



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225737

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) PV 5029-82

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.¹

C 08 F 20/18,
C 08 F 20/26,
C 08 F 16/34

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 10 85

(75)
Autor vynálezu

ZÁBRANSKÝ JIŘÍ RNDr. CSc.,
HOUSKA MILAN ing. CSc.,
PLICHTA ZDENĚK ing.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54)

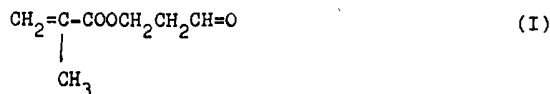
Způsob výroby polymerního materiálu s esterovými aldehydovými skupinami

Vynález se týká způsobu výroby polymerního materiálu s esterovými a aldehydovými skupinami a přípravy odpovídajících kopolymerů.

V současné době se polymery obsahující aldehydové skupiny připravují několika způsoby. Vychází se přitom buď z materiálů přírodních nebo syntetických. Z přírodních polymerů se uvedený polymer připravuje zpravidla řízenou oxidací skupin v molekule již obsazených. Struktura těchto přírodních polymerů je obvykle nedokonale definována. Synteticky lze připravit polymer s aldehydovými skupinami definované struktury buď přímou polymerací nebo kopolymerací nenasycených aldehydů nebo monomerů s chráněnými aldehydovými skupinami, chránění bývá prováděno acetalizací a následnou hydrolysou acetalů lze získat polymer s aldehydovými skupinami. Tento způsob však byl úspěšně použit pouze u hydrofilních polymerů nenasycených amidů a acetalovou skupinou. Aldehydová skupina bývá umístěna v bezprostřední blízkosti polymerního řetězce, což u homopolymerů vede k nežádoucím interakcím sousedních aldehydových skupin a u kopolymerů omezuje možnost reakce s většími molekulami. Jiná metoda, která využívá syntetický polymer a modifikuje jeho strukturu, spočívá v oxidaci epoxidových skupin, vázaných na polymerním řetězci, kyselinou jodistou.

Při této metodě dochází však k nežádoucímu zkrácení postranního řetězce. Další způsob (čs. A. O. 186 560, 186 559) opět modifikuje syntetický polymer s epoxidovými skupinami a využívá isomerisace etherátem fluoridu boritého. Obě metody využívající modifikace polymerů s epoxidovými skupinami jsou znevýhodněny omezenými možnostmi definovat jejich strukturu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polymerního materiálu s esterovými a aldehydovými skupinami, který spočívá v tom, že se polymeruje 2-formylethylmethakrylát vzorce I



za podmínek radikálové roztokové polymerace za přítomnosti přenašečů řetězce, nebo se látka vzorce I kopolymeruje s alespoň jedním radikálově polymerizovatelným komonomerem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.

Roztoková radikálová polymerace se provádí při teplotě s výhodou 40 až 90 °C podle použitého radikálového iniciátoru. Jako iniciátoru přitom lze použít například azoisobutyronitrilu nebo benzoylperoxidu. Jako rozpouštědel se s výhodou používá dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo pyridin.

Přenašečem řetězce mohou být použity zejména halogenderiváty, například tetrachlormethan.

Polymerní materiály podle vynálezu lze připravit též kopolymerací látky vzorce I s alespoň jedním radikálově polymerizovatelným monomerem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.

Radikálově polymerizovatelným komonomerem mohou být například alkylendiakryláty, alkylendimethakryláty, divinylbenzen, hydroxyalkylakryláty či methakryláty, vinylacetát aj.

Suspenzní radikálová polymerace se provádí s výhodou v systému voda, cyklohexanol, dodekanol.

Způsobem přípravy polymerního materiálu dle vynálezu se připraví polymer nebo kopolymery s definovanou strukturou tvořenou jednotkami 2-formylethylmethakrylátu. Aldehydové skupiny jsou od polymerního řetězce v takové vzdálenosti, která ze sterických důvodů vylučuje jejich vzájemnou interakci. Homopolymerací a kopolymerací je možno dosáhnout prakticky libovolného zastoupení aldehydových jednotek od 100% do 0%, přičemž volbou komonomeru je možno pohodlně a rozsáhle ovlivňovat chemické i fyzikální vlastnosti kopolymeru.

Suspenzní radikálovou kopolymerací lze připravit sférické makroporézní polymerní materiály vhodné například jako nosiče biologicky aktivních látek.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Poly(2-formylethylmethakrylát) (poly(FEMA))

Roztok 2-formylethylmethakrylátu (FEMA) (1,514 g, 1,43 ml, 10,66 mmol), absolutního tetrachlormethenu (34,3 mg, 21,5 µl, 0,223 mmol) a azoisobutyronitrilu (10,02 mg, 61,1 µmol) v absolutním dimethylformamidu (13,86 g, 14,32 ml) byl v polymerační ampuli se šroubovým uzávěrem a septem probublán 20 minut dusíkem a za magnetického míchání byl polymerován 10 hodin při 60,0 °C. Roztok polymeru byl zředěn absolutním dimethylformamidem (10 ml) a přikapán za míchání do uzavřené nádoby do absolutního etheru (600 ml) za současného probublávání dusíkem. Suspence byla míchána v dusíkové atmosféře 4 hodiny, vyměněn

absolutní ether (600 ml) a mícháno dále 3 hodiny. Polymer byl sušen několik dní za sníženého tlaku (130 Pa) nad pevným hydroxidem draselným, uchováván důsledně v dusíkové atmosféře. Výtěžek 0,591 g (39 %) poly(FEMA). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 2 848, 2 740 (CHO), 1 725 (C=O), 1 152 (C-O), 1 062, 1 048 (OH), pomocí IR spektroskopie stanovený obsah volných aldehydových skupin v pevném stavu byl okolo 50 % teoreticky zastoupených, ostatní aldehydové skupiny byly ve formě aldehydhydrátů. ^1H -NMR spektrum (hexadeuteriodimethylsulfoxid, dusík, 88 °C, δ): 9,79 (s, 1H, CHO), 4,24 (t, $J=5\text{Hz}$, 2H, COOCH_2C), 2,79 (t, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$), 1,80 (br s, $W_{1/2}=33\text{Hz}$, C- $\text{CH}_2\text{-C}$), 0,94; 0,80 (br s; br s, 2:1, $W_{1/2}=25\text{Hz}$; $W_{1/2}=15\text{Hz}$, 3H, CH_3), pomocí NMR spektroskopie stanovený obsah volných aldehydových skupin v roztoku byl téměř 100% teoreticky zastoupených. Pro $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142,16) vypočteno: 59,14 % C, 7,10 % H; nalezeno: 57,49 % C, 7,22 % H. M_w (dimethylformamid) $245 \cdot 10^3$. Rozpustnosti (10 mg polymeru na 0,2 ml absolutního rozpouštědla): petrolether (dest. rozmezí 43–60 °C) – nerozp., toluen – nerozp., chloroform – botná, ethanol – rozp., dioxan – botná, aceton – nerozp., ethylacetát – nerozp., pyridin – rozp., dimethylsulfoxid – rozp. (viskosní), dimethylformamid – rozp., voda – nerozp., hexamethylfosfortriamid – botná. Rozpustnosti (10 mg polymeru na 1 ml absolutního rozpouštědla): petrolether (dest. rozmezí 43 až 60 °C) – nerozp., toluen – nerozp., chloroform – nerozp., ethanol – rozp., dioxan – rozp., aceton – nerozp., ethylacetát – nerozp., pyridin – rozp., dimethylsulfoxid – rozp., dimethylformamid – rozp., voda – nerozp., hexamethylfosfortriamid – rozp.

P ř í k l a d 2

Příprava sferických kopolymerů 2-formylethylmethakrylátu (FEMA), 2-hydroxyethylmethakrylátu (HEMA) a ethyldimethakrylátu (EDMA) – obecný předpis

Ve válcovém reaktoru (vnitřní průměr 47 mm) s kulovým dnem byla polymerační ná sada probublána 20 minut dusíkem a za míchání ve tvaru kotvy (otáčky míchadla 400 ot./min) bylo polymerováno 15 hodin při 60 °C. Suspenze polymeru byly dekantovány v uzavřené nádobě, za promíchávání a za probublávání dusíkem, vodou (4 x 150 ml), která byla vyvařena a za probublávání dusíkem ochlazená, suspenze byly dále dekantovány dusíkem probublávaným acetonem (3 x 150 ml). Polymery byly sušeny v dusíkové atmosféře za postupného snižování tlaku a několik dní za sníženého tlaku (13 Pa) při 35 °C a uchovány důsledně v dusíkové atmosféře.

P ř í k l a d 3

Terpolymer FEMA-HEMA-EDMA (12,2 : 48,7 : 39,1)

Postupováno podle příkladu 2. Jako ná sady bylo užito: voda (50 ml), polyvinylpyrrolidon m.hm. $360 \cdot 10^3$ (0,50 g), FEMA (0,415 g, 2,92 mmol), HEMA (1,66 g, 12,8 mmol), EDMA (1,33 g, 6,71 mmol), cyklohexanol (3,60 g), dodekanol (0,90 g), azoisobutyronitril (34 mg, 0,21 mmol). Výtěžek 2,254 g (66 %) terpolymeru FEMA-HEMA-EDMA (12,2:48,7:39,1). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 520 (OH), 2 740 (CHO), 1 732 (C=O), 1 165 (C-O). Pro 12,2 % $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142,16), 48,7 % $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ (130,15) a 39,1 % $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198,23) vypočteno: 57,87 % C, 7,43 % H; nalezeno: 57,22 % C, 7,43 % H. Specifický povrch $95 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost kuliček 145–350 μm .

P ř í k l a d 4

Terpolymer FEMA-HEMA-EDMA (30,5:30,5:39,0)

Postupováno podle příkladu 2. Jako ná sady bylo užito: voda (50 ml), polyvinylpyrrolidon m.hm. $360 \cdot 10^3$ (0,50 g), FEMA (1,04 g, 7,32 mmol), HEMA (1,04 g, 7,99 mmol), EDMA (1,33 g, 6,71 mmol), cyklohexanol (3,60 g), dodekanol (0,90 g) a azoisobutyronitril (34 mg, 0,21 mmol). Výtěžek 2,78 g (81 %) sférického terpolymeru FEMA-HEMA-EDMA (30,5:30,5:39,0). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 436 (OH), 3 510 (OH), 2 860,

2 740 (CHO), 1 730 (C=O), 1 159 (C-O), 1 048 (OH), pomocí IR spektroskopie stanovený obsah volných aldehydových skupin byl okolo 25 % teoreticky zastoupených, ostatní skupiny byly ve formě aldehydhydrátů. Pro 30,5 % $C_7H_{10}O_3$ (142,16), 30,5 % $C_6H_{10}O_3$ (130,15) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23) vypočteno: 58,56 % C, 7,31 % H; nalezeno: 57,98 % C, 7,46 % H. Specifický povrch 128 m²/g. Velikost kuliček 75 až 330 μm.

P ř í k l a d 5

Kopolymer FEMA-EDMA (60,9:39,1)

Postupováno podle příkladu 2. Jako násady bylo užito: voda (50 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. 360.10^3 (0,50 g), FEMA (2,07 g, 14,6 mmol), EDMA (1,33 g, 6,71 mmol), cyklohexanol (3,60 g), dodekanol (0,90 g) a azoisobutyronitril (34 mg, 0,21 mmol). Výtěžek 2,978 g (88 %) sférického kopolymeru FEMA-EDMA (60,9:39,1). IR spektrum (bromid draselný, cm⁻¹): 2 858, 2 736 (CHO), 1 727 (C=O), 1 150 (C-O), 1 048 (OH), pomocí IR spektroskopie stanovený obsah volných aldehydových skupin byl okolo 50 % teoreticky zastoupených, ostatní skupiny byly ve formě aldehydhydrátů. Pro 60,9 % $C_7H_{10}O_3$ (142,16) a 39,1 % $C_{10}H_{14}O_3$ (198,23) vypočteno: 59,71 % C, 7,11 % H; nalezeno: 59,71 % C, 7,50 % H. Specifický povrch 48 m²/g. Velikost kuliček 110 až 320 μm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby polymerního materiálu s esterovými a aldehydovými skupinami, vyznačený tím, že se polymeruje 2-formylethylmethakrylát vzorce I



za podmínek radikálové roztokové polymerace za přítomnosti přenašečů řetězce, nebo se látka vzorce I kopolymeruje s alespoň jedním radikálově polymerizovatelným komonomerem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.