



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 859

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 06 84
(21) PV 4401-84

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 20/22,
B 01 J 20/30

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 12 87

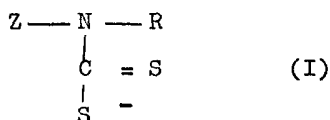
(75)
Autor vynálezu

DROBNÍK JAROSLAV doc.RNDr.CSc., PRAHA;
ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ

(54)

Polymerní materiál s navázanými alkyldithiokarbamátovými skupinami a způsob jeho přípravy

Předmětem vynálezu je polymerní materiál s navázanými alkyldithiokarbamátovými skupinami vyznačený tím, že na polyakrylátový, polymethakrylátový, polystyrenový nebo polyaspartamidový řetězec je navázáno 0,1 až 90 % teoretického množství jednotek obecného vzorce (I)



kde R je alkyl nebo hydroxyalkyl s 1 až 3 atomy uhlíku a Z skupina spojující alkyldithiokarbamátovou jednotku s polymerním řetězcem, vybraná ze skupiny zahrnující $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$ a $-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Alkyldithiokarbamátová skupina je součástí nikoliv hlavního, nýbrž bočního řetězce, čímž se významně zlepšuje její přítupnost. Tomu nasvědčuje i vysoká sorpční kapacita pro ionty kovů jak dokumentují příklady. Obecnost syntézy tak umožňuje získat polymery s alkyldithiokarbamátovými skupinami v rozpustné formě, ale také ve formě sesítěné již jako gelový nebo makroporózní sorbent.

Vynález se týká polymerního materiálu s alkyldithiokarbamátovými skupinami a způsob^u jeho přípravy.

Alkyldithiokarbamátová skupina (dále ADTC-skupina) je známá svou chelatační schopností pro ionty těžkých kovů. Její chelatační schopnosti jsou dobře prostudovány a vedly k použití tohoto činidla k maskování, odstraňování, stanovení a dělení iontů těžkých kovů. Většinou se pro tyto účely používá diethyldithiokarbamát sodný nebo obdobné nízkomolekulární sloučeniny odvozené od piperidinů. Vzniklé cheláty těžkých kovů jsou zpravidla značně lipofilní, takže je lze vytřepávat do rozpouštědel s vodou nemísitelných, například chloroformu. Chloroformový roztok lze dále podrobit chromatografií a tak ionty kovů stanovit odděleně ve směsi. Jiné metody využívají rozdílů v rovnovážných konstantách a tedy vzájemného vytěsňování jednotlivých kovových iontů. Výchozím reagens je v tomto případě zpravidla diethyldithiokarbamát zinečnatý, rozpuštěný v organickém rozpouštědle, v němž dochází při třepání s vodným roztokem k výměně iontů kovů, obsažených ve vodné fázi ~~za~~ zinek obsažený v organické fázi. Vodorozpustné diethyldithiokarbamáty alkalických kovů byly navrženy jako antidotum při léčbě preparáty obsahujícími těžké kovy, například cis-diammindichloroplatnatým komplexem.

Pro řadu aplikací je vhodnější zakotvit ADTC-skupiny na polymerním nosiči. ~~Tak~~ například D. S. Hackett a S. Siggia (v "Environmental Analysis", vyd. G. W. Ewing, Academic press, New York 1977, str. 253) popsali sorbent připravený síťováním polyethyleniminu a následnou derivatizací amino skupiny hlavního polymerního řetězce sirouhlíkem. Tento sorbent byl s úspěchem použit pro analýzu stopových prvků v moči (R. M. Barnes, J. S. Genna, Anal. Chem. 51,

1065, 1979), stanovení přechodových kovů, vzácných zemin a thoria (A. Miyazaki, R. M. Barnes, Anal. Chem. 53,299, 1981) a pod.

Nevýhodou zmíněného sorbentu je jeho malá definovatelnost z chemického hlediska, obtíže při přípravě a konečně jediná dostupná forma. Tyto nevýhody překonává tento vynález, umožňující jednoduchým způsobem připravit polymerní materiál s alkyldithiokarbamátovými skupinami v rozpustné i sesítené formě.

Předmětem vynálezu je polymerní materiál s navázanými alkyldithiokarbamátovými skupinami vyznačený tím, že na polyakrylátový, polymethakrylátový, polystyrenový nebo polyaspartamidový řetězec je navázané 0,1 až 90% teoretického množství jednotek obecného vzorce I



kde R je alkyl nebo hydroxyalkyl s 1 až 3 atomy uhlíku a Z skupina spojující alkyldithiokarbamátovou jednotku s polymerním řetězcem, vybraná ze skupiny zahrnující $-COOCH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH_2CONHCH_2CH_2-$, $-CONHCH_2CH_2-$ a $-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2CH_2-$.

Polymerní materiál s alkyldithiokarbamátovými skupinami lze připravit způsobem podle vynálezu, jež spočívá v tom, že výchozí polymerní materiál obsahující sekundární aminoskupiny obecného vzorce (II) v bočním řetězci



kde Z a R má stejný význam jako nahoře, se smísí až s pětinasobným molárním přebytkem hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu rozpustným ve vodě a až dvojnásobným molárním přebytkem sirouhlíku, obojí vztaženo z obsahu skupiny (II), a při teplotě 10 až 50°C ponechá reagovat až 24 hodin.

Kromě již zmíněné výhody snadné přípravy i manipulace s produkty je třeba vyzvednout skutečnost, že alkyldithiokarbamátová skupina je součástí nikoliv hlavního, nýbrž bočního řetězce, čímž se významě zlepšuje její přístupnost. Tomu nasvědčuje i vysoká sorpční kapacita pro ionty kovů jak dokumentují příklady. Obecnost synthe-

sy tak umožňuje získat polymery také ve formě sesíťené, ať již jako gelový nebo makroporézní sorbent.

Vynález je blíže dokumentován následujícími příklady:

Příklad 1

Sférický makroporézní nosič, připravený kopolymerizací glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu (1 díl) byl suspendován v 1,4-dioxanu (3 díly) a přidán isopropylamin (5 dílů). Po 24 hod. mírného potřepávání za zvýšené teploty se nosič zfiltruje a promyje vodou do vymizení reakce na amin. Produkt reakce má k polymethakrylátovému řetězci připojeny skupiny $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$. Poté byl opět resuspendován v 3 dílech 2 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného (NaOH) a přidáno 0,5 dílu sirouhlíku (CS₂) a intenzivně třepáno 24 hod. při teplotě místnosti. Poté byl polymer odfiltrován, promyt acetonem, případně extrahován acetonem. Složení: C 47,06%, H 6,17%, S 6,98%, N 2,51%. Protřepáním s roztokem síranu měďnatého (CuSO₄) a stanovením úbytku mědi byla zjištěna kapacita 1,12 mmol/g.

Příklad 2

Sférický makroporézní nosič jako v příkladu 1 byl zreagován s 1 dílem ethanolaminu rozpuštěném v 5 dílech vody a získán polymer nesoucí skupiny $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Další postup byl obdobný jako v příkladu 1. Zjištěná kapacita 1,24 mmol/g.

Příklad 3

Polysukcinimid průměrné mol. hmotnosti 20.000 byl rozpuštěn na 10% roztok v dimethylformamidu. Přidáno 1,25 molární přebytek (na sukcinimidovou jednotku) N-(2-hydroxyethyl)ethylendiaminu a za míchání reagováno při pokojové teplotě 24 hodin. Štěpením polysukcinimidu aminem byl získán polyaspartamidový řetězec s bočními skupinami $-\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, který byl dialyzován vodou. Roztok polymeru upraven odpařením na původní objem a přidáno pětinašobné molární množství uhličitanu sodného (Na₂CO₃) a dvojnásobné

sirouhlíku (CS_2). Třepáno 24 hodin za kontroly pH, které je třeba udržovat nad 9,5. Čištěno dialýzou proti 0,02% Na_2CO_3 . Obsah síry 19,51%, t.j. 87,5% teorie.

Příklad 4

Polysukcinimid jako v příkladu 3 reagován s 0,2 molárním přebytkem N-(2-hydroxyethyl)ethylendiaminu 48 hodin a poté 6 hodin s 2 ekvivalenty ethanolaminu. Ostatní postup jako v příkladu 3. Výsledný polymer měl 10,2 mol. % ADTC-skupin.

Příklad 5

Kopolymer N-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu a 4-nitrofenyl-esteru kyseliny methakrylové byl rozpuštěn v dimethylformamidu (DMF). K roztoku bylo přidáno 1,5 molárního množství (na nitrofenylové estery) N-(2-hydroxyethyl)ethylendiaminu a ponecháno reagovat 24 hod. Produkt obsahoval na methakrylátovém řetězci navázané skupiny $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Polymer byl přesrážen směsí aceton : ether 1 : 1 a rozpuštěn v 5% vodném roztoku uhličitanu sodného (Na_2CO_3). Byl přidán 4 molární přebytek sirouhlíku (CS_2) a třepáno přes noc. Získaný polymer byl čištěn dialýzou proti 0,02% Na_2CO_3 . Výtěžek odpovídal 84% substituce (vztaženo na nitrofenylové skupiny).

Příklad 6

1 díl poly[(2-N-methylaminoethyl)styrenu] sesítěného 2% technického divinylbenzenu, obsahující na hlavním řetězci navázané skupiny , byl suspendován ve směsi sestávající z 5 dílů 0,2 mol/l KOH a 2 dílů sirouhlíku a směs míchána při teplotě 50°C 10 hodin. Polymer byl odfiltrován, promyt několikanásobným objemem vody a alkoholu a vysušen. Elementární analýzou nalezeno v polymeru 4,5% hmot. síry.

1. Polymerní materiál s navázanými alkyldithiokarbamátovými skupinami vyznačený tím, že na polyakrylátový, polymethakrylátový, polystyrenový nebo polyaspartamidový řetězec jen navázáno 0,1 až 90% teoretického množství jednotek obecného vzorce I



kde R je alkyl nebo hydroxyalkyl s 1 - 3 atomy uhlíku a Z skupina spojující alkyldithiokarbamátovou jednotku s polymerním řetězcem, vybraná ze skupiny zahrnující $\text{—COOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $\text{—CONHCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ a $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$.

2. Způsob přípravy polymerního materiálu s navázanými alkyldithiokarbamátovými skupinami podle bodu 1 vyznačený tím, že výchozí polymerní materiál obsahující sekundární aminoskupiny obecného vzorce (II) v bočním řetězci



kde Z a R má stejný význam jako v bodě 1 se smísí až s pětinašobným molárním přebytkem hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu rozpuštěným ve vodě a až dvojnásobným molárním přebytkem sirouhlíku, obojí vztaženo k obsahu skupin (II), a při teplotě 10 - 50°C ponechá reagovat až 24 hodin.