



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217841

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 20/34

(22) Přihlášeno 22 12 80
(21) (PV 9080-80)

(40) Zveřejněno 28 05 82

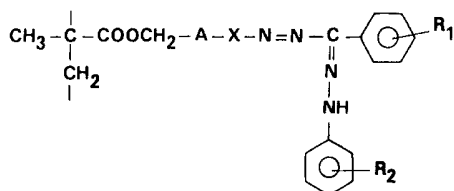
(45) Vydáno 15 07 84

(75)
Autor vynálezu

SMRŽ MILOSLAV RNDr., SLOVÁKOVÁ SVĚTLANA RNDr., DOČEKAL BOHUMIL RNDr.,
SLOVÁK ZDENĚK RNDr. CSc., BRNO

(54) Trojrozměrné makroporézní polymerní gelové materiály a způsob jejich
přípravy

Trojrozměrné makroporézní polymerní
gelové materiály na bázi kopolymerů C₂ až
C₆ hydroxyalkylmetakrylátu a/nebo 2-(2-hyd-
roxyetoxy)ethylmetakrylátu s obsahem divi-
nylického komonomeru ze skupiny diesterů
kyseliny metakrylové s vícenásobnými C₂ až
C₆ alkoholy obsahujícími 1 až 50 % molar-
ních strukturních jednotek obecného vzorce



Gely podle vynálezu se připravují tak,
že se příslušná polymerní aminosloučenina
diazotuje a vzniklá polymerní diazoniová sůl
se kopuluje s fenyldiazonem benzaldehydu
nebo jeho deriváty.

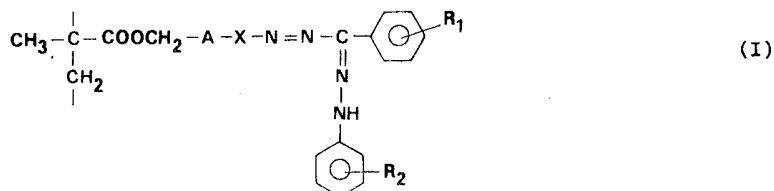
Předmětem vynálezu jsou polymerní gelové materiály s formazanovými skupinami v postranních řetězcích a způsob jejich přípravy.

Deriváty formazanu se uplatňují v analytické a preparativní chemii jako činidla pro stanovení některých kovových iontů, jako redukovadla a jako výchozí látky pro přípravu tetrazoliových solí. Podobně jako v případě některých jiných organických analytických činidel lze jejich navázáním na nerozpustný polymerní nosič připravit selektivní sorbenty a měniče iontů, resp. elektronů. Příprava polymerních derivátů formazanu byla v literatuře několikrát popsána (L. Mester, J. Am. Chem. Soc., 77, 5 452, /1955/; L. Mester, E. Móczár, Chem. Ind. /London/, 1956, 823; L. Mester, A. Major, tamtéž, 1957, 469; R. C. Schulz, R. Holländer, W. Kern, Makromol. Chem., 40, 16, /1960/; M. Kinoshita, R. C. Schulz, tamtéž, 111, 137, /1968/; Y. Kurusu, H. Hoshida, M. Okawara, tamtéž, 143, 73, /1971/; M. Grotte, A. Kettrup, Fresenius Z. Anal. Chem., 295, 366, /1979/; 300, 280, /1980/). Jako výchozí materiál k navázání nebo vytvoření derivátů formazanu byly použity polysacharidy a jejich deriváty, polyakrolein a deriváty polystyrenu. Vlastnosti produktů a možnosti jejich využití byly přitom zpravidla nepříznivě ovlivněny vlastnostmi výchozího polymeru. Obecně platí, že deriváty polysacharidů nejsou dostatečně chemicky a mechanicky odolné. Tyto nedostatky nemají materiály na bázi syntetických polymerů, ty jsou však zpravidla hydrofobní, což se nepříznivě odráží v rychlosti ustavování výměnných rovnovah. Použitím sulfonovaných formazanů lze sice hydrofilnost produktu zvýšit, avšak za cenu zhoršení selektivity - materiál se sulfonovými skupinami má současně charakter neselektivního silně kyselého katexu.

Podle čs. patentu č. 148 828 a autorského osvědčení č. 150 819 lze suspenzní kopolymeraci ve vodném disperzním médiu připravovat hydrofilní makroporézní kopolymery hydroxyalkylmetakrylátů s divinyllickými komonomery, např. etylendimetakrylátem. Tyto kopolymery nalezní široké použití, mimo jiné i jako výchozí látky k přípravě řady odvozených produktů, např. různých selektivních sorbentů a měničů iontů. Při studiu vlastností těchto materiálů byla zjištěna vysoká rychlost ustavování sorpčních rovnovah při současně vysoké selektivitě, značná chemická stálost a v neposlední řadě téměř úplná nezávislost objemu zbotnalého kopolymerního gelu na změnách hodnot pH, iontové síly a složení prostředí. To vše umožnilo podstatné zjednodušení a zrychlení postupů analýz, při nichž byly využity selektivní sorbenty a měniče iontů na bázi hydroxyalkylmetakrylátových kopolymerních gelů.

Při přípravě modifikovaných hydroxyalkylmetakrylátových gelů s charakterem selektivních měničů iontů je v některých případech výhodné postupovat přes meziprodukty obsahující v postranních řetězcích aminoarylskupiny, které lze získat např. postupem popsaným v autorském osvědčení č. 169 205. Tyto meziprodukty se nejprve diazotují a poté se kopulací s vhodným organickým analytickým činidlem připraví žádaný selektivní měnič iontů, např. deriváty s navázaným 8-hydroxychinolinem, pyrokatechinem, kyselinou salicylovou apod. podle AO č. 169 321.

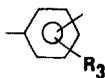
Předmětem předloženého vynálezu jsou trojrozměrné makroporézní polymerní gelové materiály na bázi kopolymerů C₂ až C₆ hydroxyalkylmonometakrylátů nebo/a 2-(2-hydroxyetoxy)-etylmonometakrylátu s 10 až 90 molárními procenty divinyllického komonomeru, zvoleného ze skupiny diesterů kyseliny metakrylové s vícesytnými C₂ až C₆ alkoholy, např. etylendimetakrylátu, obsahující v polymerním skeletu 1 až 50 molárních % strukturních jednotek obecného vzorce I



kde

A značí skupinu $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-$ nebo $-\text{CONH}-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CONH}-$,

X je C_6 až C_{14} arýlen nebo skupina



a R_1 , R_2 a R_3 je H, OH, COOH, SO_3H , NO_2 , NH_2 , OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nebo $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Způsob přípravy materiálů podle vynálezu spočívá v tom, že kopolymer C_2 až C_6 hydroxyalkylmonometakrylátu nebo/a 2-(2-hydroxyetoxy)-etylmonometakrylátu s 10 až 90 molárními procenty divinylického komonomeru, zvoleného ze skupiny diesterů kyseliny metakrylové s více-
sytnými C_2 až C_6 alkoholy, například etylendimetakrylátu, obsahující v polymerním skeletu 1 až 50 molárních procent strukturních jednotek obecného vzorce II,



kde

A a X mají shora uvedený význam, se diazotuje a vzniklá polymerní diazoniová sůl se kopuluje s fenylylhydrazonem benzaldehydu nebo jeho deriváty. V závislosti na obsahu aromatických skupin ve výchozím kopolymeru lze připravovat materiály s rozličným obsahem formazanových skupin. Materiály podle vynálezu lze využívat v analytické a preparativní chemii jako selektivní sorbenty, měniče iontů a elektronů.

P ř í k l a d 1

10 g kopolymerního gelu připraveného kopolymerací směsi obsahující 61 % 2-hydroxyetylmetakrylátu a 39 % etylendimetakrylátu, o porozitě charakterizované vylučovací mezí molekulové hmotnosti 260 000 a velikosti částic 40 až 63 μm , modifikovaného zavedením p-amino-fenylsulfonyletylskupin v množství 0,66 mmol/g suchého gelu se po zbotnění ve směsi 100 ml vody a 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové ochlazené na 0 °C smísí s roztokem 2 g dusitanu sodného ve 20 ml ledové vody. Směs se míchá 1 hodinu při teplotě 0 až 5 °C, pak se diazotovaný gel odsaje, promyje ledovou vodou, ochlazeným 1 % vodným roztokem amidosulfonové kyseliny a znovu ledovou vodou. 7 g fenylylhydrazonu benzaldehydu se rozpustí v 56 ml pyridinu a roztok se smísí s roztokem 3,5 g octanu sodného v 56 ml etanolu. Po ochlazení na 0 °C se do vzniklé suspenze přidá za míchání vlhký diazotovaný gel. Suspenze gelu se během 5 minut nachově zbarví. Po 2 hodinách míchání při 0 až 10 °C se produkt odsaje, promyje pyridinem, etanolem, vodou, acetonem a vysuší. Získá se 10,1 g polymerního derivátu formazanu, který obsahuje 3,15 % dusíku, což odpovídá 0,56 mmol/g formazanových skupin. Materiál vykazuje v acetátovém tlumiči o koncentraci 0,2 mol/l, pH 5,6 a iontové síle 0,25 kapacitu pro Cu^{2+} 0,22 mmol/g.

P ř í k l a d 2

Stejným postupem jako v příkladu 1 se provede kopulace diazotovaného gelu s p-nitro-fenylylhydrazonem benzaldehydu. Získá se 9,8 g polymerního derivátu formazanu s obsahem N 3,38 %.

P ř í k l a d 3

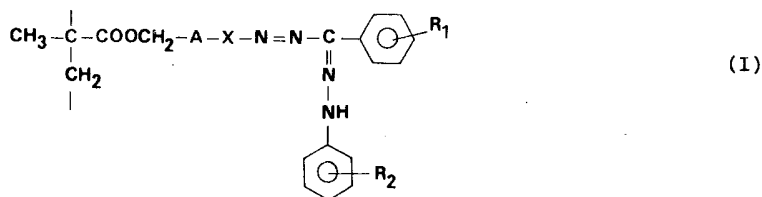
2 g stejného kopolymerního gelu jako v příkladu 1 avšak modifikovaného zavedením 3-amino-4-metoxifenylsulfonyletylskupin v množství 0,78 mmol/g se diazotuje s použitím 0,4 g dusitanu sodného a 1 ml kyseliny chlorovodíkové stejně jako gel v příkladu 1. Kopulace se provádí přidáním promytého diazotovaného gelu do směsi roztoků 1,4 g fenylylhydrazonu benzaldehydu a 0,7 g octanu sodného ve 12 ml pyridinu, resp. 12 ml etanolu. Po zpracování stejném jako v příkladu 1 se získá 1,85 g polymerního formazanu, který obsahuje 3,42 % N.

P ř í k l a d 4

Hydroxyethylmetakrylátový gel připravený ze stejné směsi monomerů jako v příkladu 1, o vylučovací mezi molekulové hmotnosti 40 000 a velikosti částic 0,1 až 0,2 mm se parciální oxidací manganistanem draselným převede na derivát s karboxylovými skupinami v postranním řetězci. 30 g takto modifikovaného gelu se po zbotnění ve 150 ml tetrahydrofuranu smísí s roztokem 22,2 g benzidinu ve 100 ml tetrahydrofuranu a roztokem 49,5 g dicyklohexylkarbodiimidu v téže rozpouštědle. Směs se pak 48 hodin třepá v uzavřené baňce na třepačce při teplotě místnosti. Směs gelu s vyloučenou dicyklohexylmočovinou se pak odsaje, promyje tetrahydrofuranem a suspenduje ve 150 ml vody. Po 15 minutách se gel odsaje, suspenze promyje vodou do neutrální reakce, etanolem a éterem. Poté se gel extrahuje 4 hodiny tetrahydrofuranem v Soxhletově extraktoru. Modifikovaný gel takto zbavený dicyklohexylmočoviny se vysuší. Množství navázaného benzidinu vypočtené z výsledku stanovení N (2,58 %) činí 0,92 mmol/g. 5 g gelu modifikovaného navázáním benzidinu se diazotuje a kopuluje obdobně jako materiál v příkladu 1, s použitím poloviční násady činidel. Získá se 4,9 g polymerního derivátu formazanu, který obsahuje 5,21 % N.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

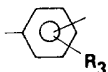
1. Trojrozměrné makroporézní polymerní gelové materiály na bázi kopolymerů C_2 až C_6 hydroxyalkylmonometakrylátu nebo/a 2-(2-hydroxyetoxy)-etylmonometakrylátu s 10 až 90 molárními procenty divinylického komonomeru, zvoleného ze skupiny diesterů kyseliny metakrylové s vícesytnými C_2 až C_6 alkoholy, například etylendimetakrylátu, obsahující v polymerním skeletu 1 až 50 molárních % strukturních jednotek obecného vzorce I



kde

A značí skupinu $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-$ nebo $-\text{CONH}-$ nebo $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CONH}-$,

X je C_6 až C_{14} arýlen nebo skupina



a R_1 , R_2 a R_3 je H, OH, COOH, SO_3H , NO_2 , NH_2 , OCH_3 , OC_2H_5 , $N(CH_3)_2$ nebo $N(C_2H_5)_2$.

2. Způsob přípravy materiálů podle bodu 1, vyznačený tím, že kopolymer C_2 až C_6 hydroxyalkylmonometakrylátu nebo/a 2-(2-hydroxyetoxy)-etylmonometakrylátu s 10 až 90 molárními procenty divinyllického komonomeru, zvoleného ze skupiny diesterů kyseliny metakrylové s vícesytnými C_2 až C_6 alkoholy, například etylendimetakrylátu, obsahující v polymerním skeletu 1 až 50 molárních % strukturních jednotek obecného vzorce II



kde

A a X mají shora uvedený význam, se diazotuje a vzniklá polymerní diazoniová sůl se kopuluje s fenyldiazonem benzaldehydu nebo jeho deriváty.