



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 361

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 11 80
(21) PV 7418-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 20/26

(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu HRADIL JIŘÍ ing.CSc., PRAHA, SVEC FRANTIŠEK ing.CSc., HŘEBEC

(54) Polymerní sorbent s iontově výměnnými funkčními skupinami

1

Vynález se týká polymerního sorbentu s iontově výměnnými funkčními skupinami vázanými na polymer vazbou -C-N- amidického typu.

V současné době se k přípravě funkčních polymerů využívá nejčastěji kovalentní vazby -C-C-, které zaručuje dostatečnou stálost připravených látek, v některých případech je však syntéza obtížnější. Proto volí někteří autoři vazbu -C-OC- esterového typu -CH₂-O-CO- neb -S-N- sulfoamidového typu -SO₂-NH-, které je snadněji připravitelné z reaktivních sloučenin, je však málo stabilní. Je náchylné zejména k hydrolytickému štěpení. Tak například vazba esterového typu je štěpitelná již 0,25 M NaOH za normální teploty.

Z toho plyne, že existuje přímý příčinný vztah mezi reaktivitou použitých reaktivních sloučenin a stabilitou vazby. Způsob vazby funkčních skupin lze proto z tohoto hlediska vhodně optimalizovat. Příklad vazby kyseliny ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctové na celulosu pomocí esterové vazby je popsán v čs. autorském osvědčení č. 211 634.

Předmětem předloženého vynálezu je polymerní sorbent s iontově výměnnými funkčními skupinami, ve kterém jsou funkční skupiny k polymeru vázány -C-N- vazbou amidického typu vzorce -NH-CO-. Vazbou -C-N- amidického typu lze modifikovat polymer obsahující primární aminoskupiny neb karboxylové skupiny pomocí nízkomolekulárních neb vysokomolekulárních látek obsahujících vedle funkčních skupin alespoň jednu karboxylovou neb primár-

ní amonogrupinou pomocí karboxylových a polykarboxylových kyselin jako například kyseliny ohlonoctové, kyseliny šřavelové, kyseliny itakonové, kyseliny polyakrylové, kyseliny ethylendiamin-N,N,N,N- tetraoetové a podobně. Naproti tomu polymer obsahující karboxylové skupiny lze tímto způsobem modifikovat pomocí látek obsahující alespoň jednu primární aminogrupinu jako například ethylendiaminem, 1,76-diaminohexanem, 3-dimethyl-amino-1-propylaminem, polyethyleniminem a podobně. Zatím oo prvním způsobem lze připravít polymer s reaktivními neb slabě kyselými výhodněji karboxymethylovými skupinami, druhým způsobem se výhodněji připravují polymery se slabě neb středně basickými skupinami, které však mohou sloužit jako meziprodukt pro přípravu silně basických skupin.

Jako nosiče funkčních skupin lze použít polymerů nejružnější chemické struktury, protože v tomto směru je navrhovaná vazba poměrně málo omezována. Lze tedy například použít aminolysovaný poly(ě,3-epoxypropylmethakrylát) nebo chlormethylovaný polystyren nebo poly(2-halogenalkylmethakrylát), resp. akrylát dále pak biopolymery jako například 2-aminoethylcelulosu, aminodesoxycelulosu a pod. Analogicky lze použít polymerů s karboxylovými skupinami jako například kyseliny polyakrylové, polymethakrylové, karboxymethylcelulosity. Stejně tak je možné použít kopolymerů výše uvedených látek s výhodou v perlové standardní nebo lépe makroporesní formě.

Způsob vazby funkčních skupin na polymer lze uskutečnit několikařým níže objasňovaným způsobem. Polymer s karboxylovými nebo primárními aminogrupinami se uvede ve styk s činidlem, obsahujícím nejméně jednu primární aminogrupinu, resp. karboxylovou skupinu, rozpuštěným ve vodě neb organickém rozpouštědle (například formamidu, pyridinu, N,N-dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu). S výhodou lze v tomto případě využít dynamického postupu dle řs.a.o. 208 638. V tomto stupni se věže činidlo na polymer iontovou vazbou typu $\text{-COO}^- \text{NH}_3^+$, které přechází ve druhém stupni zahřátím na teplotu 120-200 °C po dobu 5-30 minut nebo použitím dehydratačního činidla například dioyklohexylkarbodiimidu na řžadanou -C-N- vazbu amidického typu -NH-CO- . Podobně lze připravit v případě teplotně málo stabilních látek řžadanou vazbu převedením karboxylové skupiny působením thionylchloridu nebo chloranhydridu na skupinu acylchloridovou a následující reakcí s primární aminogrupinou se v přítomnosti alkalí vytvoří řždaná -C-N- vazba amidického typu.

Vazba funkčních skupin na polymer pomocí -C-N- vazby amidického typu je dostatečně stěls. K její hydrolyse dochází ohřevem na 120 °C po dobu 12 hodin s kyselinou ohlorovodíkovou (1:1). Hydrolysa v alkalickém prostředí, na rozdíl od esterové vazby, probíhá pomaleji. Jak je uvedeno v příkladech za normální teploty působení elučních činidel -1M NaOH a 3M H_2SO_4 - nevyvolávalo hydrolysu polymeru, která by se projevila poklesem obsahu funkčních skupin.

Vazba C-N amidického typu na připravených polymerech byla prokázána pomocí infračervených spekter přítomností pásu amid I a amid II při 1680 a 1550 cm^{-1}

Polymery s funkčními skupinami připravené dle výsledzu mají celou řadu použití. Zejména pak nalézají uplatnění jako sorbenty těžkých kovů, biologických látek a nosiče biologických funkcí. Jak je uvedeno v příkladech dochází k selektivnímu záchytu těžkých

kovů reprezentovaných Cu^{2+} v přítomnosti alkalických kovů. Takový selektivní sorbent je tedy vhodný k záchytu těžkých kovů z odpadních vod, případně k jejich těžbě. Připravené funkční polymery jsou tedy použitelné pro ochranu životního prostředí.

Další aplikací připravených funkčních polymerů je jejich použití jako nosičů biologických látek, enzymů, koenzymů, inhibitorů enzymů, protilátek, antigenů, hormonů, imunoaktivních sloučenin, antibiotik, buněk a podobně. Dále pak jsou tyto polymery vhodné k záchytu a separaci biologických látek.

Níže uvedené příklady ilustrují předmět vynálezu, aniž by se tím rozsah vynálezu omezoval.

Příklad 1

Makroporesní kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylát-co-ethylen dimethakrylát (40 hmot. %) - 2 díly - aminolysovaný vodným amoniakem (8 hodin, 40 °C) obsahoval 1,92 mmol/g primárních amonoskupin byl v kolonce prokapán horkým roztokem kyseliny ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctové (1,1 dílu ve 400 dílech destilované vody). Pak byl polymer promyt destilovanou vodou, methanolem a vysušen do konst. hmotnosti ve vakuové sušárně (70 °C, 1,3 Pa, 12 hodin) a poté byl polymer v tenké vrstvě -0,5 cm- zahřát na teplotu 160 °C na dobu 5 minut. Po promytí 1M NaOH byl stanoven obsah karboxylových skupin: 0,79 mmol/g a sorpce Cu^{2+} z neutrálního prostředí sorbentem v Na^+ -formě: 0,40 mmol Cu^{2+} /g. Mědnatý kationt je plně desorbovatelný 3M H_2SO_4 .

Příklad 2

2-aminoethylcelulosa (1,86 g nabobtnalé obsahující 5,67 g H_2O /g) v perlové formě připravené působením 2-aminoethylsulfátu na alkalické celulosy obsahující 0,57 mmol NH_2 -skupin/g a 5,67 g H_2O /g byla promyta 0,14 g kyseliny ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctové v 200 cm^3 horké vody. Po promytí celulosy destilovanou vodou a methylalkoholem byl vzorek vysušen a zahřát postupem uvedeným v příkladu 1.

Po promytí 1M NaOH obsahovala takto modifikovaná celulóza 1,02 mmol COOH skupin/g a její objem vrstvy nabobtnalé ve vodě byl 4,2 cm^3 /g. Tento sorbent sorboval v neutrálním prostředí v Na^+ -formě 0,39 mmol Cu^{2+} /g, která byla plně regenerovatelná.

Příklad 3

Makroporesní kopolymer styrenu a divinylbenzenu následně chlormethylovaný (obsah Cl: 10,76 hmot. %) byl aminolysován vodným amoniakem (12 hodin, 40 °C). Pak byla na tento kopolymer vázána peptidickou vazbou kyselina ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctová postupem podle příkladu 1 s tím, že tato kyselina byla rozpuštěna ve formamidu. Takto modifikovaný kopolymer obsahoval 0,1 mmol COOH /g a sorboval 0,05 mmol Cu /g za výše uvedených podmínek.

Příklad 4

Makroporesní kopolymer 2-hydroxyethylmethakrylát-co-ethylendimethakrylát (40 hmot. %) -1 díl-následně chlorovaný a obsahující 3,59 mmol Cl/g byl aminolysován a podroben reakci s 1,049 g kyseliny ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctovou ve 400 cm^3 destilované vody za podmínek uvedených v příkladu 1. Tento kopolymer obsahoval 0,1 mmol COOH skupin/g

a sorboval 0,03 mmol Cu^{2+} /g.

Příklad 5

Makroporesní kopolymer s primárními aminoskupinami dle příkladu 1 byl reagován s kyselinou ethylendiamin-N,N,N,N-tetraoctovou stejným způsobem s tím rozdílem, že jejich sůl byla zahřívána na 160 °C po dobu 40 minut. Takto připravený sorbent, promytý 1M NaOH a destilovanou vodou sorboval v Na-formě z neutrálního prostředí 0,61 mmol Cu^{2+} /g a obsahoval dle nepřímé titrace 0,992 mmol COOH skupin/g.

Při opakované eluci Cu^{2+} 3M H_2SO_4 a neutralisací 1M NaOH se kapacita vůči Cu^{2+} neměnila, což svědčí o stabilitě vazby sorpčně aktivních skupin ethylenaminotrioctových.

Sorbent v H^+ formě sorboval 0,26 mmol Cu^{2+} /g.

Příklad 6

Perlová CM-celulosa (1 díl) obsahující 1,88 mmol COOH skupin/g a 6,90 g H_2O /g byla na fritě prokapána 1 dílem diethylentriaminu, promyt 20 díly methylalkoholu, vysušen a zahřát na teplotu 160 °C po dobu 30 minut. Produkt byl promyt 1M NaOH (30 dílů) destilovanou vodou.

Sorbent obsahoval 1,36 mmol $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ skupin/g.

Příklad 7

Makroporesní kopolymer kyseliny akrylové s divinylbenzenem (2,2 dílu) obsahující 3,8 mmol COOH skupin/ cm^3 o zrnitosti 0,3 - 1,0 mm bylo na fritě prokapáno 1 dílem 1-diethylamino-3-propylaminu a 30 díly methylalkoholu, vysušen a zahřát na 30 minut na teplotu 160 °C. Pak byl sorbent promyt 1M NaOH destilovanou vodou a stanoven obsah diethylaminopropylových skupin, které byla 3,0 mmol/g.

Příklad 8

Makroporesní kopolymer s primárními aminoskupinami (1 díl) dle příkladu 1 reagoval s 0,75 díly karboxymethylcelulosity (viskozita 1 %-ního roztoku 5-15 cP, alkalita 4 % NaOH) v 25 dílech vody. Postupem dle příkladu 1 byl získán produkt obsahující 1,08 mmol COOH skupin/g.

Příklad 9

Perlová CM-celulosa (2 díly) dle příkladu 6 reagovala s 0,44 díly polyethyleniminu (M.hm. 40 000) v 25 dílech vody. Týmž postupem byl získán produkt s 2,4 mmol/g slabě basiokých polyethyleniminových skupin/g.

Příklad 10

Na makroporesní kopolymer s primárními aminoskupinami (1 díl) dle příkladu 1 působil roztok kyseliny polyakrylové (M.hm. 80 000). Postupem dle příkladu 1 jsme získali produkt s 1,70 mmol COOH skupin/g.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Na makroporesní kopolymer s primárními aminoskupinami (1 díl) dle příkladu 1 působil roztok kyseliny polyakrylové (M.hm. 80 000). Postupem dle příkladu 1 jsme získali produkt s 1,70 mmol COOH skupin/g.