



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219833
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 07 81
(21) (PV 5653-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/30
C 08 F 220/34
C 08 F 220/38
C 08 F 20/34
C 08 F 20/38

(75)

Autor vynálezu

MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby polymerních gelů akrylátového nebo methakrylátového typu obsahujících volné amino- a merkaptoskupiny

1

2

Vynález se týká způsobu výroby polymerních gelů (meth)akrylátového nebo vinylového typu obsahujících volné merkpto- a aminoskupiny, která spočívá v tom, že se na zesíťovaný polymerní gel obsahující thiirarové skupiny, tvořený kopolymerem zahrnujícím jednotky epithiopropyl(meth)akrylátu a síťovadla, který je popřípadě modifikován styrenem působí plynným nebo kapalným amoniakem nebo jeho roztokem v rozpouštědle.

Vynález se týká způsobu výroby polymerních gelů obsahujících volné amino- a merkaptoskupiny modifikací zesíťovaných gelů.

Polymerní látky obsahující volné merkaptoskupiny mají uplatnění jako sorbenty sloučenin těžkých kovů, zvláště pak rtuti, nosiče pro imobilisaci enzymů, náplně kolon pro kovalentní chromatografii apod. Polymerní gely obsahující volné aminoskupiny patří mezi slabě bazické anxy.

Pro přípravu polymerních látek obsahujících volné merkaptoskupiny lze použít řadu metod, jako je např. polymerace monomerů obsahujících chráněnou merkaptoskupinu, štěpení polymerů obsahujících atomy síry v hlavním řetězci, addice sirovodíku na nenasycené vazby v polymeru či přeměna funkčních skupin v polymeru. Jednou z těchto metod je i štěpení thiiranových cyklů v polymeru sirovodíkem popsané v popisech vynálezu k čs. autorským osvědčením č. 166 480, 166 481.

Nukleofilní otevření thiiranového cyklu sloučeninami dusíku je jednou z podrobně studovaných otázek v chemii thiiranů. K reakci byly použity primární, sekundární a terciární aminy různé struktury a byla sledována kinetika reakcí, vliv rozpouštědel a struktury reagentů na výtěžek produktů a podobně. Produkty reakce jsou buď addukty, nebo polymerní látky. O adičních reakcích thiiranů s amoniakem není v podstatě nic známo, neboť u nízkomolekulárních thiiranů dochází jeho vlivem k polymeraci.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na zesíťovaný polymerní gel obsahující thiiranové skupiny, tvořený kopolymerem zahrnujícím jednotky n-epithiopropyl(meth)akrylátu a síťovadla, který je popřípadě modifikován jednotkami styrenu, působí plyným nebo kapalným amoniakem nebo jeho roztokem ve vhodném rozpouštědle. Takto připravené produkty spojují vlastnosti obou výše zmíněných skupin polymerních gelů a vytvářejí tak gely se specifickými sorpčními vlastnostmi.

Polymerní gel obsahující thiiranové skupiny je s výhodou připravován kopolymerací 2,3-epithiopropyl(meth)akrylátu s 0,5 až 98 % hmot. síťovacího činidla, což je s výhodou divinylbenzen, ethylendi(meth)akrylát či 2-hydroxypropylendi(meth)akrylát. S výhodou jsou rovněž použity polymerní gely připravené modifikací zesíťovaných polymerů obsahujících oxiranové skupiny, a to působením thiomocoviny nebo thiokyanatanů.

Reakce thiiranových skupin obsažených v gelu s amoniakem probíhá uspokojivě již při nízkých teplotách (pod 0 °C). Při zvýšených teplotách se sice obsah dusíku zabudovaného v polymeru zvýší, ale dochází ve zvýšené míře k vedlejším reakcím doprovázeným snížením obsahu síry v produktu. Z analogie s reakcemi thiiranů s aminy lze pro reakci s amoniakem předpokládat

u polymerního zesíťovaného gelu jako hlavní produkt sloučeniny typu $R-CHSH-CH_2NH_2$, kde R je polymerní zbytek.

Stupeň přeměny thiiranových skupin v gelu závisí rovněž na struktuře a měrném povrchu gelu. Modifikace může být prováděna jak kapalným, tak i plyným amoniakem nebo jeho roztokem ve vhodném rozpouštědle, např. ve vodě, alkoholech a pod.

Oproti modifikaci gelů sirovodíkem má tento postup ještě výhodu v nižší toxicitě amoniaku a vhodnějších pracovních podmínkách.

Vynález a jeho účinky jsou blíže objasněny na dále uvedených příkladech provedení.

Příklad 1

Suspenzní polymerací byl připraven sférický makroporézní kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 190 m²/g obsahující 18 % hmot. 2,3-epithiopropylmethakrylátu. Gel o velikosti částic 60 až 250 μm byl nasypán do skleněné ampule, která byla po nakondenzování několikanásobného přebytku amoniaku zatavena a ponechána při laboratorní teplotě 40 hod. (při 95 °C 8 hod.). Po odstranění nezreagovaného amoniaku obsahoval produkt 1,23 % hmot. N (1,45 % hmot. N).

Příklad 2

Makroporézní kopolymer 2,3-epithiopropylakrylát-styrendivinylbenzen o specifickém povrchu 100 m²/g a obsahu 2,3-epithiopropylakrylátu 30 % hmot. byl ponechán ve skleněné ampuli s nasyceným roztokem amoniaku v ethylalkoholu při laboratorní teplotě po dobu 48 hod. Získaný produkt obsahoval 1,15 % hmot. N.

Příklad 3

Makroporézní kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 42 m²/g obsahující 53 % hmot. 2,3-epithiopropylmethakrylátu byl ponechán při laboratorní teplotě s koncentrovaným vodným roztokem amoniaku po dobu 68 hod. Po odfiltrování, promytí vodou do neutrální reakce a vysušení obsahoval produkt 1,63 % hmot. N. Takto připravený sorbent sorboval obdobně jako sorbenty podle příkladů 1 a 2 měď, zinek, olovo, kadmium, rtuť a další kovy z vodného roztoku jejich solí, přičemž jeho sorpční kapacita byla závislá na pH prostředí.

Příklad 4

Kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o spec. povrchu 205 m²/g byl modifikován 8hodinovým varem s nasyceným roztokem thiomocoviny v dioxan-

nu. Po izolaci a extrakci nezreagované thio-močoviny byl modifikován stáním s koncentrovaným vodným roztokem amoniaku za laboratorní teploty 25 °C po dobu 72 hodin. Získaný produkt obsahoval 1,11 % hmot. N. Takto připravený gel sorboval zlato a platinu z roztoků jejich solí v prostředí různě koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

Sorpční kapacita při statickém uspořádání byla 0,58 mmol Pt/1 g sušiny z prostředí 0,5 M HCl po 24 hod. Užitečná kapacita při dynamickém uspořádání při zatížení 10 hod^{-1} byla 1,6 mmol Au/1 g sušiny. Obdobné sorpční vlastnosti vykazovaly i sorbenty připravené podle příkladů 1 až 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polymerních gelů akrylátového nebo methakrylátového typu obsahujících volné amino- a merkaptoskupiny, vyznačující se tím, že se na zesíťovaný polymerní gel obsahující thiiranové skupiny, tvořený kopolymerem zahrnujícím jednotky

epithiopropyl(meth)akrylátu a síťovadla, který je popřípadě modifikován jednotkami styrenu, působí plynným nebo kapalným amoniakem nebo jeho roztokem v rozpouštědle.