



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195197

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/32
C 08 F 20/36

/22/ Přihlášeno 10 02 78
/21/ /PV 890-78/

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

HRADIL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA a ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., Kladno

(54) Methakrylátové kopolymery s komplexujícími skupinami a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami a způsobu jejich přípravy.

V současné době jsou vyráběny chelatační ionexy převážně s iminodiacetátovými skupinami na styren-divinylbenzenové matici /Dowex A-1, Dow Chem. Co., USA; Chelex 100, Bio-Rad Lab., USA; Lexatit TP 207, Bayer, NSR; Wofatit MC 50, VEB Chemiekombinat, Bitterfeld, NDR/. Při jejich přípravě se vychází kopolymery styrenu s divinylbenzenem v prvním stupni chlormethylují a v dalších stupních se zavádě iminodioxiová kyselina.

Dle Hale, Thomase a Peppera /brit. pat. 767 821 /1957// lze připravit derivát s navázanými iminodiacetátovými skupinami aminací chlormethylovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru a následující alkyací kyselinou chloroctovou. Získaný sorbent má však nejjednodušší strukturu sorpčně aktivních skupin. Lze však také působit na chlormethylovaný kopolymer kyselinou iminodioxiovou nebo jejími deriváty sodnou solí, diethylesterem, resp. iminodiacetonitrilem /Makoto Okawara, Yoshiaki Komeda, Eiji Imzoto: Kobunshi Kagaku 17, 305 /1960//; Small H.: belg. pat. 636 651 /1964//; Shimura Akihiro, Wada Shigenori, Umezawa Yshio, Itagaki Takahara: japonský pat. 77 22092 /12.2.1977//. Reakce s kyselinou iminodioxiovou, resp. její solí probíhá však velmi neochotně a reakce s diethylesterem kyseliny iminodioxiové, resp. iminodiacetonitrilem vyžaduje více reakčních stupňů a je nákladnější. Vernon /Chem. Industry No. 15, 634

2

/1977// zmiňuje také možnost přípravy styren-divinylbenzenového sorbentu s iminodiacetátovými skupinami oxidací diethanolaminového derivátu, přesné reakční podmínky však neuvádí.

Kopolymery s iminodiacetátovými skupinami mají v H⁺ formě nízkou botnavost, což ztěžuje difuzi kationtů k sorpčním centrům. Dle Saldadzeho a Kopilova /Proceedings of the 3rd Symposium on Ion-Exchange, Balatonfüred, 1974/ klesá rychlost sorpce v uvedené řadě ionexových derivátů:

Fosfonové ionexy > karboxylové ionexy > ionexy s aminoacetátovými a pyridin karbonovými skupinami > polyaminové ionexy > vinylpyridinové ionexy.

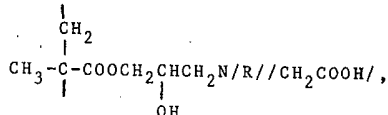
Tyto nedostatky lze odstranit několika způsoby: Zvýšením botnavosti, porézní strukturou a hydrofilnější polymerní maticí. Small hydrofilisoval styren-divinylbenzenový kopolymer přeměněním částí chlormethylových skupin na kvarterní ethanoldimethylamoniové skupiny a teprve pak působil na polymer kyselinou iminodioxiovou. Dostupnost iminodioxiových skupin lze také zvýšit použitím permanentně porézní matrice /Jap. pat. 77 22092/, resp. použitím hydrofilnější matrice esterového typu, jako v případě reakcí epoxybutadienu, resp. kopolymeru glycidylmethakrylátu a butylmethakrylátu s diethylesterem kyseliny iminodioxiové /H. Kawamura: japonský patent č. 73 99291, Chem. Abstr. 81, 64600; T. Nakanishi japonský patent č. 73 99289, Chem. Abstr. 81, 121727/ nebo kyselinou iminodioxiovou /G. F. D'Allelio: americký patent č. 3 414 550 /1968/, Chem. Abstr. 70, 38476/.

Nevýhodou těchto postupů je nižší reakční rychlost v případě reakce s kyselinou iminodiacetátovou a její sodné soli a také nižší dosažitelné konverze a z toho plynoucí nižší koncentrace iminodiacetátových skupin v produktu, než by odpovídalo koncentraci reaktivních epoxidových skupin.

Obdobné problémy existují také při přípravě sorbentů s glycinovými skupinami, které byly dosud výhradně připravovány reakcí ethylesteru glycinu s reaktivními polymery, např. glycidylmethakrylátu.

Podle čs. autorského osvědčení č. 175 112 lze suspensní kopolymeraci ve vodném prostředí připravovat reaktivní hydrofilní makroporesní kopolymery glycidylmethakrylátu s divinyllickými komonomery, např. ethylendimethakrylát. Tyto kopolymery nalezly široké použití a mezi jiným i jako výchozí látky k přípravě selektivních ionexů. Z hlediska tohoto použití mají uvedené sorbenty výhody v malé změně objemu vrstvy v závislosti na pH a vysokou rychlost ustanovování sorpčních rovnováh plynoucí z jejich permanentně poresní struktury.

Předmětem vynálezu jsou methakrylátové kopolymery s komplexujícími skupinami, vyznačené tím, že obsahují v polymerním skeletu 1 až 94 hmot. % strukturních jednotek vzorce I



kde R je H-, resp. -CH₂COOH.

Methakrylátové kopolymery s komplexujícími skupinami podle vynálezu lze připravit tak, že se na kopolymery sestávající z 40 až 90 hmot. % glycidylmethakrylátu a 10 až 60 hmot. % divinyllického komonomeru, např. ethylendimethakrylátu, působí ethanolaaminem a ethanolaaminové skupiny takto připraveného meziprojektu se v dalším stupni zoxidují na skupiny glycinové.

Reakce kopolymeru glycidylmethakrylátu s aminy se provádí při teplotách 10 až 100 °C v prostředí polárních rozpouštědel nebo v prostředí příslušného substrátu.

Selektivní oxidace ethanolaaminových, resp. diethanolaaminových skupin na glycinové, resp. iminodiacetátové se podle vynálezu provádí působením manganistanu draselného v prostředí 1 až 3 M H₂SO₄ při teplotě 0 až 70 °C po dobu 1 až 4 hodin a při poměru KMnO₄/-N/R//CH₂CH₂OH/, kde R je H-, resp. -CH₂CH₂OH, rovná se 4 až 9.

Reakcí vzniklý MnO₂ lze vymýt 10% roztokem pyrosiřičitanu sodného a potom 1 M HCl. Oxidací skupin ethanolaaminových na glycinové, resp. diethanolaaminových na iminodiacetátové lze podle vynálezu provést také v mírném přebytku 1:1,1/ kyseliny dusičné /d = 1,2 až 1,4/ při teplotách 0 až 70 °C.

Použitím kopolymerů s makroporesní strukturou umožňuje snadší provedení reakcí a výrazně zlepšuje použití produktů při sorpci a eluci kovů. Připravené materiály jsou vhodné pro skupinové a selektivní sorpci kovových iontů, zejména Cd²⁺, Cr²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ aj.

Příprava methakrylátových polymerů s komplexujícími skupinami je v dalším znázorněna příklady, aniž by se tím rozsah vynálezu nějakým způsobem omezoval.

P ř í k l a d 1

15 dílů makroporesního kopolymeru glycidylmethakrylátu /60 hmot. %/ s ethylendi-

methakrylát /40 hmot. %/ /S_g = 55,5 m²g⁻¹, V_g = 1,47 cm³ g⁻¹/ bylo suspendováno v 30 dílech ethanolaaminu a zahříváno za občasného promíchání po dobu 6 hodin na teplotu 80 °C a ponecháno stát přes noc. Po promytí dest. vodou, ethanolem a vysušení bylo získáno 16 dílů meziprojektu s navázanými ethanolaaminovými skupinami /3,78 % N=2,7 mmol ethanolaaminových skupin/g/ s poresní strukturou /S_g = 49,2 m² g⁻¹, V_g = 1,14 cm³ g⁻¹/.

16 dílů kopolymeru s navázanými ethanolaaminovými skupinami bylo suspendováno v 160 dílech 2M H₂SO₄ a za míchání přidáno 15,3 dílů KMnO₄ /poměr ethanolaaminových skupin: KMnO₄ = 1:4,55/. Reakční směs se míchala 1 hodinu při laboratorní teplotě /25 °C/, a potom ještě 2 hodiny při 60 °C. Sfiltrováno přes kolonku s fritou a reakci vzniklý MnO₂ byl vymyt 300 díly 10% pyrosiřičitanu sodného. Promyto ještě dest. vodou a 1M HCl a retitrací byl stanoven obsah karboxylových skupin a po vysušení byl stanoven elementární obsah dusíku. Obsah karboxylových skupin byl 2,20 mmol COOH/g a obsah skupin obsahujících dusík byl 2,30 mmol/g /z = 3,27 % N/, to znamená, že sorbent obsahuje 95,6 % glycinových skupin a 4,4 % nezreagovaných ethanolaaminových skupin. Tento sorbent sorboval 0,51 mmol Cu²⁺/g z neutrálního prostředí, kterou bylo možné úplně eluovat 1M HCl.

P ř í k l a d 2

10 dílů makroporesního kopolymeru glycidylmethakrylátu /60 hmot. %/ s ethylendi-methakrylát /40 hmot. %/ /S_g = 57,2 m²g⁻¹, V_g = 1,71 cm³ g⁻¹/ bylo suspendováno ve 30 dílech diethanolaaminu a zahříváno za míchání po dobu 6 hodin na teplotu 80 °C a ponecháno stát přes noc. Po promytí dest. vodou, ethanolem a vysušení bylo získáno 13,4 dílů meziprojektu s navázanými diethanolaaminovými skupinami s koncentrací 2,54 mmol/g /z = 3,59 % N/ s poresní strukturou /S_g = 40,9 m² g⁻¹, V_g = 1,43 cm³ g⁻¹/.

10 dílů tohoto meziprojektu s navázanými diethanolaaminovými skupinami bylo suspendováno v 20 dílech 2M H₂SO₄ a přidáno 42 dílů práškovitého KMnO₄ a mícháno hodinu při 25 °C a potom ještě 2 hodiny při 60 °C. Sfiltrováno přes kolonku s fritou a promýváno 200 díly 10% vodného roztoku pyrosiřičitanu sodného, dest. vodou, 100 díly 1 M HCl a dest. vodou. Podle titrace byl obsah karboxylových skupin 3,577 mmol/g a obsah skupin obsahujících dusík byl 0,58 mmol/g /z = 0,82 % N/. Tento sorbent s iminodiacetátovými skupinami v Na⁺ formě sorboval 2,30 mmol Cu²⁺/g, která se lehce eluovala 1 M HCl.

P ř í k l a d 3

10 dílů meziprojektu s diethanolaaminovými skupinami připraveného podle příkladu 2 bylo oxidováno 63 díly KMnO₄, v prostředí 4 M H₂SO₄ /20 dílů/ jednu hodinu při 25 °C a dvě hodiny při 60 °C. Získaný sorbent iminodiacetátovými skupinami promytý 250 díly 10% roztoku pyrosiřičitanu sodného, dest. vodou, 1 M HCl a dest. vodou obsahoval 4,024 mmol COOH skupin/g a 0,29 mmol/g skupin obsahujících dusík /z = 0,41 % N/. Tento sorbent v Na⁺ formě sorboval 1,98 mmol Cu²⁺/g, kterou bylo možné velmi rychle a lehce vymýt 1 M HCl.

P ř í k l a d 4

10 dílů makroporesního kopolymeru glycidylmethakrylátu /90 hmot. %/ s ethylendi-methakrylát /S_g = 22,6 m² g⁻¹, V_g = 0,883 cm³ g⁻¹/ bylo působením dietha-

nolaminu /30 dílů/ při 80°C po dobu 6 hodin přeměněno na diethanolaminový derivát s obsahem 4,92 % N, což odpovídá 3,5 mmol diethanolaminových skupin/g.

Tento meziprodukt /10 dílů/ byl oxidován působením 42 dílů KMnO_4 v prostředí 20 dílů 2 M H_2SO_4 jednu hodinu při 25 °C a dvě hodiny při 60 °C za vzniku sorbentu obsahujícího 3,278 mmol COOH skupin/g a 2,47 mmol/g skupin obsahujících dusík $\bar{=}$ 3,48 % N. Tento sorbent sorboval 0,24 mmol Cu^{2+} /g.

P ř í k l a d 5

10 dílů makroporesního kopolymeru glycidylmethakrylátu /80 hmot. %/ s ethylendimethakrylátem /20 hmot. %/ $\bar{S}_g = 36,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $V_g = 1,199 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ bylo přeměněno 30 dílů diethanolaminu postupem podle příkladu 2 na meziprodukt obsahující 3,34 mmol diethanolaminových skupin/g podle elementárního obsahu dusíku, který činil 3,70 % N.

10 dílů tohoto meziproduktu bylo oxidováno 30 dílů konc. kyseliny dusičné $\bar{=}$ 65 % $\bar{=}$ 1,39/ po dobu 15 minut. Po promytí sorbentu vodou a vysušení byl stanoven titračně obsah karboxylových skupin, který činil 1,64 mmol COOH skupin/g a elementár-

ní obsah dusíku 3,70 % N, který odpovídal 3,34 mmol/g skupin obsahujících dusík v sorbentu. Tento sorbent s iminodiacetátovými skupinami v Na^+ formě sorboval 0,76 mmol Cu^{2+} /g.

P ř í k l a d 6

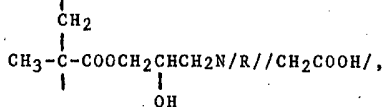
10 dílů makroporesního kopolymeru obsahujícího 3,34 mmol diethanolaminových skupin/g podle příkladu 5 byl oxidován působením konc. kyselinou dusičnou /40 dílů, 65 hmot. %/ jednu hodinu při 25 °C. Produkt po promytí obsahoval 2,342 mmol COOH skupin/g a 3,26 mmol/g skupin obsahujících dusík. V Na^+ formě z neutrálního prostředí sorboval tento sorbent 1,13 mmol Cu^{2+} /g, která byla velmi rychle a úplně eluovatelná 1 M HCl.

P ř í k l a d 7

10 dílů makroporesního kopolymeru obsahujícího 3,34 mmol diethanolaminových skupin/g podle příkladu 5 byl oxidován působením 100 dílů kyseliny chromsírové /30 dílů dvojkromanu sodného a 100 dílů konc. kyseliny sírové/ jednu hodinu při 25 °C. Vzorek sorboval 1,77 mmol Cu^{2+} /g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Ž U

1. Methakrylátové kopolymery s komplexujícími skupinami, vyznačené tím, že obsahují v polymerním skeletu 1-94 hmot. % strukturních jednotek vzorce I



kde R je H-, resp. CH_2COOH .

2. Způsob přípravy methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami podle bodu 1, kde R ve vzorci představuje vodík, vyznačený tím, že se na kopolymery sestávající z 40 až 90 hmot. % glycidylmethakrylátu a 10 až 60 hmot. % divinylického komonomeru, např. ethylexidimethakrylátu působí ethanolaminem a ethanolaminové skupiny takto připraveného meziproduktu se v dalším stupni zoxidují na skupiny glycinové.

3. Způsob přípravy methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami podle bodu 1, kde R ve vzorci představuje skupinu CH_2COOH , vyznačený tím, že se na výcho-

zí kopolymery charakterizované v bodě 2 působí diethanolaminem a diethanolaminové skupiny takto připraveného meziproduktu se v dalším stupni zoxidují na skupiny iminodiacetátové.

4. Způsob přípravy methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se oxidace provádí působením 4 až 9násobného přebytku manganistanu draselného v prostředí 1 až 3 M H_2SO_4 při teplotě 0 až 70 °C po dobu 1 až 4 hodin.

5. Způsob přípravy methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se oxidace provádí působením kyseliny dusičné hustoty 1,2 až 1,4 g/cm³ v mírném přebytku, např. 1:1,1, při teplotě 0 až 70 °C po dobu 1 až 4 hodin.

6. Způsob přípravy methakrylátových kopolymerů s komplexujícími skupinami podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se oxidace provádí působením kyseliny chromsírové v prostředí kyseliny sírové.