

PRÍPRAVA ETYLÉNGLYKOLMONOESTERU KYSELINY METAKRYLOVEJ

J. LEŠKO, M. ROSENBERG, K. SÝKORA

Virologický ústav Československej akadémie vied v Bratislave

Pozoruhodný rozvoj elektrónovej mikroskopie v ČSSR a jej použitie v biológii prinieslo rad nových problémov. Z praktického hľadiska je dôležitým problémom zalievanie biologických objektov do monomérov plastických látok tak, aby po spolymerizovaní sa dali z nich zhotoviť ultratenké rezy, pokiaľ možno bez porušenia biologickej štruktúry.

Dosiaľ sa na tieto účely najčastejšie používali metakryláty, a to metylmetakrylát, ako aj butylmetakrylát, alebo zmes oboidvoch. Pre aplikovaný účel je nevýhodné, že sa vo vode nerozpúšťajú, a preto bolo nevyhnutné biologické preparáty pred zaliatím odvodniť v acetóne alebo v alkohole.

Ukázalo sa, že zalievacou látkou, ktorá sa vyznačuje dobrou rozpustnosťou vo vode a pritom po spolymerizovaní poskytuje preparáty s výhodnými vlastnosťami, je glykolmetakrylát (etylénglykolester kyseliny metakrylovej).

Na prípravu monoméru glykolmetakrylátu sú známe dve metódy:

a) priama esterifikácia kyseliny metakrylovej 10—20 % nadbytkom etylén-oxidy za katalytického účinku terciárneho amínu (pyridínu) [1] alebo anorganickej kyseliny [2] v inertnom rozpúšťadle (benzén, dioxán atď.);

b) reesterifikácia metylmetakrylátu etylénglykolom za katalytického účinku metylátu sodného [3].

Pri prvom spôsobe robí ťažkosť sledovanie priebehu reakcie a najmä jej včasné ukončenie tak, aby sa získal produkt požadovaných vlastností. Ak sa totiž reakcia ukončí skôr, zostáva v produkte nezreagovaná kyselina metakrylová, ktorá sa ťažko oddeľuje destiláciou; v prípade, že sa reakčná doba predĺži, vznikajú zlúčeniny vo vode nerozpustné. Inertné rozpúšťadlo treba po skončení esterifikácie oddestilovať, čím vznikajú straty. Výťažky pri tejto metóde sú asi 42 %.

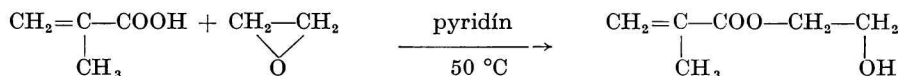
Druhý spôsob prípravy glykolmetakrylátu je nevýhodný preto, že glykolmetakrylát sa extrahuje do vody, z ktorej sa získava v čistom stave extrakciou do petroléru a do éteru, v ďalšom odparením a destilovaním. Postup je relatívne nákladný, časovo náročný a výťažky neúmerne malé.

Vzhľadom na tieto okolnosti sme sa pokúsili vypracovať nový postup na prípravu glykolmetakrylátu, ktorý by poskytoval jednak produkt vhodný pre uvažované účely, jednak by sa dal pripraviť s vyššími výťažkami.

Pri pokusoch sme vyšli zo spôsobu uvedeného pod a), pretože sa zdal vý-

hodnejší. V rámci urobených prác sme prešetrili vplyv množstva etylénoxydu, ako aj optimálny čas reakcie. Pracovali sme bez použitia inertného rozpúšťadla.

Reakcia prebieha podľa schémy



Experimentálna časť

Použité suroviny

Kyselina metakrylová predestilovaná (n. p. Draslavka — Kolín).

Etylénoxyd (Chemické závody W. Piecka, n. p., Nováky).

Hydrochinón a pyridín čistý (Lachema).

Pracovný postup

Do molárneho množstva kyseliny metakrylovej sme pridali 0,5 ml pyridínu ako katalyzátora, 0,4 g hydrochinónu ako stabilizátora a etylénoxyd, ktorého množstvo sme postupne zvyšovali od 1,1 mólu až do 1,5 mólu. Pracovalo sa v pretlakovej nádobe. Reakčnú teplotu sme v priebehu pokusov menili od 40 °C do 65 °C a udržiavali v rozmedzí ± 1 °C po celú dobu reakcie. Tlak neprevýšil 2 atm.

Priebeh reakcie sme sledovali stanovením množstva nezreagovanej kyseliny metakrylovej titráciou vodným 1 M alebo 0,1 M roztokom piperidínu na fenolčerveň. Vzorky sme od začiatku reakcie odoberali každú hodinu, prípadne polhodinu. Reakciu sme považovali za ukončenú, keď množstvo nezreagovanej kyseliny metakrylovej v reakčnej zmesi kleslo pod 0,01 %. Po skončení reakcie sme nadbytočný etylénoxyd vyfúkali vzduchom, pričom sme zároveň reakčný roztok ochladzovali.

Po ochladení sa reakčná zmes podrobila destilácii pri zníženom tlaku 5—9 mm Hg, pričom sa ešte pred destiláciou pridalo 0,5 g hydrochinónu na 200 ml surového produktu. Za tohto tlaku glykolmetakrylát destiluje v rozmedzí 87—95 °C. Takto získaný glykolmetakrylát má vo vodnom roztoku pH 6,0—6,8 a vo vode je neobmedzene rozpustný. Dobře polymerizuje i s obsahom vody 0—97 %.

Výhody nášho postupu spočívajú v tom, že výroba je jednoduchšia, lacnejšia a kvalitnejšia. Reakciu možno presne kontrolovať, čím sa na minimum zníži tvorba vo vode nerozpustných zložiek a obsah nezreagovanej kyseliny metakrylovej. Výťažok reakcie v porovnaní s inými postupmi je asi dvojnásobný, t. j. 75—85 %, počítané na kyselinu metakrylovú.

Pre biologické účely je výhodné meniť pH vodného roztoku glykolmetakrylátu piperidínom, prípadne tlmivým roztokom.

Výsledky a diskusia

Priebeh reakcie na základe stanovenia nezreagovaného množstva kyseliny metakrylovej titráciou znázorňuje tab. 1.

Tabuľka 1

Spotreba 1 m roztoku piperidínu na titráciu nezreagovanej kyseliny metakrylovej

Reakčná doba hod.	Reakčná teplota		
	40 °C	50 °C	60 °C
0	13,6	13,5	13,5
4	7,3		
8	3,7		
12	2,0	1,5	1,3
16	1,1	0,5	0,2
18	0,7	0,2	0,15
20	0,5	0,07	0,01
22	0,3	0,01	
24	0,08		
26	0,02		
28	0,01		

Zistili sme, že najvýhodnejšia teplota je 50 °C a nadbytok etylénoxydu 30–50 %. Dostačujúce je množstvo 0,5 % pyridínu na celkový objem, pretože sme zistili, že zvýšenie jeho obsahu nemá vplyv na priebeh reakcie. Doba reakcie závisí od vyššie spomenutých faktorov a pohybuje sa v rozmedzí 16–28 hodín.

V prípade, že sa nechá zreagovať všetka prítomná kyselina metakrylová, dôjde pri pH 7 k nekontrolovateľnej exotermickej reakcii, pričom vznikajú vo vode nerozpustné zlúčeniny a reakcia je ťažko ovládateľná. (Teplota a tlak rýchlo stúpajú.) Preto je dôležité presne sledovať priebeh reakcie, obsah nezreagovanej kyseliny metakrylovej, teplotu i tlak.

Súhrn

Vypracoval sa zlepšený postup na výrobu glykolmetakrylátu, ktorý odstraňuje nevýhody dosiaľ známych postupov tým, že na prípravu glykolmetakrylátu používa reakciu kyseliny metakrylovej s 30–50 % nadbytkom etylénoxydu za prítomnosti pyridínu ako katalyzátora bez použitia inertného rozpúšťadla. Priebeh reakcie možno sledovať titráciou nezreagovanej kyseliny metakrylovej vodným roztokom piperidínu na fenolčerveň. Tým možno prerušiť priebeh reakcie v jej najvýhodnejšom okamihu. Odpadá pritom destilácia inertného rozpúšťadla a dosiahne sa dvojnásobný výťažok, t. j. 75–85 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛМОНОЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Я. ЛЕШКО, М. РОСЕНБЕРГ, К. СИКОРА

Вишологический институт Чехословацкой академии наук в Братиславе

Разработан улучшенный способ производства гликометакрилата, который устраняет недостатки до сих пор известных способов тем, что применяет к пригововлению глико-

метакрилата реакции метакриловой кислоты с 30—50 % избытком этиленоксида при присутствии пиридина в качестве катализатора без применения инертного растворителя. Ход реакции можно исследовать титрованием непрореагированной метакриловой кислоты водным раствором пиперидина при применении фенол-красного как индикатора. Этим можно прекратить ход реакции в ей самом удобном моменте. При этом отпадает дистилляция инертного растворителя и получается удвоенный выход, т. е. 75—85 %.

Поступило в редакцию 22. 2. 1961 г.

HERSTELLUNG DES ÄTHYLENGLYKOLMONOESTERS DER METHACRYLSÄURE

J. LEŠKO, M. ROSENBERG, K. SÝKORA

Virologisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Es wurde ein verbessertes Verfahren für die Herstellung des Glykolphmethacrylsäureesters ausgearbeitet, welches die Nachteile der bisher bekannten Verfahren dadurch beseitigt, dass es für die Herstellung des Glykolphmethacrylsäureesters die Reaktion der Methacrylsäure mit einem 30—50 %-igen Überschuss des Äthylenoxyds in Gegenwart von Pyridin als Katalysator ohne Verwendung eines inerten Lösungsmittels benützt. Den Verlauf der Reaktion kann man durch Titration der nichtreagierten Methacrylsäure mit einer wässrigen Piperidinlösung gegen Phenolrot verfolgen. Dadurch kann der Reaktionsverlauf im vorteilhaftesten Augenblick unterbrochen werden. Es kommt dabei die Destillation eines inerten Lösungsmittels in Wegfall und es wird eine doppelte Ausbeute erzielt, d. 75—85 %.

In die Redaktion eingelangt den 2. 1961

LITERATÚRA

1. Am. patent 2 484 487 (1949). — 2. Am. patent 1 810 318 (1931). — 3. Wichterle O., Lím D., *Nature* 185, 117 (1960).

Do redakcie došlo 22. 2. 1961

Adresa autorov:

Inž. Ján Leško, MUDr. Mita Rosenberg, C. Sc., Karol Sýkora, Bratislava, Mlynská dolina 1, Virologický ústav ČSAV