

Schlangenkäfig-Polymere, 1

Darstellung verschiedener Schlangenkäfig-Polyelektrolyte auf der Basis von Polyacrylamiden und einem Anionenaustauscher

B. Ulrich Kaczmar und Sigrid Traser

(Eingangsdatum: 25. August 1975)

ZUSAMMENFASSUNG:

Aus α -, β - und γ -Aminosäuren und Acryloylchlorid wurde eine Reihe von Monomeren mit sauren Gruppen erhalten. Ihre Einführung in einen stark basischen, makroporösen Anionenaustauscher (Lewatit[®]) und anschließende Polymerisation führte zu Schlangenkäfig-Polyelektrolyten, die durch die restliche Anionenaustauschkapazität, die neuentstandene Kationenaustauschkapazität und die Menge an immobilisierten Grundbausteinen charakterisiert wurden.

SUMMARY:

A series of monomers with acidic groups were synthesized by the reaction of α -, β - and γ -amino acids and acryloyl chloride. The corresponding snake-cage polyelectrolytes were obtained by charging a strongly basic, macroporous anion exchanger (Lewatit[®]) with these monomers and subsequent polymerization. The snake-cage systems were characterized by the residual anion exchange capacity, the newly-formed cation exchange capacity, and the amount of immobilized monomeric units.

Einleitung

Das Wort „Schlangenkäfig“ ist die direkte Übersetzung des englischen „snake-cage“, eines in diesem Zusammenhang bildlichen Ausdrucks, dessen sich Hatch et al.¹⁾ bedienten, um das von ihnen erstmals hergestellte Polyelektrolytssystem charakterisierend zu benennen.

Da bis jetzt über den inneren Aufbau keine direkten Untersuchungen bekannt geworden sind, ist es am einfachsten, diese Systeme durch das seinerzeit von Hatch et al. durchgeführte

Experiment zu beschreiben: Der stark basische Anionenaustauscher Dowex I® (Käfig) wurde mit Acrylat als Gegenion beladen und dieses anschließend auspolymerisiert. Die entstandenen Ketten von Polyacrylat (Schlangen) waren in der Gelmatrix des Austauschers so stark verhängt, daß ihre Verdrängung durch andere Gegenionen nicht erfolgte (Immobilisierung).

Hatch et al. führten keinen direkten Beweis für die Abwesenheit von kovalenten Bindungen der Ketten zur Gelmatrix an. Vielmehr nahmen sie die Schlangenkäfig-Natur ihres Polyelektrolyten wegen der milden Reaktionsbedingungen bei der Synthese als gegeben an und fanden diese Annahme in der Eigenschaft des Systems, Elektrolyte zu adsorbieren, bestätigt. Diese Eigenschaft ist nach denselben Autoren u. a. eine Folge des Entropiezuwachses, den die ungebundenen und daher leicht beweglichen Ketten erfahren, wenn die Gegenionen ihrer Seitenketten weniger stark von den Festionen lokalisiert werden. Hierbei ist aber zu bedenken, daß bereits eine einzige kovalente Bindung eine ganze Kette immobilisiert, dabei aber kaum einen meßbaren Einfluß auf die Elektrolytadsorption haben kann. Erst Jerome et al.²⁾ haben bei den von ihnen hergestellten Ionenaustauschermembranen überzeugend die Schlangenkäfig-Natur nachgewiesen.

Die Schlangenkäfig-Polymere (SC-Polymere) unterscheiden sich in zwei Eigenschaften von den schon länger bekannten Einschlußverbindungen. Wie schon Hatch et al.¹⁾ feststellten, ist einmal ihre Stabilität wesentlich größer und zum anderen kann die Stöchiometrie beider Komponenten in viel größerem Ausmaß variieren.

Aus dieser Begriffsbestimmung ergeben sich zwei grundsätzliche Synthesemöglichkeiten für SC-Polymere:

1. Einführung des Monomeren in ein vorgegebenes Käfigmaterial und anschließende Polymerisation.
2. Entstehung eines Gels durch Polymerisation in Gegenwart vorgegebener Ketten des Schlangenmaterials.

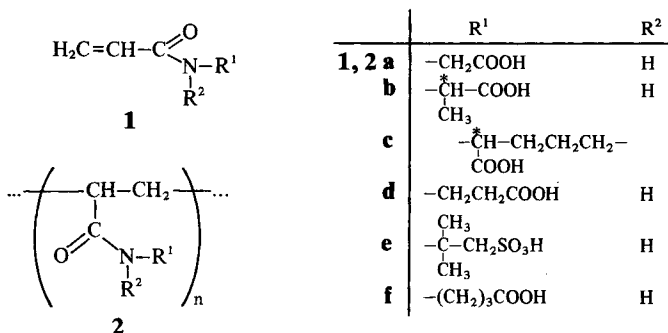
In dieser Arbeit wird nur von der ersten Möglichkeit Gebrauch gemacht, da sie den Einsatz von Käfigmaterialien ermöglicht, welche nach jahrelangen Entwicklungsarbeiten eine Reihe von günstigen Eigenschaften vereinen. Auf diese Weise wird es möglich, relativ leicht Systeme mit einer gewissen Definiertheit aufzubauen und die eingeführten neuen Eigenschaften gut zu nutzen. Wie Kessick et al.³⁾ an einem SC-Redoxharz zeigten, sind darüberhinaus auch ganz neue Eigenschaften zu erwarten.

Solange in dieser und den folgenden Arbeiten die Schlangenkäfig-Natur der Systeme nicht bewiesen ist, soll das Wort „Schlangenkäfig“ nur bedeuten, daß die obigen Synthesewege zum Aufbau der Systeme beschritten worden sind.

Allgemeiner Teil

Synthese der Monomeren

Verschiedene Aminosäuren wurden nach der Methode von Schotten-Baumann mit Acryloylchlorid *N*-acyliert, aus der wäßrigen Phase mit Äthylacetat extrahiert⁴⁾ und durch Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt. Die Acylierung erfolgte bei 0°C in einem pH-Bereich zwischen 8,5 und 9. Diese pH-Kontrolle ermöglichte außerdem, den Endpunkt der Reaktion genauer festzustellen, wodurch der Ansatz in möglichst kürzester Zeit durchgeführt werden kann. Diese Zeit wird in erster Linie durch die von Hand geregelte Zutropfgeschwindigkeit von Acryloylchlorid bestimmt. Im Falle des β -Alanins und der γ -Aminobuttersäure wurden die Ansätze wegen der großen Polymerisationsneigung zur weiteren Abkürzung der Zeit besonders klein

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$ -Werte der dargestellten Monomeren

Monomer	Schmp in °C	$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$ ^{a)}	Ausb. in %
<i>N</i> -Acryloylglycin (1a)	136–138		64
<i>N</i> -Acryloyl-L-alanin (1b)	160–162	– 81,7	76
<i>N</i> -Acryloyl-L-prolin (1c)	117–119	– 128,5	37
3-Acryloylaminopropion-säure (1d)	100–101,5		57
2-Acryloylamino-2-methyl-1-propansulfonsäure (1e)	185 (Zers. P.)		—
4-Acryloylaminobuttersäure (1f)	98–100		54

^{a)} In Wasser.

gehalten. Die Herabsetzung der Polymerisationsneigung der Monomeren durch Äthylacetat konnten wir bestätigen.

Unter Einhaltung aller genannten Bedingungen gelang es, die Monomeren in Ausbeuten von 37–76% ohne Verwendung von Inhibitoren zu erhalten.

In Tab. 1 sind die Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten und optischen Drehwerten aufgeführt. Die Drehwerte wurden mit dem lichtelektrischen Polarisimeter der Firma Zeiss bestimmt und auf die Wellenlänge der D-Linie des Natriums extrapoliert. **1e** war im Handel zu erhalten^{*)}. In allen Fällen fand eine merkliche Polymerisation bei den Temperaturen um den Schmelzpunkt statt.

Polymerisation und Charakterisierung

Als Käfigmaterial wurde ausschließlich der stark basische Anionenaustauscher Lewatit[®] makroporös, Korngröße 0,07–0,15 mm^{**)} verwendet. Die Beladung des Austauschers mit den Monomeren erfolgte in allen Fällen durch Zugabe der monomeren Säure zum Austauscher in der Hydrogencarbonat-Form. Die anschließende Polymerisation des Monomeren verlief nur dann glatt, wenn die Überführung des Austauschers in die Hydrogencarbonat-Form unter Luftausschluß (Apparatur in Abb. 1; cf. Exptl. Teil) vorgenommen wurde. Das monomerbeladene Harz wurde in Wasser suspendiert, $K_2S_2O_8$ zugefügt und unter Luftausschluß eine Woche bei 40°C polymerisiert. In allen Fällen wurde eine vollständige Beladung des Austauschers vorgenommen mit dem Ziel, möglichst viel der Monomeren zu immobilisieren.

Der Wert der restlichen Anionenaustauscherkapazität A_r in Tab. 2 gibt an, in welchem Ausmaß dies gelungen ist. Die Werte liegen zwischen 0,38 mval/g^{***)} für **1c** und 0,02 mval/g für **1a**. Eine Verlängerung der Polymerisationszeit nach erneuter Initiierung ergab keine Erniedrigung der Restkapazität. Wie festgestellt werden konnte, ist der Prozeß der Immobilisierung bei den hier eingesetzten Monomeren spätestens nach fünf Tagen abgeschlossen. Die nach dieser Zeit erhaltenen Restkapazitäten hängen von der Vollständigkeit der Beladung des Austauschers und von der Reinheit der Monomeren ab.

^{*)} Fa. Serva, Heidelberg. Der Schmp ist vom Hersteller angegeben.

^{**)} Fa. E. Merck, Darmstadt, Art. 5249.

^{***)} Alle Angaben der Austauschkapazitäten von Ionenaustauschern erfolgen hier noch in der herkömmlichen Einheit mval/g; für die hier ausschließlich betrachteten Austauscher mit 1-wertigen Festionen gilt 1 mval = 1 mmol.

Tab. 2. Charakterisierung der aus den Acrylamiden **1a-f** und dem Anionenaustauscher erhaltenen Schlangenkäfig-Polyelektrolyte

N-substituiertes Polyacrylamid (Schlange)	A_r mval g ⁻¹ a)	$10^2 K_n$ mval g ⁻¹ b)	Stickstoff- Gehalt in %	A_u mval g ⁻¹ c)	W mmol g ⁻¹ d)
Poly{1-[N-(carboxymethyl)carbamoyl]- äthylen} (2a)	0,02	1,26	7,90	3,82	2,82
Poly{1-[N-(1-carboxyäthyl)carbamoyl]- äthylen} (2b)	0,20	0,49	7,22	3,64	2,47
Poly[1-(2-carboxypyrrolidin-1-yl- carbonyl)äthylen] (2c)	0,36	1,17	7,00	3,86	2,32
Poly{1-[N-(2-carboxyäthyl)carbamoyl]- äthylen} (2d)	0,02	4,20	7,90	4,04	2,81
Poly{1-[N-(1,1-dimethyl-2-sulfoäthyl)- carbamoyl]äthylen} (2e)	0,23	1,62	6,40	3,81	2,17
Poly{1-[N-(3-carboxypropyl)carbamoyl]- äthylen} (2f)	0,02	1,10	7,60	4,04	2,70

a) A_r = restliche Anionenaustauschkapazität.b) K_n = neuentstandene Kationenaustauschkapazität.c) A_u = zurückberechnete ursprüngliche Anionenaustauschkapazität.d) W = immobilisierte Grundbausteine der Polyacrylamide pro g Schlangenkäfig-Polyelektrolyt.

Ein geringer Anteil des Monomeren wird so einpolymerisiert, daß keine Festionen abgesättigt werden. Die daraus resultierende neuentstandene Kationenaustauschkapazität K_n liegt bei 10^{-2} mval/g und ist gering.

Aus dem Stickstoffgehalt der SC-Polymeren und A_r (Gegenion Cl^-) läßt sich die ursprüngliche Austauschkapazität A_u des Anionenaustauschers nach folgender Formel berechnen:

$$A_u = \frac{N}{1 + P - PN(M^- - M_{\text{Cl}^-})}$$

N : mmol Stickstoff pro g trockenen SC (Cl^- -Form)

M^- : Monomeranion in g/mmol

M_{Cl^-} : Chlorid in g/mmol

A_r : restliche Anionenaustauschkapazität in mval pro g trockenen SC (Cl^- -Form)

$P = (N - A_r)/(N + A_r)$ = Bruchteil der Beladung des Anionenaustauschers (Cl^- -Form) mit M^-

Die obige Formel ergibt sich aus der Gleichung der Bilanz für N (ausgehend z. B. von 1 g Austauscher Cl^- -Form). Ein ähnlicher Ausdruck ist erhältlich für A_r , wenn die Bilanz für Cl^- aufgestellt wird. Die Division beider Gleichungen ergibt den obigen Ausdruck für P .

Wie Tab. 2 zeigt, stimmen mit Ausnahme von **1b** die aus den Analysendaten zurückberechneten Werte für A_u mit dem wirklichen Wert von 3,9 mval/g (Cl^- -Form) gut überein.

W , die Anzahl von immobilisierten Grundbausteinen in mmol/g SC, errechnet sich aus den Analysendaten wie folgt:

$$W = 1/2 (N - A_r)$$

und ist damit außer von A_r auch noch von M^- abhängig.

Experimenteller Teil

Synthese der Monomeren

N-Acryloylglycin (**1a**): Zu einer eisgekühlten Lösung von 5,0 g Glycin (66,7 mmol) in 30 ml bidestilliertem Wasser wurden getrennt 10 g NaOH in 25 ml Wasser und 9,0 g Acryloylchlorid (100 mmol) eingetropft. Dabei wurde so dosiert, daß der pH-Wert der Lösung auf den Bereich 8,5–9 beschränkt blieb. Nach Ablauf der Reaktion wurde mit halbkonz. HCl auf pH 1–2 angesäuert und der Ansatz sechsmal mit je 25 ml Äthylacetat

ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden nach dem Trocknen mit MgSO_4 eingengt; Ausb.: 64% (bezogen auf die Aminosäure). Weiteres Umkristallisieren erfolgte aus Äthylacetat.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	(129,1)	Ber.	C 46,50	H 5,43	N 10,85
		Gef.	C 46,77	H 5,34	N 10,97

N-Acryloyl-L-alanin (**1b**): Wie oben aus 5,0 g L-Alanin (56 mmol) in 35 ml Wasser, 8,0 g NaOH (200 mmol) in 20 ml Wasser und 7,8 g Acrylsäurechlorid (86 mmol). Ausb. nach dem ersten Umkristallisieren aus Äthylacetat: 76%.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$	(143,1)	Ber.	C 50,40	H 6,30	N 9,80
		Gef.	C 50,30	H 6,22	N 9,69

N-Acryloyl-L-prolin (**1c**): Wie **1a** aus 17,25 g L-Prolin (150 mmol) in 30 ml Wasser, 14,0 g NaOH (350 mmol) in 35 ml Wasser und 14,3 g Acrylsäurechlorid (158 mmol). Ausb. nach dem ersten Umkristallisieren aus Äthylacetat: 37%.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	(169,1)	Ber.	C 56,80	H 6,50	N 8,27
		Gef.	C 56,67	H 6,51	N 8,20

3-Acryloylaminopropionsäure (**1d**): Wie **1a** aus 4,45 g β -Alanin (50 mmol) in 8 ml Wasser, 5,0 g NaOH (125 mmol) in 13 ml Wasser und 4,8 g Acrylsäurechlorid (53 mmol). Ausb. nach der ersten Umkristallisation aus Äthylacetat: 57%.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$	(143,1)	Ber.	C 50,40	H 6,30	N 9,80
		Gef.	C 50,42	H 6,35	N 9,76

4-Acryloylaminobuttersäure (**1f**): Wie **1a** aus 5,0 g 4-Aminobuttersäure (48,5 mmol) in 20 ml Wasser, 5,6 g NaOH (140 mmol) in 14 ml Wasser und 5,4 g Acrylsäurechlorid (60 mmol). Nach einer kurzen Trocknungszeit (etwa 15 min) wurde Äthylacetat bei etwa 40°C abgezogen und der Rückstand in Äthylacetat und Äthanol (30 + 3 ml) gelöst und umkristallisiert. Ausb.: 54%. Weiteres Umkristallisieren erfolgte aus Äthylacetat.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	(157,1)	Ber.	C 53,40	H 7,00	N 8,29
		Gef.	C 53,48	H 6,98	N 8,87

Beladung des Ionenaustauschers mit HCO_3^-

Die Beladung des Ionenaustauschers erfolgt in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur.

Es bedeuten: (A) = Stickstoff special (Messer-Griesheim), (H) = Oxisorb-Einheit (Messer-Griesheim). Im 2-l-Kolben (B) wird dest. Wasser in die Stickstoff-Atmosphäre verdampft und in (D) kondensiert. Der durch das Überdruckventil (C) eingestellte Stickstoff-Druck (ca. 100 mbar) befördert das kondensierte Wasser durch die Säule (E). Das Verbindungsrohr von (D) zu (E) und (E) selbst sind blasenfrei mit Wasser gefüllt. Nachdem etwa das 3–4fache Volumen des bidest. Wassers die Säule durchströmt hat, wird in den leeren Kolben (D) über (F) etwa die 7fache Menge an KHCO_3 bezogen auf die Austauschkapazität der Säule hineingeschüttet und einige Male mit Stickstoff gespült. Die wieder verstärkte Dest. von Wasser läßt in (D) eine gesättigte KHCO_3 -Lösung entstehen, welche das Cl^-

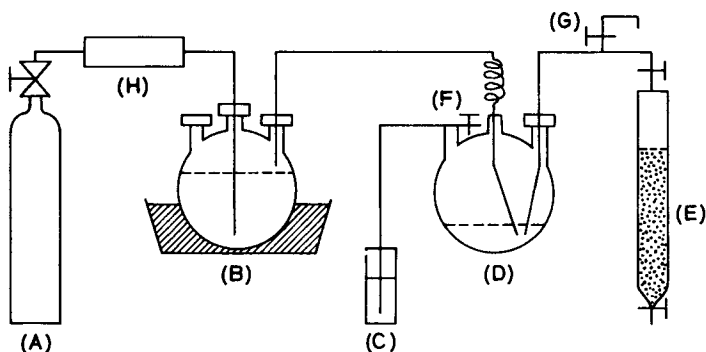


Abb. 1. Apparatur zur Umladung des Ionenaustauschers unter Sauerstoffausschluß. Erklärung s. Text

aus der Säule verdrängt. Anschließend wird überschüssiges KHCO_3 über (G) entfernt und (E) mit reinem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Beladung mit dem Monomeren und Polymerisation

Der Inhalt der Säule wurde mittels Stickstoff in einen Rundkolben mit einem geringen Überschuß des Monomeren bezogen auf die Gesamtkapazität des Austauschers gepreßt. Man ließ die Suspension an der Wasserstrahlpumpe, bis kein CO_2 mehr entwich. Danach konnte unter Luftzutritt der Hauptteil des überschüssigen Monomeren durch Filtration entfernt werden. Anschließend gelangte das Material nach sorgfältiger Entgasung und nach Initiierung (1 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /mval Austauscher) als wäßrige Suspension bei 40°C zur Polymerisation. Dauer: ca. 1 Woche.

Charakterisierung der Schlangenkäfig-Polyelektrolyte

Die restliche Anionenaustauschkapazität: Etwa 0,5 g des auspolymerisierten Materials wurden einige Tage mit 1 M NaCl-Lösung behandelt, anschließend mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat chloridfrei war, über P_2O_5 i. Vak. getrocknet und gewogen. Das Cl^- wurde dann mit einer 0,5 M Na_2SO_4 -Lösung freigesetzt und potentiometrisch bestimmt. Dazu diente der Potentiograph E 436 der Firma Metrohm, Herisau (Schweiz). Der erhaltene Wert wurde als richtig angesehen, wenn eine Wiederholung der Prozedur keine Änderung ergab.

Die neuentstandene Kationenaustauschkapazität: Eine genau eingewogene Menge des obigen getrockneten, mit Cl^- beladenen Materials (ca. 0,5 g) wurde mit einer Lösung von MgSO_4 mehrere Tage behandelt. Anschließend wurde sulfatfrei gewaschen, das Magnesium mit 2 M HCl freigesetzt und dieses mit 0,001 M Triplex III-Lösung titriert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- ¹⁾ M. J. Hatch, J. A. Dillon, H. B. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1812 (1957)
- ²⁾ R. Jerome, V. Desreux, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 199 (1972)
- ³⁾ M. A. Kessick, W. M. Keck, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 2957 (1971)
- ⁴⁾ R. K. Kulkarni, H. Morawetz, *J. Polym. Sci.* **54**, 491 (1961)