überführen läßt, ist die Zahl der Patentschriften und der neuen Patentanmeldungen zur nachträglichen Modifizierung von Schaumstoffen mit Imprägnierungsmitteln, Füllstoffen^[1], Polymeren usw. sehr groß. Ein Beispiel ist die Erhaltung des Hohlraumvolumens unter Verfestigung der Zellstege durch Nachbehandlung und zusätzliche Vernetzung der Schaumstoffe mit Polyisocyanat-Lösungen^[2].

Ein- und Mehrkomponentenreaktionen an zellulären Substraten, die in ihrem Ablauf an pflanzliche Wachstumsvorgänge in der Phase der Nicht-Zellteilung beim Streckungswachstum erinnern, sind der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Wir fanden, daß besonders nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren^[3] hergestellte zelluläre Substrate (Schaumstoffe)^[4] hervorragende Matrizen sind, mit denen sich überraschend leicht zellförmige Stoffanordnungen unter Erzeugung neuer, strukturierter Räume herstellen lassen. Die im Rahmen dieser Untersuchungen beobachteten Wachstumspänomene und Dimensionsänderungen wurden bei der ionisch katalysierten Polymerisation des Formaldehyds gefunden^[5] und regten dazu an, den Grundlagen dieser Erscheinungen nachzugehen. Dabei wurde ein allgemein gültiges Prinzip der zellförmigen Stoffanordnung erkannt, das auf beliebige organische zelluläre Substrate übertragbar und mit beliebigen Reaktionsarten der organischen oder anorganischen Chemie realisierbar ist. Zellwachstum und Zellerweiterungen sind die wichtigsten Kennzeichen der hier behandelten Reaktio-

[*] Dr. K. Wagner
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
Dr. M. Dahm
Anwendungstechnische Abteilung der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

nen. Die Grundlagen des Verfahrens – unter anwendungstechnischen Aspekten – haben wir in der Patentliteratur^[5, 6] beschrieben.

Abbildung 1 zeigt eine Stereoscan-Aufnahme einer offenzelligen, elastischen Polyurethan-Matrix und soll einleitend einen Hinweis auf den Ort der hier behandelten Vorgänge geben, die darin bestehen, daß in den Zellstegen organische

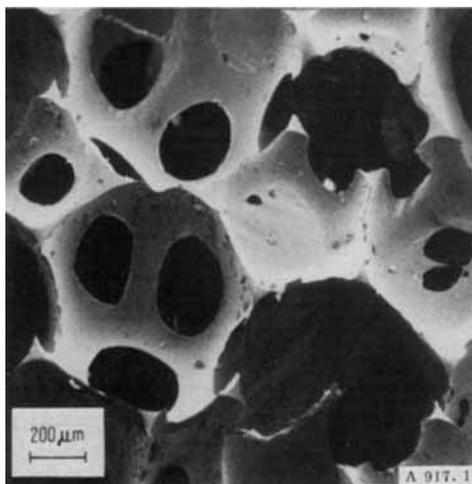


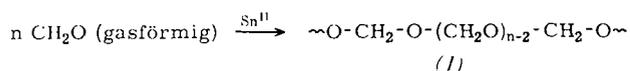
Abb. 1. Querschnitt durch Zellstege und zelluläre Räume einer Polyurethan-Matrix. Stereoscan-Aufnahme.

oder anorganische Stoffe synthetisiert werden, wobei die Zellstege stark gedehnt und diese Dehnungen (oft unter mehrfacher Faltung der Zellstege) durch die entstehenden Feststoffe irreversibel fixiert werden. Erst danach wird die Oberfläche der Zellstege in zunehmendem Maße zum Reaktionsort. Von diesem Zeitpunkt an kann, falls gewünscht, die Offenzelligkeit des Substrats bis zum völligen Zellenverschluß vermindert werden.

2. Formaldehyd-Polymerisation in zellulären Polyurethanen

Zur Einführung sei über das Experiment berichtet, das auf die Möglichkeit aufmerksam machte, homogene zellförmige Stoffanordnungen in einer offenzelligen, elastischen Polyurethan-Matrix herzustellen.

Bei der Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd auf ganz oder teilweise offenzellige Polyurethan-Substrate in Gegenwart katalytischer Mengen des Zinn(II)-Salzes der 2-Äthylcapronsäure bildet sich Polyoxymethylen (1).



Der polymerisierende Formaldehyd paßt sich der vorgegebenen Zellstruktur an und dehnt die Zellen dreidimensional stark aus. Die irreversibel fixierte Volumenausdehnung beträgt im Extremfall etwa 324% des Ausgangsvolumens; das Material bleibt dabei völlig offenzellig. Die entstandenen Polyoxymethylen sind zu etwa 60% durch Kettenabbruchreaktionen mit NH-Gruppen der Matrix halb-

seitig stabilisiert, halbseitig tragen sie jedoch noch Halb-acetalgruppierungen, d. h. thermisch weniger stabile Gruppen. An allen Punkten des neu entstandenen, nunmehr zu ca. 93 Gew.-% aus Polyoxymethylen bestehenden Schaumstoffs ist der Stickstoffgehalt der gleiche. Erst nach Überschreitung der räumlich geordneten Polyoxymethylen-Menge von 93 Gew.-% setzt Zellfüllung ein, und der Wachstumsvorgang kommt zum Stillstand.

Durch Stereoscan-Aufnahmen werden im Verlauf der zellförmigen Polyoxymethylen-Anordnung die in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Phänomene im mikroskopischen

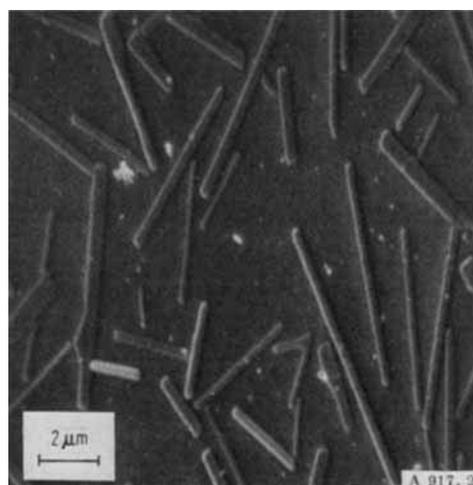


Abb. 2. Bildung von Polyoxymethylen-Kristalliten an der Oberfläche eines Zellsteiges bei langsamem Wachstum der Matrix. 3,5 Gew.-% Polyoxymethylen. Stereoscan-Aufnahme.

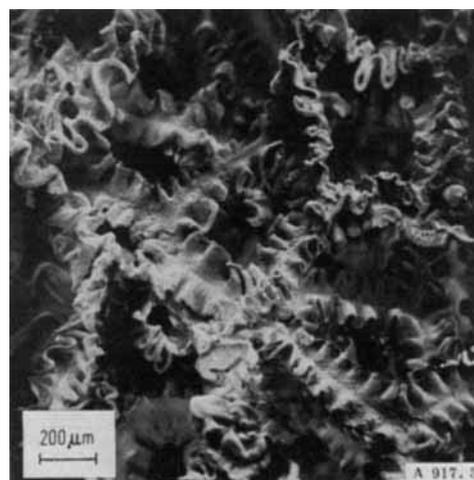


Abb. 3. Mehrfache Faltungen von Zellstegen bei starkem Wachstum. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 65 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme.

und submikroskopischen Bereich erkennbar. In der Periode des schnellen, makroskopisch leicht meßbaren Wachstums der Matrix (siehe Abschnitt 7) sind die Vorgänge an den Zellstegen besonders gut zu verfolgen (Abb. 4 und 5). In der Periode des langsam abklingenden Wachstums der Matrix lassen sich die Zellstrukturen vor Beginn einsetzen der Zellfüllung erkennen (Abb. 6). Interessant ist auch die zu diesem Zeitpunkt beobachtete Unterteilung primärer

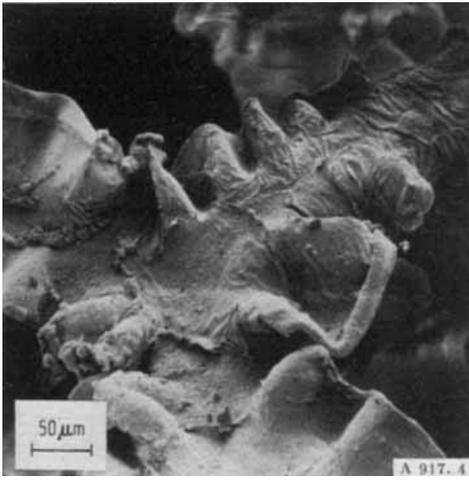


Abb. 4. Faltungen an Kreuzungspunkten von Zellstegen bei raschem Wachstum. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 65 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme.

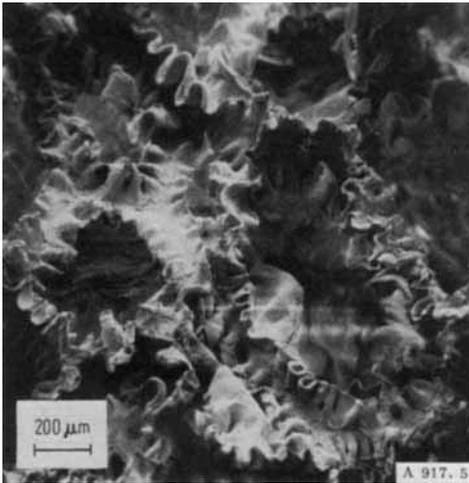


Abb. 5. Symmetrische Faltstrukturen bei starkem Wachstum der Matrix-Zellstege. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 65 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme.

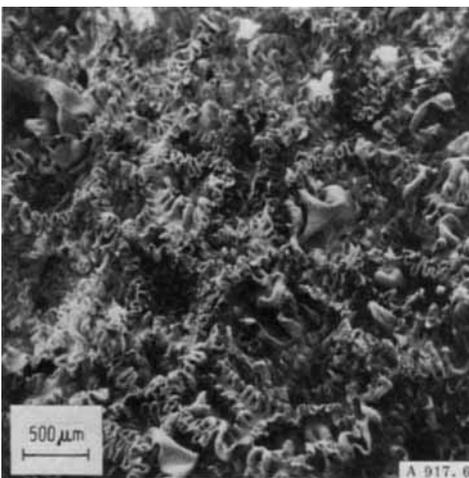


Abb. 6. Faltungen von Zellstegen vor Beginn der langsamen Wachstumsperiode. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 88 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme kurz vor Beginn einsetzender Zellfüllung.

zellulärer Räume durch Faltungsvorgänge (Abb. 7). Die Abbildungen 8 und 9 veranschaulichen die Dehnungs- und Faltvorgänge an einem kleinen Teilabschnitt eines Zellstege. In beiden Abbildungen tritt die gegen Ende der Wachstumsperiode einsetzende Aufwulstung der Randzonen der Zellstege deutlich in Erscheinung. Chemisch

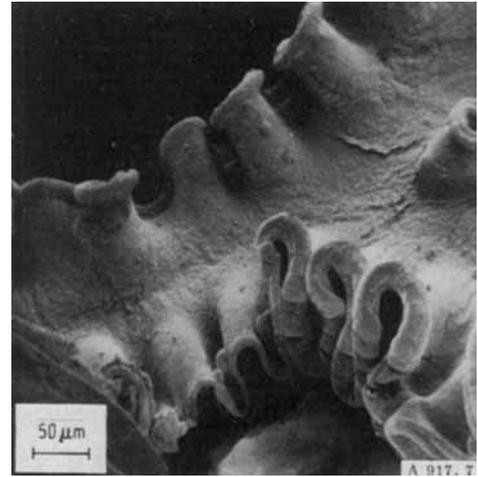


Abb. 7. Faltungen im Teilabschnitt eines Zellstege und Unterteilung primärer zellulärer Räume. Stereoscan-Aufnahme kurz vor Beginn einsetzender Zellfüllung. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 88 Gew.-%.



Abb. 8. Teilabschnitt eines sinusförmig gefalteten Zellstege. Aufwulstung der Randzonen. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 88 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme kurz vor Beginn einsetzender Zellfüllung.

bestehen diese Zellstege nunmehr aus etwa 88 Gew.-% Polyoxymethylen und 12 Gew.-% Polyurethan, wobei etwa 60 Gew.-% des Polyoxymethylens über NH-Gruppen der Matrix chemisch gebunden sind. Aufschlußreich ist der Vergleich der Matrix-Zellstege vor Beginn der Reaktion (Abb. 1) mit den stark wachsenden und sich faltenden Zellstegen (Abb. 3) bei gleicher Vergrößerung. Die Mehrfachfaltungen der Zellstege in der Periode raschen Wachstums vergrößern die innere Oberfläche der Matrix. Makroskopisch verändert sich die Matrix dabei in allen Dimensionen symmetrisch, d. h. beliebige Flächen und Kanten werden stets parallel verschoben.

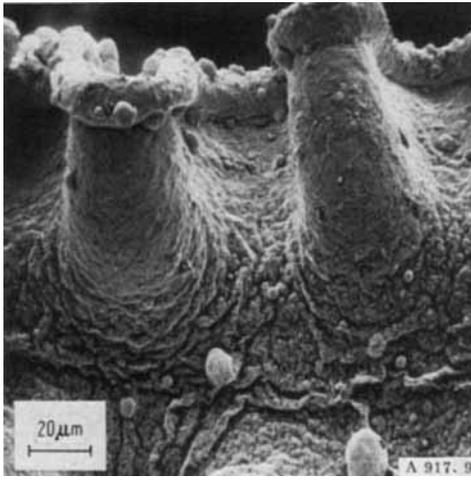


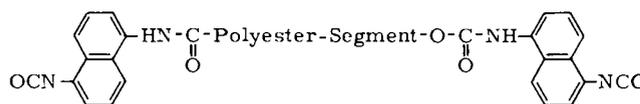
Abb. 9. Vertikaler Blick auf einen Teilabschnitt des gefalteten Zellstegs. Aufwulstung der Randzonen. Fixierte Polyoxymethylen-Menge: 88 Gew.-%. Stereoscan-Aufnahme kurz vor Beginn einsetzender Zellfüllung.

Optimale Zellerweiterungen werden bei Verwendung mindestens eines der Reaktionspartner als Gas oder Nebel erreicht. Diese Verfahrensweise gestattet auch eine gute Kontrolle der Wärmetönung und Wärmeabfuhr. Grundsätzlich gelingen jedoch Quellung und deren irreversible Fixierung auch

- mit einer flüssigen oder gasförmigen, im Schaumstoff kondensierenden Verbindung und ihre Verfestigung durch Reaktion mit sich selbst,
- mit einer flüssigen, gasförmigen oder geschmolzenen Verbindung und Verfestigung durch Reaktion mit einer zweiten Verbindung,
- mit mehreren flüssigen, gasförmigen oder auskristallisierenden Verbindungen und Verfestigung durch Reaktion dieser Verbindungen untereinander,
- mit quellend wirkenden, sich verfestigenden Zwischenstufen einer Reaktion (Oligomere),
- mit indifferenten organischen Lösungsmitteln und Verfestigung der gequollenen Struktur durch quellend oder nichtquellend wirkende reaktive Verbindungen.

3. Diisocyanat-Polyaddition und Diisocyanat-Polymerisation in zellulären Polyurethanen

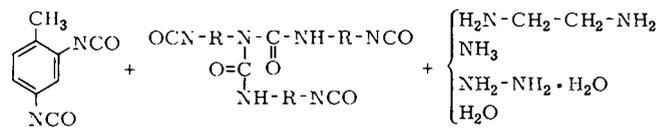
Im folgenden soll anhand ausgewählter Beispiele gezeigt werden, daß eine Quellung und die irreversible Fixierung der dadurch entstandenen Struktur und Raumaufdehnung



durch verschiedenartigste Reaktionstypen erzielt werden kann. Im Hinblick auf die wirtschaftliche Bedeutung der Polyisocyanat-Chemie liegt der Schwerpunkt dieses Abschnitts auf Isocyanat-Reaktionen und Querverbindungen

zur Chemie der radikalisch oder ionisch polymerisierbaren Monomeren.

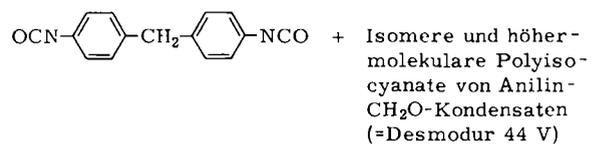
Reaktionsart:



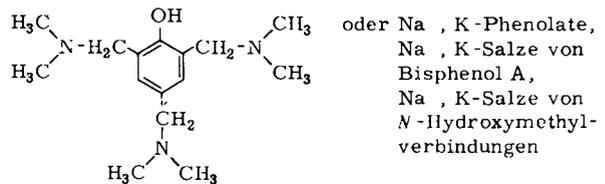
Es entstehen hochvernetzte, harte Polyuretet-Polyharnstoffe. Fixierte Volumenzunahme: 100 bis 120%, Dichte: 30 bis 50 kg/m³.

Ein weiteres Beispiel ist die rasch verlaufende Isocyanurat-Polymerisation in Polyurethan-Matrizen, die durch Isocyanate und Essigester gequollen wurden.

Reaktionsart:



als Katalysatoren:

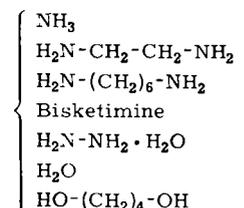


Es entstehen offenzellige Polyisocyanurat-Hartschäume. Fixierte Volumenzunahme: 80 bis 100%, Dichte: 35 bis 60 kg/m³. Es können Schaumstoffe hergestellt werden, in denen der Anteil der verwendeten Matrix überraschend klein ist.

Auch für diesen Reaktionstyp bieten sich für Modifizierungen verschiedene Polyisocyanate, Diole, Diamine und verkappte Polyamine an wie Polyketimine und Poly-Schiffsche-Basen. Zur Einleitung der Quellung der Matrix dienen die Reaktionspartner zusammen mit Perchloräthylen, Aceton oder Essigester. Die Reaktion kann durch in der Matrix fixierte Katalysatoren in Gang gebracht werden.

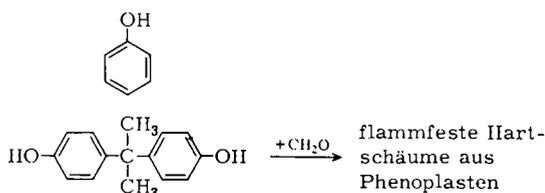
Kombinationsschaumstoffe besonders hoher Festigkeit und Elastizität erhält man durch Übertragung des Elastomer-Aufbauprinzips (Vulkollan-Herstellung)^[7] auf folgende Matrix-Reaktionen –

Reaktionsart:



Es entstehen Polyurethan-Elastomere (Weich- und Hartvulkollan) in der Matrix^[8]. Fixierte Volumenzunahme: 0 bis 25%. Reaktionspartner sind hier bevorzugt 1,5-

Die irreversible fixierte Volumenzunahme beträgt 150%. Überraschend sind die starken Quellungen von Polyurethanschäumstoffen in wässrigem Phenol oder in Phenol-

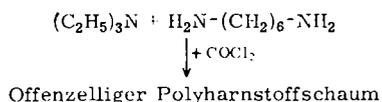


Bisphenol-A-Mischungen. Durch Formaldehydkondensation können hier Volumenzunahmen von 200% und bei Verwendung von Schaumstoffen mit eingebauten Polyacetal-Segmenten sogar bis zu 300% erzielt werden. Die Produkte dienen als Bodenverbesserungsmittel zur Speicherung von Wasser und Pflanzennährsalzen sowie bakterizid, herbizid und fungizid wirksamen Stoffen.

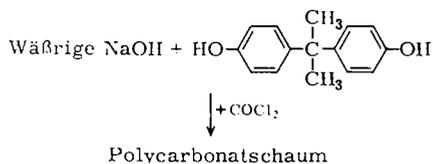
5.1. Matrix-Reaktionen mit aggressiven Gasen

Bei entsprechender Reaktionsführung können auch aggressive gasförmige Komponenten wie Phosgen ohne Verfärbung und Schädigung der Matrix und des entstehenden Kombinationsschaumstoffes verwendet werden^[11].

Quellungskomponenten der Matrix:



Quellungskomponenten der Matrix:



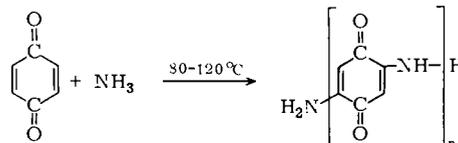
Mit etwa 40 Gew.-% an Polycarbonaten entstehen bemerkenswert weiche und griffige zelluläre Stoffe. Ursache ist die Bildung kurzkettiger Polycarbonat-Segmente, die über Chlorcarbonylgruppen mit NH-Gruppen der Matrix reagieren und wie eingebaute Weichmacher wirken.

Für Matrix-Reaktionen brauchbar sind auch Dicyanate^[11] und Diepoxide^[11], zu raschen Diels-Alder-Reaktionen fähige Verbindungen^[11] und zu vernetzenden Ausfällreaktionen fähige Lösungen oder Latices hochmolekularer Stoffe.

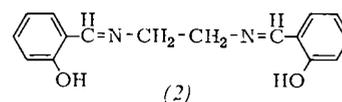
5.2. Hochtemperaturbeständige Schaumstoffe

Die außerordentlich hohe Reaktivität von Benzochinon oder Tetrachlorbenzochinon mit Ammoniak, aromatischen Polyaminen oder Polyketiminen^[11] ermöglicht die Herstellung graphitartiger Kombinationsschaumstoffe unter Volumenzunahme um ca. 95%.

Der Matrix-Anteil von etwa 30 Gew.-% kann an der Luft abgebrannt werden. Man erhält dann einen offenzellig strukturierten, hochtemperaturbeständigen, graphitartig glänzenden Schaumstoff. Solche Produkte, die durch Matrix-Reaktionen der Chinon-, der Phenoplast- und Aminoplast-Chemie, der Chemie des Polyacrylnitrils und Polystyrols zu erhalten sind, können unter anderem als Träger für Katalysatoren dienen.



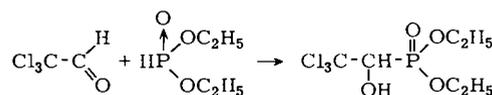
Interesse besitzen auch Matrix-Reaktionen, die zur zellulären Anordnung von Ionenaustauschern, Redox-Systemen (Chinon-Hydrochinon-Segmente) oder Komplexbildnern, z. B. des Typs (2), führen. Derartige Reaktionen können mit zellfüllenden Feststoff-Fixierungen gekoppelt werden,



z. B. unter Verwendung von kationischen oder anionischen Polyurethan-Dispersionen als Imprägnierungsmittel und Haftvermittler^[12].

5.3. Zellförmige Anordnung niedermolekularer organischer Stoffe in Polyurethan-Matrizen

Auch Reaktionen, die zu niedermolekularen kristallisierten Stoffen führen, können, falls ein Reaktionspartner quellend auf die Matrix wirkt, unter starken Wachstumserscheinungen und Dimensionsänderungen verlaufen. So lassen sich zahlreiche bakterizid, herbizid oder insektizid



wirkende Stoffe zellförmig anordnen. Im Falle der Matrix-Reaktion lassen sich Volumenvergrößerungen um etwa 130% irreversibel fixieren^[13].

6. Anorganische Matrix-Reaktionen

Die staubfreie, zellförmige Anordnung von Aluminiumoxid, Titandioxid, polymerer Kieselsäure oder von asbestartigen, faserigen, hochpolymeren Stoffen gelingt bei Verwendung von Matrizen, die in Wasser stark quellen, d. h. von Polyurethanen mit hohem Polyäthylenoxid- oder Polyacetal-Anteil. Als eine interessante Matrix-Reaktion ist hier die Beladung des Substrats mit wasserlöslichen Natriumsilicaten und die anschließende Begasung mit Kohlendioxid oder Phosgen und Ammoniak zu erwähnen, da diese Methode eine sehr gleichmäßige Erzeugung freier Kieselsäure ermöglicht, deren Kondensation zu Ringen,

Interesses stehen. Auch quellfähige Vliese aus Naturstoffen und synthetischen Stoffen können als Matrizen dienen.

Herrn Professor Holtschmidt und Herrn Professor Ley danken wir für die Förderung dieser Arbeiten, den Herren Dres. Piechota, Patzelt, von Gyzicki und Rothmel für Diskussionen über anwendungstechnische Fragen, Herrn Horacek für verfahrenstechnische Untersuchungen, Herrn Dr. Hentze für die Messung von Quellungswärmen und Wärmetönungen und Herrn Dr. Holm für die Stereoscan-Aufnahmen.

Eingegangen am 24. April 1972 [A 917]

[1] F. W. A. Kurz, Brit. Pat. 1 054 421 (1964).

[2] N. H. Stark, DBP 1 224 033 (1962).

[3] O. Bayer et al., DRP 728 981 (1937);

Angew. Chem. 60, 257 (1948).

[4] Weiterentwicklungen von Schaumstoffen nach den Grundpatenten von A. Höchtl u. W. Droste [DBP 913 474 (1941)] und K. Zaunbrecher u. H. Barth [DBP 936 113 (1942)].

[5] K. Wagner, DOS 1911 644 (1969).

[6] K. Wagner et al., DOS 1911 643 (1969); 1911 645 (1969); 1953 347 (1969); 2 037 613 (1970).

[7] O. Bayer u. E. Müller, Angew. Chem. 72, 934 (1960); E. Müller, Kaut. Gummi, Kunstst. 18, 67 (1965).

[8] K. Wagner u. M. Dahm, DOS 1911 645 (1969).

[9] K. Wagner u. W. von Bonin, DOS 1 720 747 (1967).

[10] K. Wagner u. M. Dahm, unveröffentlicht.

[11] K. Wagner, DOS 1953 347 (1969).

[12] M. Dahm et al., DOS 2031 160 (1970).

[13] K. Wagner, unveröffentlicht.

Neue Umsetzungen mit Cyansäureestern

Von Ernst Grigat^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird ein Überblick über die Umsetzungen von Cyansäureestern mit Acylierungsmitteln und die Reaktionen der dabei entstehenden *N*-Acyl-iminokohlensäureester-halogenide gegeben und anschließend über Heterocyclen-Synthesen mit Cyansäureestern und deren Folgeprodukten berichtet.

Einleitung

Seit dem Erscheinen des Übersichtsartikels „Synthese und Reaktionen der Cyansäureester“ im Jahr 1967^[1, 2] hat sich die Chemie der Cyansäureester noch einmal ausgeweitet. Seinerzeit wurden neben den Herstellungsmethoden die bis dahin erarbeiteten Grundreaktionstypen der Cyansäureester beschrieben, die hier noch einmal zusammengefaßt vorangestellt seien:

A) Nucleophile Reaktionspartner $H-X$ addieren sich unter milden Bedingungen an die Nitrilgruppe von $ArO-C\equiv N$ zu Iminokohlensäureester-Derivaten $ArO-C(=NH)X$.

B) Unter schärferen Bedingungen spalten sich diese zu $ArOH$ und $N\equiv C-X$, d. h. Cyansäureester können zum Übertragen einer Nitrilgruppe auf nucleophile Reaktionspartner verwendet werden.

C) Durch Addition von Verbindungen mit nucleophilem C-Atom an die Nitrilgruppe der Cyanate werden C-C-Verknüpfungen erreicht.

D) Die Eigenschaft der Cyansäureester, bereitwillig Wasser und Schwefelwasserstoff zu addieren, kann zur intra- und intermolekularen Abspaltung von H_2O und H_2S aus organischer Bindung genutzt werden.

E) Die Trimerisationsneigung – auch unter Einbeziehung von Nitrilgruppen anderer Provenienz – eröffnet Möglichkeiten zur Direktsynthese von *s*-Triazin-Derivaten.

F) Als sehr reaktionsfähige Dipolarophile gehen Cyansäureester unter milden Bedingungen 1,3-dipolare Cycloadditionen ein.

G) Ringschlußreaktionen zu Benzoxazinonen werden bei der Umsetzung von Arylcyanaten mit zur OCN-Gruppe orthoständiger Carboxylester-Funktion mit Nucleophilen erhalten.

H) Die Addition von Elektrophilen an die $-O-C\equiv N$ -Gruppe gelingt nur in wenigen Sonderfällen.

In der Zwischenzeit ergaben sich Erweiterungen vor allem auf zwei Gebieten:

1. Mit Säurechloriden im weitesten Sinne werden Cyansäureester glatt zu *N*-Acyl-iminokohlensäureester-halogeniden acyliert^[3]. Diese äußerst reaktiven, neuen Verbindungsklassen eröffnen viele Synthesemöglichkeiten, besonders im Bereich der Heterocyclen und Kohlensäure-derivate. – Im ersten Teil dieser Zusammenfassung wird über diese Arbeiten berichtet.

2. Heterocyclen-Synthesen lassen sich nicht nur mit den Reaktionstypen E), F) und G) ausführen. Bei Wahl geeigneter Reaktionspartner können auch die Reaktionstypen A) bis D) zu direkten Heterocyclen-Synthesen dienen. –

[*] Dr. E. Grigat

Neue Anschrift: Bayer AG, PU-Forschung 2
4047 Dormagen