

Quellungsleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone*.

Von

J. W. Breitenbach und Anni Schmidt.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Es wird die Herstellung vernetzter, begrenzt quellbarer Polyvinylpyrrolidone durch Mischpolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit Diallyl und Diäthylenglykol-bisallylkarbonat beschrieben.

Die Quellungsleichgewichte der vernetzten Polyvinylpyrrolidone werden experimentell und theoretisch untersucht, und zwar im einzelnen 1. die Beeinflussung der Quellung in Wasser durch eingebaute Karboxylgruppen. 2. Quellungsleichgewichte in 20 verschiedenen Flüssigkeiten. 3. Die Temperaturabhängigkeit des Quellungsleichgewichtes in 5 Flüssigkeiten. 4. Quellungsleichgewichte in Wasser-Dioxan-Gemischen. 5. Quellungsleichgewichte in wäßrigen Lösungen von Harnstoff, Rohrzucker, Methylenblau, Eosin, anorganischen Salzen und Jod.

Weiter werden Mischungsenthalpien an Mischungen des monomeren N-Vinylpyrrolidons mit Wasser, Chloroform und Dioxan gemessen. Die Quellungsleichgewichte und ihre Temperaturabhängigkeit stehen mit den Enthalpiegrößen dieser Modellsysteme in befriedigender Übereinstimmung.

Bevorzugte Aufnahme durch Polyvinylpyrrolidongele haben wir nur für anionische Farbstoffe und Jod festgestellt. Bei mit Jod beladenen Polyvinylpyrrolidongelen führen Jodidionen zu einer zusätzlichen Nebervalenzvernetzung.

Mehrere Gründe haben uns zu der näheren Untersuchung von Polyvinylpyrrolidongelen veranlaßt. Erstens schien es uns wünschenswert, die Ergebnisse, die früher an dem unpolaren Polystyrol erhalten wurden¹,

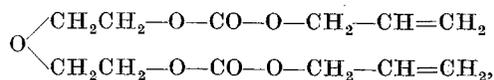
* Herrn Prof. Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 77, 206 (1946); 79, 531, 554 (1948).

durch Messungen an einem stark polaren System zu erweitern, nachdem wir uns schon früher einen Überblick über die große Rolle verschafft hatten, die Ladungen des Polymeren für das Quellungsgleichgewicht spielen². Zweitens ist es, wie ja schon öfters betont, bedeutungsvoll, daß die Polarität hier durch eine >N-C=O -Gruppierung verursacht wird und so eine gewisse Ähnlichkeit mit natürlichen Eiweißsystemen vorhanden ist, die vielleicht durch geeignete Mischpolymerisation noch modifiziert werden kann. Bei dem übersichtlichen Aufbau der vernetzten Polyvinylpyrrolidone können sie daher, besonders in theoretischer Hinsicht wertvolle Modelle abgeben. Schließlich eröffnet eben die Tatsache, daß als Quellungsmittel *Wasser* in Frage kommt, ohne daß das Polymere selbst ionogene Gruppen besitzt, ein großes Feld für experimentelle Untersuchungen. Nicht zuletzt gibt auch die praktische Wichtigkeit der löslichen Polyvinylpyrrolidone einen starken Anreiz zur Erforschung der vernetzten Systeme, da man wahrscheinlich über die oft diskutierte Vehikelfunktion³ jener Stoffe im Organismus genauere Kenntnisse erhalten kann. Im folgenden ist von diesem reichen Programm erst ein ganz kleiner Bruchteil durchgeführt. Es kam uns zunächst darauf an, eine eingehende Kenntnis der grundlegenden Gleichgewichtseigenschaften der Polyvinylpyrrolidone zu erhalten.

Vernetzungspolymerisation.

Über die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP) haben wir schon berichtet⁴. Mischpolymerisationsversuche zeigten uns, daß wahrscheinlich Diallylverbindungen als Vernetzer zur Herstellung begrenzt quellbarer Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Frage kommen. Wir haben Diäthylenglykol-bisallylkarbonat (DAK):



ein Erzeugnis der Columbia Southern Chemical Corporation, und Diallyl⁵ $\text{H}_2\text{C=HC—H}_2\text{C—CH=CH}_2$ verwendet. Als Polymerisationsanregende Azoisobuttersäurenitril (AIBN).

Zur Festlegung der vernetzenden Wirkung des DAK wurden einige Polymerisationsversuche bei 50° ausgeführt. AIBN wurde immer in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Molen auf 1 Mol NVP angewendet. Die Polymerisationsdauer betrug 40 Stdn. Bei den hier mitgeteilten Versuchen

² J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. 80, 311 (1949).

³ Vgl. die Zusammenstellung in *PVP*, Polyvinylpyrrolidone, Compiled and Published by General Aniline & Film Corporation, New York 1951.

⁴ J. W. Breitenbach und A. Schmidt, Mh. Chem. 83, 833, 1288 (1952).

⁵ Diallyl, dargestellt aus Allylchlorid nach F. Cortese, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2267 (1929).

konnte aus den Polymerisaten durch Extraktion mit Wasser im Soxleth ein Anteil von 20% entfernt werden, der aus nicht umgesetztem Monomeren und löslichem Polymeren bestand. Die restlichen 80% waren ein unlöslicher, begrenzt quellbarer Körper.

Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der angewendeten Vernetzerkonzentration ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Unter Quellungsgrad Q verstehen wir den Quotient aus dem Gewicht des gequollenen Körpers und dem des ungequollenen.

Tabelle 1. Vernetzung mit Diäthylenglykol-bisallylkarbonat (DAK).

Nr.	1	2	3
Mole DAK auf 1 Mol NVP im Polymerisationsansatz	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-3}$
Quellungsgrad in Wasser bei 20°	15,1	9,1	2,40

Wie zu erwarten, nimmt mit steigendem Vernetzergehalt die Vernetzung zu und damit der Quellungsgrad ab. Bei 20° C bleibt der Quellungsgrad auch bei einwöchigem Verbleiben der Probe im Wasser konstant, ein Zeichen, daß unter diesen Bedingungen die Esterbindungen des Vernetzers nicht verseift werden. Mit steigender Temperatur nimmt der Quellungsgrad ab. Der Quellungsgrad der Probe 1 aus Tabelle 1 beträgt bei 45° nur mehr 14,2. Bei noch höherer Temperatur tritt aber schon merkliche Verseifung des Vernetzers auf und daher nimmt die Quellung bei längerer Quellungsdauer ständig zu. Probe 1 zeigt bei 70° folgendes Verhalten:

Nach Tagen	1	3	4	6	7	9
Quellungsgrad	10,3	12,0	13,0	13,4	13,6	14,1

Nach der neuntägigen Quellung bei 70° betrug der Quellungsgrad bei 20° 19,6 an Stelle von vorher 15,1, ein Beweis für die irreversible Änderung des Vernetzungsgrades. Die stärker vernetzten, also geringer quellbaren, Polymeren waren weniger temperaturempfindlich. Bei Probe 2 stieg der Quellungsgrad bei 70° von 6,82 nach 3 Tagen auf 6,87 nach 6 Tagen, bei Probe 3 lag er zeitlich konstant bei 1,95.

Beim Quellen in 0,1 n NaOH bei 20° löste sich Probe 1 ziemlich rasch völlig auf, was ja bei der bekannten Empfindlichkeit der Esterverbindungen gegen alkalische Verseifung verständlich ist.

In 0,1 n HCl ist dagegen normale Quellung zu beobachten. 0,0955 g der Probe 1 nahmen in 3 ccm 0,1 n HCl nach 1 Woche 1,2802 g Flüssigkeit auf; die Titration der nicht aufgenommenen Salzsäure ergab einen unveränderten Gehalt von 0,1 n HCl. Es findet also, in meßbarem Aus-

maß, keine bevorzugte Absorption der Wasserstoff- und Chlorionen an das Polyvinylpyrrolidon statt.

Um den Einfluß von an das Polyvinylpyrrolidon gebundenen ionogenen Gruppen auf das Quellungsleichgewicht kennenzulernen, haben wir Polymerisationen mit Zusatz geringer Mengen Acrylsäure ausgeführt (Tabelle 2).

Die durch die elektrolytische Dissoziation der Karboxylgruppen entstandenen negativen Ladungen am Netz bewirken eine deutliche, mit zunehmender Zahl der Gruppen zunehmende Erhöhung der Quellung. Dieser Effekt läßt sich naturgemäß durch Quellung bei höheren pH-Werten noch verstärken. Diese an sich bekannte Wirkung der Karboxylgruppen ermöglicht durch Kombination mit der Polyvinylpyrrolidonkette eine

neue Abstufung der Quellungsseigenschaften. Zunächst haben wir uns aber mit den Mischpolymerisatgelen nicht weiter befaßt, sondern die Eigenschaften der vernetzten Polyvinylpyrrolidone untersucht.

Tabelle 2. Vernetzte N-Vinylpyrrolidon-Acrylsäure-Mischpolymerisate.

Polymerisationsansatz:

Molverhältnis

NVP:AIBN:DAK = $1:0,5 \cdot 10^{-3}:1 \cdot 10^{-3}$.
50 Stdn. bei 50°.

Nr.	Acrylsäure (im Polymerisationsansatz) Mole/Mol NVP	Polymerisat	
		Gehalt an löslichem %	Quellungsgrad der unlöslichen in Wasser bei 20°
1	0	20	15,1
4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	20	19,8
5	$5 \cdot 10^{-3}$	19,5	22,8

Tabelle 3. Vernetzung mit Diallyl.

Nr.	Mole Diallyl/Mol NVP	Pol. Dauer h	Verhalten des Polymeren
6	$1,0 \cdot 10^{-3}$	50	Gibt in Wasser schleimige Lösung
7	$2,4 \cdot 10^{-3}$	120	" " " " "
8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	120	" " " " "
9	$5,6 \cdot 10^{-3}$	120	Quellungsgrad bei 20° 35
10	$10,4 \cdot 10^{-3}$	120	" " " 20° 29,8
11	$11,4 \cdot 10^{-3}$	70	" " " 20° 28,9
12	$42,3 \cdot 10^{-3}$	120	" " " 20° 18,8
13	$58,0 \cdot 10^{-3}$	120	" " " 20° 18,4
14	$79,5 \cdot 10^{-3}$	120	" " " 20° 18,4
15	$117,0 \cdot 10^{-3}$	50	Polymeres, weich, keine formbeständige Quellung

Um alle irreversiblen Änderungen während der Quellung mit Sicherheit zu vermeiden, haben wir für die weiteren Vernetzungsversuche *Diallyl* verwendet. Das Gelgerüst ist in diesem Falle nur durch C—C-

Bindungen gebildet. Polymerisiert wurde mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN auf ein Mol NVP ebenfalls bei 50° . Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, daß die vernetzende Wirkung geringer ist als bei DAK. Das wird zum Teil seine Ursache in ungünstigeren Mischpolymerisationsverhältnissen mit NVP haben, zum Teil aber auch in einer stärkeren Verzögererwirkung des Diallyls. Das zeigen besonders die Versuche mit den vier höchsten Diallylkonzentrationen (12 bis 15). Es bleibt zunächst der Vernetzungsgrad mit steigender Diallylkonzentration konstant, was wahrscheinlich durch die bei höherer Abbruchgeschwindigkeit auftretenden kürzeren Kettenlängen der Polyvinylpyrrolidone bedingt ist. Bei der höchsten Diallylkonzentration ist schließlich die Polymerisationsverzögerung so stark, daß keine gut definierten vernetzten Produkte mehr entstehen.

Eine interessante Zwischenstellung zwischen den löslichen und unlöslichen Polymerisaten nehmen die bei den niedrigsten Diallylkonzentrationen erhaltenen Produkte ein, die mit Wasser typisch schleimige Systeme geben, also einen an das Vorhandensein teilweise vernetzter langkettiger Molekel gebundenen Übergang zwischen einphasigen und zweiphasigen Systemen vorstellen.

Quellungsgleichgewichte in verschiedenen Flüssigkeiten.

Wir haben uns zunächst aber für die Eigenschaften der begrenzt quellbaren Gele interessiert. Diese sind mechanisch widerstandsfähiger und daher experimentell besser zu handhaben, wenn die Quellungsgrade nicht allzu hoch liegen. Daher haben wir unsere weiteren Untersuchungen mit den Substanzen 12, 13 und 14 der Tabelle 3 durchgeführt.

Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der Quellungsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln wieder.

Die Quellungsdauern betragen etwa 3 Tage. Die Proben wurden vor den Quellungsversuchen durch Extraktion von löslichen Anteilen befreit und, da sich das nicht als ausreichend erwies, nach der Extraktion noch lange Zeit (etwa 3 Wochen) in immer wieder gewechseltem Wasser bei Zimmertemp. stehen gelassen. Es wurden so Proben erhalten, die keine meßbaren löslichen Anteile mehr enthielten. Die einzelnen Teilchen aus demselben Ansatz zeigten manchmal kleine Unterschiede im Quellungsgrad; es wurde daher bei einer größeren Zahl von Proben an den gleichen Teilchen die Quellung in einer bestimmten Flüssigkeit und in Wasser gemessen, um einen Überblick über die Streuung der Quellungsgrade zu bekommen. Die in der 5. Spalte angegebenen Volumbruchteile des Polymeren in der Quellung, deren Reziprokwerte den volummäßigen Quellungsgrad darstellen, sind alle auf den gleichen Quellungsgrad in Wasser bezogen, um eine strenge Vergleichbarkeit zu erhalten. Sie sind mit Hilfe der Dichten des reinen Polymeren und der reinen Flüssigkeiten berechnet. Volumsänderungen beim Quellen sind also nicht

Tabelle 4. Quellungs-gleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone in verschiedenen Flüssigkeiten bei 20° C.

Flüssigkeit	Gewicht		Quellungs- grad	Volum- bruchteil der Poly- merenen in der Quellung	Vergleichs- quellung in Wasser, Gewicht der gequollenen Teilchen	Quellungs- grad
	des Teilchens vor der Quellung	des gequollenen Teilchens				
N-Vinylpyrrolidon	0,0325	0,4890	15,1	0,0657	0,6018	18,5
Wasser	0,0270	0,4773	17,5	0,0507		
Methanol	0,0430	0,7365	17,1	0,0416		
Äthanol	0,0224	0,4105	18,3	0,0403	0,4153	18,4
Propanol-1	0,0473	0,8449	17,8	0,0390	0,8000	16,9
n-Octanol-1	0,0403	0,5735	14,2	0,0524		
iso-Amylalkohol	0,0368	0,6650	18,1	0,0403		
Benzylalkohol	0,0505	0,9140	18,1	0,0512		
prim. Phenyläthyl- alkohol	0,0309	0,4842	15,7	0,0581		
Aceton	0,0410	0,0680	1,66	0,485	0,6825	16,7
Methyläthylketon	0,0382	0,0645	1,69	0,500	0,6535	17,2
Cyclohexanon	0,0460	0,0805	1,75	0,525		
Isopropyläther	0,0683	0,0686	1,0			
Dioxan	0,0390	0,0614	1,57	0,618	0,7263	18,6
Benzylamin	0,0424	0,6362	15,0	0,0585		
Äthylendiamin	0,0225	0,3070	13,6	0,0632	0,4210	18,7
Triäthylamin	0,0555	0,0594	1,07			
Tetrachlorkohlenstoff	0,0415	0,0426	1,025			
Chloroform	0,0455	1,0580	23,2	0,0600	0,8085	17,7
Benzol	0,0470	0,0480	1,02			

berücksichtigt. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnis ist es am zweckmäßigsten, zu einem Vergleich der Quellung in verschiedenen Flüssigkeiten die Quellungsvolumen heranzuziehen.

Tabelle 4 zeigt, daß man drei ziemlich scharf getrennte Gruppen von Flüssigkeiten unterscheiden kann. Die erste Gruppe umfaßt solche, in denen das Polymere auf das 15- bis 25fache seines Trockenvolumens quillt. Dazu gehören das monomere N-Vinylpyrrolidon, Wasser, alle untersuchten Alkohole, die beiden primären Amine und Chloroform. In Methanol ist die Quellung größer als in Wasser und steigt bis Propanol noch weiter an. Eine sehr starke Verlängerung der Kohlenstoffketten des Alkohols (n-Octanol) setzt die Quellung dagegen wieder herab.

Verzweigung der Kohlenstoffkette (Isoamylalkohol) hat offenbar keinen besonderen Einfluß. Ein Vergleich des n-Octanols mit dem Phenyläthylalkohol läßt erkennen, daß, bei gleicher Kohlenstoffzahl, der aromatische Ring nicht quellungserhöhend wirkt. Benzylalkohol und Benzylamin haben etwa gleiche Wirksamkeit, was eben auf eine ähnliche

Wirksamkeit der primären Aminogruppe und der Hydroxylgruppe zurückzuführen ist.

Für Wasser haben wir aus Dichtemessungen die Volumsänderung bei der Quellung bestimmt. Bei einer Quellung auf das 18,5fache nimmt das Gesamtvolumen um 0,36% ab.

Die zweite Gruppe bilden Flüssigkeiten, in denen beim Quellen eine Volumzunahme von etwa 60 bis 100% eintritt. Dazu gehören die untersuchten Ketone und Dioxan.

Schließlich ist noch eine letzte Gruppe vorhanden, in denen praktisch keine Quellung oder doch nur eine Gewichtszunahme von wenigen Prozent stattfindet. Kohlenwasserstoffe zeigen dieses Verhalten. Als ihr Vertreter ist Benzol in die Tabelle aufgenommen. Auch Tetrachlorkohlenstoff, Isopropyläther und Triäthylamin gehören hierher.

Man kann versuchen, auf die hier gemessenen Quellungsgleichgewichte die von *Flory* und *Rehner*⁶ entwickelte Theorie der Quellung hochpolymerer Netzwerke anzuwenden, in der die Größe der Entropieänderung bei der Quellung auf statistischem Wege berechnet wird. Wenn man auch infolge der stark polaren Natur der Substituenten an der Kohlenstoffkette, die ja auch für die Wasserlöslichkeit der unvernetzten Polyvinylpyrrolidone verantwortlich sind, die quantitative Gültigkeit statistischer Überlegung nicht erwarten wird können, so ist doch auch eine mehr qualitative thermodynamische Deutung der Ergebnisse von Interesse. Für das Quellungsgleichgewicht, bei dem das chemische Potential der Flüssigkeit μ_F in der Quellung gleich dem der reinen Flüssigkeit ist, ergibt sich die partielle molare Verdünnungsenthalpie ΔH_F^L (letzte Quellungswärme) zu

$$\Delta H_F^L = RT \left(\ln \frac{1}{1 - \varphi_P} - \varphi_P - \frac{1}{P} \varphi_P^{1/3} \right).$$

P ist der Polymerisationsgrad der Netzmaschen, also des Teiles einer Polyvinylpyrrolidonkette, der zwischen zwei Vernetzungsstellen liegt. Die verschiedenen Quellungsgrade ein und derselben Probe (gleiches P) in den verschiedenen Flüssigkeiten werden in dieser einfachen Theorie auf Unterschiede im ΔH_F^L zurückgeführt und daher kann man diese Größe aus dem Quellungsgrad berechnen, sobald P bekannt ist.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob man grundsätzlich diesen Formalismus in unserem Fall anwenden kann, machen wir die Annahme, daß für das monomere N-Vinylpyrrolidon $\Delta H_F^L = 0$ ist, was sicher mit einiger Annäherung zutreffen wird. Dann können wir mit dem φ_P -Wert für NVP aus Tabelle 4 einen Wert für P berechnen, der sich zu 180 ergibt. Wenn wir auch keine Versuche unternommen haben, um den Wert für P unabhängig zu bestimmen, so ist doch seine Größe mit den angewendeten Polymerisationsbedingungen durchaus vereinbar. Mit diesem P -Wert können für die übrigen Flüssigkeiten der Tabelle 4, die

⁶ *P. J. Flory* und *J. Rehner*, *J. Chem. Physics* **11**, 521 (1943).

gut definierte φ_P -Werte liefern (Gruppe 1 und 2), ΔH_F^L -Werte berechnet werden.

In Tabelle 5 sind einige so berechnete Quellungsenthalpien angeführt.

Die Zahlen der Tabelle 5, die für die 1. und 2. Gruppe der untersuchten Flüssigkeiten typisch sind, erscheinen durchaus plausibel; bei den stark quellenden Flüssigkeiten sind kleine Absolutwerte der partiellen Flüssigkeitsgröße zu erwarten, da die Quellskörper vorwiegend aus Flüssigkeit bestehen, während für die sehr stark polymerhaltigen Quel-

Tabelle 5. Quellungsenthalpien (ΔH_F^L) im Quellungsgleichgewicht bei 20° C, aus der Quellungs-gleichung von Flory und Rehner berechnet, bezogen auf ΔH_F^L für N-Vinylpyrrolidon = 0. Cal/Mol.

Wasser	Chloroform	Dioxan
-0,42	-0,17	+200

lungen der zweiten Gruppe große endotherme Werte wahrscheinlich sind. Eine direkte quantitative kalorimetrische Überprüfung ist wegen des langsamen Verlaufes der Quellung nicht möglich. Wir haben aber zum Vergleich kalorimetrisch die Mischungswärme des monomeren N-Vinylpyrrolidons mit den Flüssigkeiten der Tabelle 1 in dem entsprechenden Konzentrationsbereich gemessen, was um so näherliegend ist, als wir auch unsere Berechnungen auf einen $\Delta H_F^L = 0$ -Wert für das monomere N-Vinylpyrrolidon bezogen haben. Tabelle 6 bringt die Ergebnisse.

Tabelle 6. Mischungsenthalpien, bezogen auf 1 Mol Mischung ΔH_M in Abhängigkeit vom Molenbruch des N-Vinylpyrrolidons x_N .

N-Vinylpyrrolidon-Wasser.	
x_N	0,0088 0,0185 0,0406 0,144
ΔH_M cal ...	- 20,0 - 36,8 - 71,4 - 171,5
N-Vinylpyrrolidon-Chloroform.	
x_N	0,018 0,055 0,0925
ΔH_M cal ...	- 54,3 - 165,5 - 285
N-Vinylpyrrolidon-Dioxan.	
x_N ...	0,254 0,298 0,347 0,391 0,439 0,489 0,566 0,648
ΔH_M cal	+48,6 +37,2 +27,2 +22,1 +31,5 +41,5 +44,9 +33,7

In Abb. 1 und 2 ist die graphische Ermittlung der partiellen molaren Mischungsenthalpie des Mischungspartners für den Molenbruch in der Gleichgewichtsquellung (Schnittpunkt der Tangente in dem entsprechenden Konzentrationspunkt mit der Ordinate O) durchgeführt, die wir also dem ΔH_F^L -Wert gleichsetzen.

In der wäßrigen Lösung hat ΔH_F^L einen endlichen negativen Wert (zwischen 0 und -4), bei Chloroform liegt es praktisch bei 0. Dioxan bildet erwartungsgemäß ein endothermes System; zwar zeigen die von uns gemessenen ΔH_M -Werte, daß eine sehr komplexe Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie (mindestens zwei Maxima und ein Minimum) vorhanden ist; in dem für uns interessanten Konzentrationsbereich ergibt sich aber doch ein hoher positiver Wert (über 100 cal) der partiellen molaren Größe.

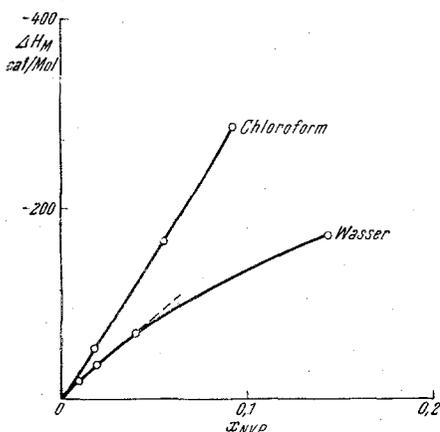


Abb. 1. Exotherme Mischungsenthalpien: NVP-Wasser, NVP-Chloroform.

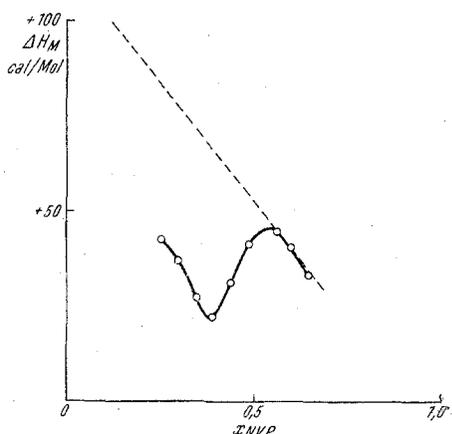


Abb. 2. Endotherme Mischungsenthalpien: NVP-Dioxan.

Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes.

Die mit Diallyl vernetzten Polyvinylpyrrolidone verhalten sich bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Quellung völlig reversibel, d. h. sie nehmen z. B. nach einer Quellung bei 90° , bei 20° wieder genau den gleichen Quellungsgrad an, den sie vorher hatten. Außerdem ist man hier sicher, daß sich bei der Temperaturänderung der Vernetzungsgrad der Proben auch nicht reversibel ändert, was ja bekanntlich z. B. die Temperaturabhängigkeit von Gelatinequellungen etwas unübersichtlich macht. In Tabelle 7 sind Quellungsmessungen an drei verschiedenen Proben in Wasser zusammengestellt.

Bei den verwendeten Proben, die bei 20° einen Quellungsgrad von etwa 18 haben, nimmt beim Erwärmen von 20° auf 70° die aufgenommene Wassermenge im Mittel um 34,6% der bei 20° aufgenommenen Menge ab. Der Quellungsgrad nimmt in dem untersuchten Temperaturbereich annähernd linear mit der Temperatur ab, und zwar beträgt seine Änderung im Mittel $-0,12$ pro Grad.

In Tabelle 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Quellung in einigen anderen Flüssigkeiten zusammengestellt.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit des Quellungs-
gleichgewichtes in Wasser.

Gewicht der Probe g	Quellungs- temp. °C	Gewicht im Quellungsleichgew. g	Quellungsgrad Q
0,0355	20	0,6500	18,3
	50	0,5195	14,6
	70	0,4300	12,1
0,0280	20	0,5310	18,95
	50	0,4346	15,5
	70	0,3625	12,9
0,0320	20	0,5768	18,0
	50	0,4712	14,7
	70	0,3885	12,15

Tabelle 8. Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades in
verschiedenen Flüssigkeiten.

Probe	Quelltemp. °C	Gewicht im Quellgleich- gewicht	Quellungsgrad
Dioxan.			
Teilchengewicht: 0,0390 g, Quellungsgrad in Wasser bei 20°: 18,6	20	0,0611	1,57
	50	0,0915	2,34
	80	0,1275	3,27
Methyläthylketon.			
Teilchengewicht: 0,0388 g, Quellungsgrad in Wasser bei 20°: 17,1	20	0,0645	1,69
	50	0,1087	2,86
Äthanol.			
Teilchengewicht: 0,0244 g, Quellungsgrad in Wasser bei 20°: 18,4	20	0,4105	18,3
	50	0,3915	17,3
Chloroform.			
Teilchengewicht: 0,0340 g, Quellungsgrad in Wasser bei 20°: 18,7	20	0,8385	24,6
	50	0,8200	24,0

Zur Charakterisierung der Proben ist jeweils auch der Quellungsgrad bei 20° in Wasser angegeben. In den beiden gering quellenden Flüssigkeiten nimmt die Quellung mit steigender Temperatur zu. Die relative Zunahme des Quellungsgrades bei Temperaturerhöhung ist sehr groß; beim Erwärmen von 20 auf 50° nimmt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge bei Dioxan um 138%, bei Methyläthylketon um 172% zu. Da-

gegen ist bei den stark quellenden Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit viel geringer als bei Wasser; die mittlere Änderung des Quellungsgrades zwischen 20 und 50° ist pro Grad bei Äthanol $-0,027$, bei Chloroform $-0,02$.

Soweit wir die partiellen Verdünnungsenthalpien bestimmt haben, hat die Temperaturabhängigkeit das thermodynamisch zu erwartende Vorzeichen; auch die quantitative Reihenfolge entspricht der Erwartung.

Führt man zur theoretischen Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes ebenfalls den statistischen Entropiewert ein, so erhält man aus

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = - \frac{\partial \Delta G_F}{\partial T} / \frac{\partial \Delta G_F}{\partial \varphi_P}$$

die Formel:

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = \frac{\Delta H_F^L}{T} \left/ \left[\frac{\partial \Delta H_F}{\partial \varphi_P} + R T \left(\frac{1}{3P - \varphi_P^{2/3}} - \frac{\varphi_P}{1 - \varphi_P} \right) \right] \right.$$

Diesen Ausdruck kann man nur auswerten, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Mischungsenthalpie kennt. In Ermangelung dieser Kenntnis geht man bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe meist so vor, daß man $\Delta H_F = K \varphi_P^2$ setzt. Nimmt man an, daß bei den hochquellenden Flüssigkeiten diese Beziehung zutrifft und verwendet man für kleine Werte von φ_P für ΔH_F^L den Näherungsausdruck

$$\Delta H_F^L = R T \left(\frac{\varphi_P^2}{2} - \frac{1}{P} \varphi_P^{1/3} \right),$$

so ist

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = - \Delta H_F^L \frac{3P}{5RT^2} \varphi_P^{2/3}.$$

Um zu sehen, wie weit dieser Ausdruck prinzipiell auf die Meßergebnisse anwendbar ist, wird am besten ΔH_F^L substituiert, so daß man schließlich eine Beziehung

$$P = \frac{10T}{3\varphi_P^{2/3}} \left(\frac{3}{5T\varphi_P} - \frac{d\frac{1}{\varphi_P}}{dT} \right)$$

erhält. Für $d\frac{1}{\varphi_P}/dT$ kann man, ohne einen ernstlichen Fehler zu machen, den Temperaturkoeffizienten des Quellungsgrades dQ/dT einsetzen, so daß man aus den experimentellen Daten P berechnen kann. Die Gleichung für P ist nur anwendbar, wenn bei 20° C $dQ/dT > -0,002 \cdot 1/\varphi_P$ ist, da sonst der Klammerausdruck negativ wird und negative Werte für P herauskommen würden, was natürlich sinnlos ist.

Von den untersuchten, stark quellenden Flüssigkeiten läßt sich also Wasser nicht durch einen solchen Formalismus behandeln. Für die Äthanolquellung und Chloroformquellung ist es bei der kleinen Temperaturabhängigkeit nicht möglich, einigermaßen exakte Werte für P zu berechnen; immer-

hin liegen diese zwischen 100 und 200 und stimmen größenordnungsmäßig mit dem Wert überein, der früher unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Quellungsenthalpie für das Monomere Null ist. Man kann versuchen, das Versagen im Falle des Wassers auf das Nichtzutreffen der angenommenen Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Quellungsenthalpie zurückzuführen. Ist etwa der Term $\frac{\partial \Delta H_F}{\partial \varphi_P}$ in der Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von φ_P so klein, daß man ihn neben dem anderen Teil des Nenners vernachlässigen kann, so nimmt der Ausdruck für P folgende Gestalt an:

$$P = 2 \left(\frac{3}{\varphi_P^{5/3}} - \frac{T}{\varphi_P^{2/3}} \frac{dQ}{dT} \right) / \left(3 - 6 T \varphi_P \frac{dQ}{dT} \right).$$

Damit wird für die Wasserquellung ein positiver und auch größenordnungsmäßig richtiger Wert für P erhalten. Es scheint also doch so zu sein, daß man die Quellungs-gleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone und ihre Temperaturabhängigkeit durch die einfachen statistischen Ansätze der *Flory-Huggins*-schen Theorie thermodynamisch prinzipiell richtig darstellen kann. Eine mehr ins einzelne gehende Untersuchung wird natürlich auch hier die Messung von Quellungsdrukken heranziehen müssen, wie wir das ja im Falle der Polystyrolquellungen eingehend gezeigt haben¹.

Quellungs-gleichgewichte in Gemischen. Wasser-Dioxan.

Die bisher mitgeteilten Versuche zeigen, daß die Quellungs-gleichgewichte des vernetzten Polyvinylpyrrolidons durch die in der Seitenkette befindliche N—CO-Gruppierung beherrscht werden: Flüssigkeitsmolekel, die nicht imstande sind, mit den Anziehungskräften zwischen diesen polaren Gruppen in Konkurrenz zu treten (am besten offenbar durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken), werden wenig oder gar nicht aufgenommen.

Einen weitergehenden Einblick in die molekularen Wechselwirkungen wird man durch Versuche über bevorzugte Absorption aus Mischungen erhalten. Im Anschluß an die Quellungsversuche in reinen Flüssigkeiten ist das Verhalten der Mischung aus einer gut und einer schlecht quellenden Flüssigkeit interessant. Wir haben das System Wasser-Dioxan untersucht.

Die Quellung wurde immer in einer möglichst geringen Menge des Flüssigkeitgemisches vorgenommen, so daß eine bevorzugte Absorption des Wassers an einer Änderung der Zusammensetzung der nicht aufgenommenen Flüssigkeit festgestellt werden kann. Die Flüssigkeitszusammensetzung wurde durch Messung des Brechungsindex n_D^{20} bestimmt.

Die verwendeten Proben haben alle in reinem Wasser einen Quellungsgrad von rund 18. In der wasserreichsten Mischung wird praktisch der-

Tabelle 9. Quellung in Wasser-Dioxan-Gemischen.

Flüssigkeitsmischung					Vernetztes Polyvinylpyrrolidon		
Gewicht	Dioxan		n_D^{20}		Gewicht		Quellungs- grad
	Molen- bruch	Gewichts- bruch	vor der Quellung	im Quellungs- gleich- gewicht	der Teilchen	im Quellungs- gleich- gewicht	
2,033	0,175	0,508	1,3828	1,3828	0,0440	0,7622	18,8
2,194	0,33	0,71	1,3998	1,3998	0,0400	0,4555	11,4
1,9058	0,50	0,83	1,4076	1,4076	0,0370	0,1648	4,46
1,6754	0,763	0,94	1,4167	1,4168	0,0270	0,0505	1,87

selbe Quellungsgrad wie in reinem Wasser erreicht, während die dioxanreichste nicht mehr sehr viel über dem Quellungsgrad in reinem Dioxan liegt. Es ist also mit den gewählten Mischungen der ganze Bereich erfaßt, in dem eine Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Zusammensetzung zu erwarten ist. Offenbar ist es bei Verwendung geeigneter Mischungen möglich, jeden beliebigen Gleichgewichtsquellungsgrad in diesen Grenzen zu erhalten. Um so auffälliger ist es daher, daß bei den ersten drei Quellungen keine Veränderung der Zusammensetzung der Quellungsflüssigkeit durch die Quellung eintritt.

Dabei ist die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch die günstige Lage der Brechungsindizes der reinen Flüssigkeiten verhältnismäßig gut; es entspricht einer Änderung des Brechungsindex um 0,0001 eine Änderung des Gewichtsbruchanteiles um 0,0013; bei dem ungünstigen Verhältnis zwischen gesamter und aufgenommener Quellungsflüssigkeit bei Vers. 3 fällt allerdings eine Änderung der Wassermenge in der aufgenommenen Flüssigkeit um 10% noch in die Fehlergrenze. Vers. 4 liegt schon in einem Bereich, wo die angewandte Methode der Konzentrationsbestimmung keine Aussage mehr zuläßt.

Bei den hohen Quellungsgraden sind die Netzketten auf mehr als das Doppelte ihrer Länge im ungequollenen Zustand gedehnt; für diesen Zustand gilt der Befund, daß praktisch keine bevorzugte Absorption des guten Quellungsmediums stattfindet. Man kann daraus noch keinen ganz sicheren Schluß auf das Verhalten des gelösten Polyvinylpyrrolidons in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen ziehen, da der Zustand der gelösten Molekel wahrscheinlich viel mehr dem der Netzketten eines sehr wenig gequollenen Gels ähnelt und für solche, nach Versuch 4, eine stark bevorzugte Aufnahme des Lösungsmittels möglich ist.

Lösungen von Nichtelektrolyten.

Wegen der bekannten Einwirkungen von Harnstofflösungen auf Eiweißstoffe, schien uns auch das Quellungsverhalten des vernetzten PVP

in Harnstofflösungen interessant. In Tabelle 10 sind einige Versuche angeführt.

Tabelle 10. Quellung in Harnstofflösungen.

Lösung		Vernetztes PVP		Quellungs- grad	Harnstoff- konzentration in der Quellungs- flüssigkeit im Gleichgewicht
Konzentration Mol/l	Harnstoff in Quellungsflüssigkeit Menge Mole	g	Grundmole		
$3,87 \cdot 10^{-1}$	$19,35 \cdot 10^{-4}$	0,0424	$3,82 \cdot 10^{-4}$	17,2	unverändert
$1,94 \cdot 10^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-4}$	0,0314	$2,83 \cdot 10^{-4}$	17,2	„
$1,94 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	0,0455	$4,10 \cdot 10^{-4}$	17,7	„

Auch hier tritt keine bevorzugte Aufnahme des Harnstoffs in das Gel auf. Besonders beweisend ist in dieser Hinsicht der letzte Versuch, bei dem infolge des günstigen Verhältnisses zwischen der Zahl der angebotenen Mole Harnstoff und der Mole >N-CO -Gruppen in der Quellung auch eine geringe Verbindungsbildung hätte bemerkt werden müssen. Man muß daraus schließen, daß auch in wäßrigen Lösungen bei den verwendeten Konzentrationen (die der >N-C-O -Gruppen in der Quellung ist etwa $5 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) keine merkliche Verbindungsbildung stattfindet.

Das bedeutet, daß durch den großen Überschuß des Lösungsmittels eben alle Komplexgleichgewichte auf die Seite von Komplexverbindungen mit dem Lösungsmittel verschoben sind, was ja bei der extrem großen Löslichkeit des Harnstoffs in Wasser verständlich ist.

Obwohl Harnstoff in Alkohol viel weniger löslich ist, verhält sich aber auch eine alkoholische Harnstofflösung ganz analog. Eine Probe, die $3 \cdot 10^{-4}$ Mole >N-CO -Gruppen enthielt, verursachte beim Quellen einer 0,27 molaren Harnstofflösung, Quellungsgrad 17,3, die im ganzen $5,3 \cdot 10^{-4}$ Mole Harnstoff enthielt, keine meßbare Konzentrationsänderung.

Auch eine 0,1 m wäßrige Rohrzuckerlösung ergab keine Änderung des Quellungsgrades gegenüber Wasser.

Farbstofflösungen.

Es wurden Methylenblau-(Farbstoffkation) und Eosin-(Farbstoff-anion)-lösungen untersucht. Die Quellungsgrade wurden durch die Farbstoffe nicht merklich beeinflusst. Beim Methylenblau trat auch keine Absorption des Farbstoffs durch das Gel auf. Bei einer Methylenblaukonzentration von 0,3 und 0,15 g/l war der Verteilungskoeffizient des Farbstoffes zwischen Gel und Außenlösung gleich eins. Dabei war in einem Falle die Zahl der >N-CO -Gruppen 800mal so groß als die der

anwesenden Methylenblaumolekel, so daß also auch schon eine kleine Anlagerungstendenz hätte bemerkt werden müssen.

Grundsätzlich anders verhielten sich die Eosinlösungen. Hier trat immer eine merkliche Anreicherung des Farbstoffs im Gel auf. Quantitative Angaben können zunächst noch nicht gemacht werden, da die Farbe von Eosinlösungen durch kleine Spuren gelösten PVP verändert wird und die kolorimetrische Bestimmung daher auf Schwierigkeiten stößt.

Der Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen zeigt sich auch, wenn man das in Farbstofflösung gequollene Gel in reines Wasser einbringt. Während sich das Methylenblau verhältnismäßig rasch gleichmäßig zwischen Gel und Wasser verteilt, bleibt das Eosin im Gel immer in bedeutend höherer Konzentration und ist auch durch oftmaliges Wechseln des Wassers nicht völlig daraus zu entfernen. Noch stärker wird Kongorot festgehalten; hier gibt das Gel auch nach langer Zeit keine merkliche Menge an das Wasser ab.

Zu einer ähnlichen Unterscheidung ist schon *Oster*⁷ bei der Untersuchung des Einflusses von PVP-Lösungen auf das Absorptionsspektrum von Farbstofflösungen gekommen.

Elektrolytlösungen.

In verdünnten Elektrolytlösungen bis zu etwa 0,1 n ist keine merkliche Änderung des Quellungsgrades gegenüber reinem Wasser festzustellen. In höher konzentrierten Lösungen ist die Wirkung *mehrwertiger Anionen* bemerkenswert. Sie setzen den Quellungsgrad herab. Ein höher vernetztes Teilchen mit einem Quellungsgrad in Wasser von 9,0 quoll in 1 n K_2SO_4 -Lösung auf sein 5,1faches Gewicht; in 2 n $CuSO_4$ quillt ein Teilchen vom Wasserquellungsgrad 6,5 auf das 2,7fache, eines vom Wasserquellungsgrad 17,5 auf das 3,13fache. In 1 n Na_3PO_4 quillt ein Teilchen mit Wasserquellungsgrad 9,9 auf das 3,5fache. Höherwertige Kationen haben keine solche Wirkung.

Im Falle des Kupfersulfats wurde untersucht, ob eine Absorption der Ionen durch das Gel stattfindet. Ein Teilchen von 0,0355 g quoll in 2 ccm einer 2,02 normalen $CuSO_4$ -Lösung und nahm dabei 0,0681 g Lösung auf. Die Konzentration der Außenlösung im Quellungs-gleichgewicht war 2,08 normal. Es findet also sicher keine Absorption von Cu^{++} - oder SO_4^{--} -Ionen statt.

Jodlösungen.

Eine große Aufnahmefähigkeit besitzen Polyvinylpyrrolidongele für Jod. In Tabelle 11 sind einige diesbezügliche Versuche zusammengestellt.

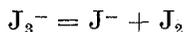
⁷ G. Oster, J. Polymer Sci. 9, 953 (1952).

Die Proben wurden in einer wäßrigen Kaliumjodid-Jod-Lösung quellen gelassen; aus der Messung der Jod- und Jodidkonzentration und den bekannten Ausgangskonzentrationen wurden die Gleichgewichtsdaten bestimmt. Dabei zeigte sich, daß zwar das Jod im Gel stark angereichert wird, dagegen die Jodidionenkonzentration praktisch ungeändert bleibt. Das beweist, daß nicht die J_3^- -Ionen absorbiert werden, sondern J_2 -Molekel.

Tabelle II. Quellung von vernetztem PVP in KJ- J_2 -Lösungen. Gleichgewichtskonzentrationen.

Nr.	Außenlösung		Gel		$\frac{c_{J_2}}{c_{J_3^-}}$	Quellungs-grad
	J_2 Mol/l c_{J_2}	J^- Mol/l c_{J^-}	J_2 Mol/l c'_{J_2}	Mol J_2 /Grundmol PVP		
1	0,00425	0,242	0,945	0,255	222	5,04
2	0,013	0,216	1,33	0,36	102	5,3
3	0,0158	0,126	1,54	0,40	97,5	5,05
4	0,017	0,242	1,50	0,35	88,5	4,55
5	0,0465	0,251	1,97	0,49	42,5	5,0
6	0,071	0,242	2,34	0,53	33	4,45

Die Verteilung des Jods zwischen Außenlösung und Gel läßt sich nicht durch ein einfaches chemisches Gleichgewicht wiedergeben. Dabei ist die geringe Abhängigkeit der aufgenommenen Jodmenge von der Außenkonzentration auffällig. Bei den Versuchen 1, 4 und 6 (gleiche Jodidkonzentration) besteht eine Proportionalität zu $c_{J_2}^{1/4}$. Verringerung der Jodidkonzentration (Versuch 3) erhöht die Jodaufnahme. Das ist verständlich, wenn von dem Polyvinylpyrrolidon die J_2 -Molekel aufgenommen werden, da deren Konzentration in der Lösung nach *Noyes* und *Seidenstricker*⁸ durch das Gleichgewicht



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{c_{J^-} \cdot c_{J_2}}{c_{J_3^-}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ (bei } 25^\circ \text{)}$$

bestimmt ist. Bei den von uns verwendeten Konzentrationen ist die Konzentration des molekularen Jods in der Lösung der analytisch bestimmten Jodkonzentration direkt und der analytisch bestimmten Jodidkonzentration umgekehrt proportional. Man erkennt aus den angeführten Zahlen, daß der Pyrrolidon-Jodkomplex jedenfalls noch bedeutend beständiger ist als das Trijodidion.

⁸ A. A. Noyes und J. Seidenstricker, Z. physik. Chem. 27, 357 (1898).

Die zweite auffällige Eigenschaft dieser Quellung ist die starke Herabsetzung des Quellungsgrades gegenüber dem in Wasser, der bei allen Substanzen der Tabelle II etwa 17,5 beträgt. Eine solche Herabsetzung tritt nicht ein, wenn man die Quellung in einer wäßrigen Jodlösung ohne Anwesenheit von Kaliumjodid vornimmt; durch die Anwendung von festem Jod als Bodenkörper kann man nämlich ebenfalls die Aufnahme größerer Jodmengen in das Gel erreichen. Auch alkohol. Jodlösungen verhalten sich bezüglich des Quellungsgrades etwa wie reiner Alkohol. Bei ihnen ist, wie ja zu erwarten, die Aufnahme in das Gel bedeutend schwächer. Der Verteilungskoeffizient zwischen Gel und Außenlösung ist etwa 1,5.

Andererseits hat auch eine reine Kaliumjodidlösung entsprechender Konzentration keinen Effekt auf den Quellungsgrad, der irgendwie mit der Kaliumjodid-Jodlösung vergleichbar wäre.

Es bleibt als Erklärung nur die Annahme, daß das im Pyrrolidon komplex gebundene Jod doch noch einer gewissen Wechselwirkung mit Jodidionen fähig ist und durch diese eine Nebenvalenzvernetzung in dem Gel erzeugt wird. Nach allem, was wir über den Zusammenhang zwischen Vernetzung und Quellungsgrad wissen, genügt die Bindung eines *kleinen* Bruchteils des aufgenommenen Jods in der angenommenen Weise, um die beobachtete Herabsetzung des Quellungsgrades zu erklären und man kann verstehen, daß man eine so kleine Anreicherung der Jodidionen im Gel nicht mehr feststellen kann. Eine Bestätigung erfährt die vorgebrachte Erklärung dadurch, daß man tatsächlich an einem PVP-Gel, das zunächst aus einer gesättigten wäßrigen Jodlösung eine merkliche Menge Jod aufgenommen hat, durch darauffolgendes Einbringen in eine Kaliumjodidlösung einen Rückgang des Quellungsgrades erreichen kann. Man hat hier also einen Fall, in dem man den Mechanismus einer *Nebenvalenzvernetzung* erkennen kann, und es soll darauf hingewiesen werden, daß man durch Reduktion und Oxydation den Quellungsgrad solcher Gele in reversibler Weise zu ändern imstande sein muß.

Die Aufnahme von Fremdstoffen durch Polyvinylpyrrolidon spielt, neben der rein osmotischen Wirkung des PVP, in dessen medizinischer Anwendung eine gewisse Rolle. Wir glauben, daß man durch die Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten zwischen den hier beschriebenen Polyvinylpyrrolidongelen und den interessierenden Lösungen in der Lage ist, solche Fremdstoffaufnahmen in einfacher und genauer Weise festzustellen.

Wir sind der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons zu großem Dank verpflichtet.