



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 832

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 04 82
(21) PV 2679 - 82

(51) Int. Cl.³ C 08 G 81/02,
C 08 F 220/12
C 08 G 65/08

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 11 84

(75)
Autor vynálezu

KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc., PRAHA,
ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ

(54)

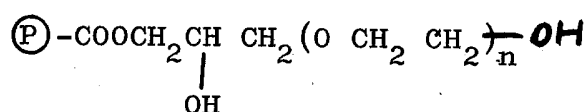
Methakrylátové polymery a kopolymery se zakotvenými
polyethylenglykoly

Vynález se týká polymerů se zakotvenými polyethylenglykoly.

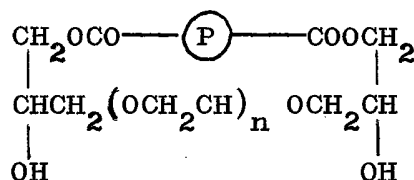
Lineární oligomery a polymery oxiranu (ethylenoxidu) - polyethylenglykoly a poly(oxirany) se vyznačují schopností tvořit komplexy s kationty kovů, s nízkomolekulárními polymerními kyselinami a jinými organickými látkami. Poly(oxirany) též urychlují nukleofilní reakce a selektivní transport iontů membránami. (Bailey F.E., Jr., Koleske J.V.: Poly(ethylene oxide), Academic Press 1796; J. Macromol. Sci.- Chem. A13, 321 (1979)).

Z literatury jsou známy případy imobilisace polyethylenglykolů na polystyrenových skeletech reakcí chlormethylovaného polystyrenu s polyethylenglykoly (J. Am. Chem. Soc. 101, 4249 (1979); Anal. Chem. 52, 869 (1980); J. Chem. Soc., Perkin Trans II 1981, 514). V produktech obecného vzorce $\textcircled{P}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ a $\textcircled{P}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2-\textcircled{P}$ ($n \geq 3$) je však imobilisací jedna nebo obě hydroxylové skupiny vyřazeny a produktem je polyalkohol nebo polyether. Pro některé účely je však žádoucí zakotvit na polymerním skeletu polyethylenglykol takovým způsobem, aby v strukturní jednotce zůstaly zachovány obě hydroxylové skupiny. Polyglykol tohoto typu nebyl dosud popsán.

Předmětem vynálezu jsou methakrylátové polymery se zakotvenými polyethylenglykoly obecného vzorce:



(I)



(II)

224 832

kde $n \geq 3$ a (P) značí lineární nebo trojrozměrný polymerní skelet odvozený od polymethakrylátů a kopolymerů methakrylátů se styrenem. Tyto polymery lze připravit tak, že se na lineární nebo trojrozměrný homopolymer nebo kopolymer glycidylmethakrylátu s jinými methakryláty nebo se styrenem působí mono- nebo dialkoxidem polyethylenglykolu s alkalickým kovem, případně za přítomnosti inertního rozpouštědla. Po reakci monoalkoxidu je polyethylenglykol zakotven k polymernímu skeletu na jednom místě, v případě dialkoxidu pak na dvou místech. Způsob vazby polyethylenglykolu lze do značné míry regulovat poměrem obou alkoxidů, zpravidla však resultuje produkt s polyethylenglykolem zakotveným oběma způsoby. Jako výchozí polymer lze užít lineární polymery glycidylmethakrylátu, a to jak homopolymery, tak kopolymery s jinými bifunkčními monomery, jako jsou styren a methylmethakrylát. Reakce probíhá rovněž s trojrozměrnými polymery glycidylmethakrylátu, zesítěnými například ethylendimethakrylátem nebo divinylbenzenem, a to jak gelovými, tak makroporesními.

Reakce se provádí zahříváním alkalické soli (mono- nebo dvojnásobné) polyethylenglykolu s poly(glycidylmethakrylátem) v inertním rozpouštědle. Je výhodné připravit nejdříve z polyethylenglykolu v inertním rozpouštědle alkalickou sůl a tu potom bez izolace v téže rozpouštědle nechat reagovat s poly(glycidylmethakrylátem). K přípravě alkalické soli polyethylenglykolu je možno užít sodíku; u polyethylenglykolů o vyšší molekulové hmotnosti je vhodnější užít hydridu sodného. Jako inertní rozpouštědla se osvědčily cyklické ethery, například dioxan nebo tetrahydrofuran.

Uvedená reakce probíhá hladce, za mírných reakčních podmínek a nevznikají při ní žádné vedlejší reakční produkty. Polymery připravené podle vynálezu lze užít k sorpci a dělení iontů kovů, k odstraňování stop kyselin z roztoků, jako katalyzátory fázového přenosu a pod.

Příklad 1

224 832

V roztoku 124 g bezvodého polyethylenglykolu 600 v 70 ml suchého 1,4-dioxanu se rozpustí 2,3 g sodíku a přidá se 19,7 g poly(glycidylmethakrylát-co-ethylendimethakrylátu) a reakční směs se zahřívá v dusíkové atmosféře na teplotu 100° po dobu 24 hodin. Potom se polymer odfiltruje, promyje methanolem a suší do konstantní hmotnosti. Výtěžek produktu 26 g. Polymer obsahuje 0,4 mmol vázaného polyethylenglykolu/g.

Příklad 2

V roztoku 40 g polyethylenglykolu 4000 v 50 ml suchého 1,4-dioxanu se rozpustí 0,48 g 50% hydridu sodného a přidá se 2 g poly(glycidylmethakrylát-co-ethylendimethakrylátu). Dále se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 1. Výtěžek produktu 2,8 g. Polymer obsahuje 0,07 mmol zakotveného polyethylenglykolu/g.

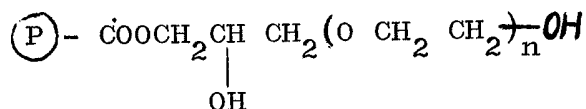
Příklad 3

V roztoku 6 g bezvodého polyethylenglykolu 600 v 5 ml bezvodého tetrahydrofuranu se rozpustí 0,2 g sodíku a přidá se 4,2 g poly(styren-co-glycidylmethakrylát-co-ethylendimethakrylátu) a dále se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 1. Produkt obsahuje 0,2 mmol zakotveného polyethylenglykolu/g.

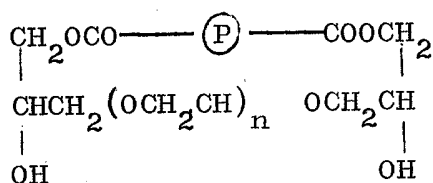
Příklad 4

0,1 g sorbentu připraveného podle příkladu 1 bylo přidáno k 4 ml 0,0012M kyseliny solné obsahující ⁸⁵stroncium. Po ekvilibraci za normální teploty byl radiometricky nalezen rozdělovací koeficient pro stroncium $D = 39800 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$.

1. Methakrylátové polymery a kopolymery se zakončenými polyethylen-
glykoly obecného vzorce I a II



(I)



(II)

kde $n \geq 3$ a $\textcircled{P}$ značí lineární nebo trojrozměrný polymerní ske-
let odvozený od polymethakrylátů a kopolymerů methakrylátů se
styrenem.

2. Způsob výroby polymerů podle bodu 1 vyznačený tím, že se na li-
neární nebo trojrozměrný homopolymer nebo kopolymer glycidyl-
methakrylátu s jinými methakryláty nebo se styrenem působí mono-
nebo dialkoxidem polyethylenglykolu s alkalickým kovem, případně
za přítomnosti inertního rozpouštědla.