

WIKTOR BUKOWSKI^{*)}, AGNIESZKA BUKOWSKA, JAROSŁAW NOWORÓL, BOGDAN MYŚLIWIEC

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Wbudowanie chelatującego układu iminowego w terpolimery metakrylanu glicydylu

Streszczenie — Suspensyjny terpolimer metakrylan glicydylu/styren/dimetakrylan glikolu dietylowego, charakteryzujący się zawartością grup epoksydowych wynoszącą 1,4 mmol/g, niskim stopniem usieciowania oraz dobrym pęcznieniem w szeregu typowych rozpuszczalników organicznych, poddano dwustopniowej modyfikacji chemicznej w reakcjach, kolejno, z etylenodiaminą i aldehydem salicylowym. Otrzymane produkty charakteryzowano na podstawie widm FT-IR oraz zawartości azotu. Wytworzone żywice salicyloiminowe stosowano do sorpcji jonów kobaltu(II) z roztworów różniących się składem dwuskładnikowych mieszanek rozpuszczalników organicznych (spęczniający/niespęczniający). Zbadano wpływ rodzaju i udziału rozpuszczalnika spęczniającego na przebieg sorpcji.

Słowa kluczowe: metakrylan glicydylu, terpolimer, modyfikacja, reaktywne żywice salicyloiminowe, sorpcja jonów kobaltu.

INCORPORATION OF CHELATE IMINE SYSTEM INTO GLYCIDYL METHACRYLATE TERPOLYMERS

Summary — Suspension terpolymer glycidyl methacrylate / styrene / diethylene glycol dimethacrylate, characterized with epoxy groups content about 1.4 mmol/g, low crosslinking degree and good swelling in a number of typical organic solvents, was subjected to two-stage chemical modification. The reactions with ethylene diamine and salicylaldehyde [equations (1) and (2)] were carried out in turn. The products obtained were characterized based on FT-IR spectra (Fig. 1 and 5) and nitrogen content (Table 1). Salicylimine resins obtained were applied to cobalt(II) ions sorption from the binary solutions of organic solvents (swelling/non-swelling ones), differing in compositions. The effects of the type and part of swelling solvent on the course of sorption were investigated (Fig. 3—4 and 6).

Key words: glycidyl methacrylate, terpolymer, modification, reactive salicylimine resins, sorption of cobalt ions.

KOPOLIMERY METAKRYLANU GLICYDYLU — MOŻLIWOŚĆ MODYFIKOWANIA I KIERUNKI UŻYTKOWANIA

Tradycyjnie, pod pojęciem „żywice epoksydowe” rozumie się „związki zawierające w cząsteczce więcej niż jedną grupę epoksydową, które zdolne są do polireakcji, w wyniku których otrzymuje się usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa” [1]. Jeśli jednak za cechę wyróżniającą żywice epoksydowe przyjmujemy wyłącznie liczbę grup epoksydowych, to w takim ujęciu żywicami epoksydowymi będziemy mogli nazwać również terpolimery metakrylanu glicydylu (GMA) — zarówno rozpuszczalne (nieusieciowane), jak i nierozpuszczalne i nietopliwe, charakteryzujące się różnym stopniem usieciowania.

Cechą charakterystyczną trójczłonowego pierścienia epoksydowego jest zdolność do reakcji z bardzo różnorodnymi związkami o charakterze elektrofilowym bądź nukleofilowym [2]. Dzięki temu małowartościowe związki epoksydowe są cennymi półproduktami w syntezie organicznej, klasyczne zaś żywice epoksydowe można sieciować w celu uzyskania utwardzonych kompozycji o określonych właściwościach użytkowych. Jako środki sieciujące wykorzystuje się przy tym poliaminy, bezwodniki kwasowe, aminy III-rzędowe, kwasy Lewisa i szereg innych substancji (por. np. [3]). W wypadku kopolimerów metakrylanu glicydylu możliwa staje się natomiast ich wielokierunkowa modyfikacja chemiczna zmierzająca do otrzymywania nowych materiałów o unikatowych właściwościach. Niewątpliwie, właśnie dzięki obecności reaktywnych grup epoksydowych terpolimery metakrylanu glicydylu znalazły praktyczne zastosowania, m.in. do immobilizacji enzymów (np. γ -globuliny) [4], jako układy do przenoszenia leków [5],

^{*)} e-mail: wbuk@prz.rzeszow.pl

sorbenty w niektórych typach chromatografii (np. w GC, GPC, HPLC) oraz do otrzymywania żywic jonowymiennych [6].

Terpolimery GMA używane w charakterze nośników i sorbentów otrzymuje się z reguły techniką polimeryzacji suspensyjnej, która pozwala na uzyskanie wygodnych w manipulowaniu kulistych ziaren o określonym przedziale średnic. Dzięki odpowiedniemu doborowi warunków polimeryzacji (składu monomerów, stosunku faz, ilości i rodzaju użytego poroforu) możliwe staje się sterowanie stopniem funkcyjności i morfologią otrzymywanych produktów [6—12].

Jest rzeczą oczywistą, że, w przeciwieństwie do reakcji przebiegających w roztworze, w wypadku nierozpuszczalnych kopolimerów GMA mogą występować utrudnienia w dostępie potencjalnych reagentów do poszczególnych grup epoksydowych.

Zróżnicowana reaktywność „zewnątrznych” i „wewnętrznych” grup funkcyjnych zależy m.in. od stopnia usieciowania żywicy, porowatości bądź też zdolności do pęcznienia w środowisku użytego rozpuszczalnika. Ustalili to Švec i wsp. [13], którzy jako jedni z pierwszych badali możliwość modyfikacji chemicznej kopolimerów GMA w wyniku reakcji z aminami, kwasami organicznymi i nieorganicznymi oraz tiomocznikiem w różnych rozpuszczalnikach.

Sherrington i wsp. [14—16] wykorzystali reakcję kopolimerów GMA z aminami (zarówno alifatycznymi, jak i aromatycznymi) do otrzymywania sorbentów na potrzeby sorpcji jonów metali z roztworów. Wytworzone w ten sposób żywice z ligandami azolowymi, takimi jak pirazol, imidazol, 1,2,4-triazol i tetrazol, selektywnie wiązały jony Cu^{2+} w środowisku o $\text{pH} > 2,5$ w obecności innych dwuwartościowych jonów metali ciężkich [14]. Żywice zmodyfikowane za pomocą 5-(3,5-dimetylopirolizon-1-ylo)-3-tiopentyloaminy (dptpa) okazały się z kolei selektywne w stosunku do jonów Cu^{2+} w warunkach $\text{pH} > 3,5$ [15]. W razie nieobecności Cu^{2+} te same żywice mogły być wykorzystane do usuwania jonów Cd^{2+} ze ścieków. Kopolimery metakrylanu glicydyłu zawierające wbudowane ugrupowanie mocznikowe selektywnie usuwały jony rtęci z roztworów wodnych [16].

Interesujące możliwości zastosowań kopolimerów GMA stworzyło użycie chiralnego metakrylanu glicydyłu [17]. W wyniku modyfikacji takich kopolimerów serią chiralnych amin w środowisku DMF w temp. 100 °C otrzymano chiralne poliaminoalkohole z wydajnością zawartą w przedziale 36—70 %. Zsyntetyzowane w taki sposób materiały polimerowe wykorzystano do immobilizacji katalizatorów na potrzeby asymetrycznego uwodornienia acetofenonu.

Potencjalnie użyteczny materiał, z punktu widzenia możliwości modyfikacji chemicznej i wykorzystania, m.in. do immobilizacji układów katalitycznych lub szybkiego wychwytywania jonów metali (np. w postaci homogenicznych katalizatorów) bądź niepożądanych zanieczyszczeń organicznych (nadmiarowych reagen-

tów, produktów ubocznych) z roztworów organicznych stanowią również silnie pęczniące trójskładnikowe terpolimery metakrylanu glicydyłu o niskim stopniu usieciowania, otrzymywane przez nas w wyniku kopolimeryzacji suspensyjnej tegoż monomeru ze styrenem i różnymi monomerami sieciującymi [18].

Celem niniejszej pracy było wykorzystanie jednego z takich terpolimerów do syntezy żywicy z salicylowym układem iminowym, którą użyto następnie do sorpcji jonów kobaltu z roztworów organicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Terpolimer metakrylanu glicydyłu o składzie 20 % GMA + 3 % dimetakrylanu glikolu dietylenowego (DEGDMA, komonomer sieciujący) + 77 % styrenu (S) otrzymano techniką polimeryzacji suspensyjnej, stosując procedurę opisaną w [18]. Etylenodiamina, aldehyd salicylowy i dwuwodny octan kobaltu(II) były produktami handlowymi (Fluka lub Aldrich). Rozpuszczalniki (jakości cz.d.a.) pochodziły z POCH S.A.

Modyfikacja chemiczna terpolimeru GMA w reakcji z etylenodiaminą

Badania wstępne

Naważkę terpolimeru GMA (0,2 g, 1,4 mmoli grup epoksydowych na gram; średnica ziaren w przedziale 0,075—0,150 mm) umieszczano w szklanym termostatowanym reaktorze poj. 10 ml ustawionym na wytrząsarce i spęczniano w 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu (DMF), po czym zadawano 5-krotnym nadmiarem etylenodiaminy rozpuszczonej w 1 ml DMF. Reaktor zamykano korkiem szklanym. Reakcje prowadzono w ciągu 1—48 h w temp. 60 °C, 70 °C, 80 °C lub 90 °C. Po określonym czasie układ reakcyjny chłodzono i sączono produkt pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem szklanym G3, po czym przemywano go kolejno porcjami po 2 ml DMF (3 razy) oraz, przemiennie, 3-krotnie chlorkiem metylenu (DCM) i metanolem (MeOH). Następnie produkt suszono w suszarce próżniowej w temp. 40 °C i wreszcie analizowano metodą Kjeldahla w celu określenia ilości wbudowanej diaminy; rejestrowano także widma FT-IR (KBr), wykorzystując spektrometr „Paragon 1000 FT-IR”. Ocena wyników tych badań wstępnych posłużyła do wyboru właściwych warunków reakcji.

Synteza terpolimeru z wbudowanym układem diaminowym

Próbkę 3 g terpolimeru ogrzewano w szklanym termostatowanym reaktorze poj. 50 ml w temp. 70 °C w ciągu 20 h stosując ilości pozostałych składników układu reakcyjnego w proporcji odpowiadającej badaniom wstępnym. Przemywanie i suszenie produktu prowadzono analogicznie jak w badaniach wstępnych. Określona na podstawie zawartości azotu wydajność reak-

cji wbudowania etylenodiaminy wynosiła 85 %. Otrzymany produkt miał barwę białą, podobnie jak wyjściowy terpolimer.

Otrzymywanie układu iminowego

Ten etap modyfikacji prowadzono w strzykawce poj. 50 ml, wyposażonej w spiek szklany oraz zawór zabezpieczający przed wypływem cieczy. Terpolimer zawierający wbudowane ugrupowanie diaminowe spęczniano w chlorku metylenu (15 ml na gram), po czym zadawano roztworem aldehydu salicylowego w chlorku metylenu (5 ml na gram terpolimeru), użytym w dwukrotnym nadmiarze molowym w przeliczeniu na wyjściowe grupy epoksydowe. Dodaniu roztworu aldehydu towarzyszyła natychmiastowa zmiana barwy próbki z białej na jaskrawo żółtą, wskazująca na tworzenie salicylowego układu iminowego. Reaktor zabezpieczony gumową membraną pozostawiano na wytrząsarce, mieszając w temperaturze otoczenia w ciągu 24 h. Po tym czasie usuwano roztwór zawierający nadmiar aldehydu i prze-mywano produkt kolejno porcjami 15 ml chlorku metylenu i 10 ml metanolu, powtarzając tę procedurę trzykrotnie. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej w temp. 40 °C metodą Kjeldahla oznaczano zawartość azotu w tak uzyskanej żywicy.

Badania sorpcji

Badania sorpcji jonów kobaltu prowadzono w przezroczystych buteleczkach poj. 5 ml zaopatrzonych w magnetyczny element mieszający. Próbki żywicy (0,1 g) zalewano 1 ml roztworu octanu kobaltu(II) (1/3 równ. w stosunku do ilości grup iminowych w żywicy) w metanolu (roztwór bazowy) lub w mieszaninach MeOH/DCM (w stosunku objętościowym 5/1, 4/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 i 1/5 v/v; DCM = chlorek metylenu) bądź też w mieszaninach MeOH/DMF, MeOH/THF i MeOH/toluen (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 i 1/5 v/v). Całkowity czas kontaktu żywicy z roztworem soli kobaltu wynosił 1 h. Przebieg sorpcji dokumentowano wykonując zdjęcia układów reakcyjnych bezpośrednio po zmieszaniu żywicy z roztworem oraz po ok. 15, 30 i 60 minutach sorpcji. Stężenie jonów kobaltu w końcowym roztworze oznaczano metodą atomowej spektroskopii emisyjnej za pomocą aparatu „Perkin-Elmer-3100”.

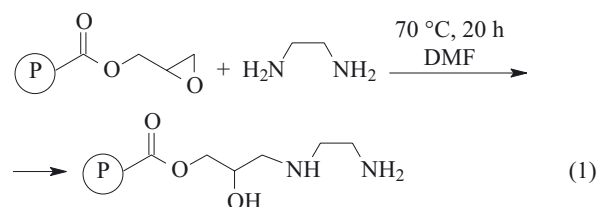
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Jedną z przemian charakterystycznych dla grup epoksydowych jest reakcja z diaminami. W odniesieniu do klasycznych żywic epoksydowych ma ona znaczenie w procesie ich utwardzania, prowadzącym do wytworzenia sieci przestrzennej. W wypadku nierozpuszczalnego terpolimeru GMA charakteryzującego się niewielkim stopniem funkcyjności (1,4 mmola na gram żywicy)

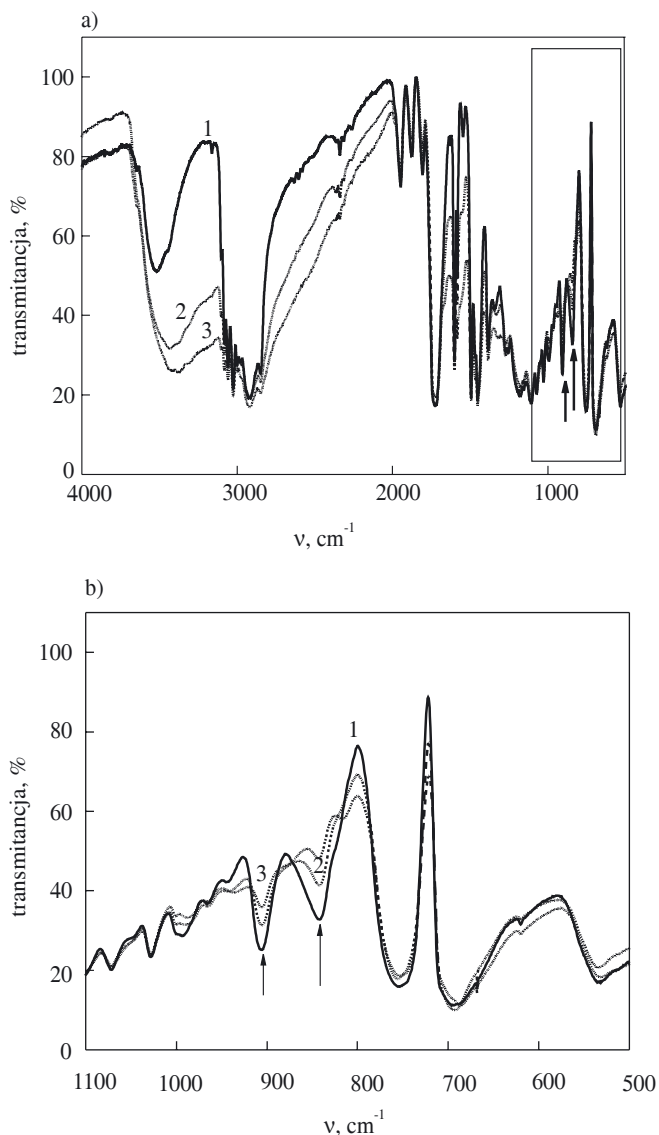
w połączeniu z rozproszeniem grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha polimerowego w rezultacie obecności ponad 70 % mol. styrenu, prawdopodobieństwo reakcji sieciowania wskutek kontaktu dwóch sąsiednich grup epoksydowych z tą samą cząsteczką diamininy powinno być ograniczone, zwłaszcza w razie zastosowania nadmiaru aminy. Można się zatem spodziewać, że głównym produktem modyfikacji GMA etylenodiaminą będą żywice zawierające I-rzędowe grupy aminowe obok grup hydroksylowych i II-rz. grup aminowych powstających w wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego. Tego typu żywice same w sobie mogą stanowić reaktywne materiały do usuwania z roztworów jonów metali lub związków o charakterze elektrofilowym, np. chlorków kwasowych lub izocyjanianów [19]. Można je też poddać dalszej modyfikacji w celu wytworzenia nowych grup funkcyjnych. Makroporowate kopolimery metakrylan glicydydu/dimetakrylan glikolu etylenowego, po ich zmodyfikowaniu etylenodiaminą oraz aldehydem salicylowym, były w przeszłości stosowane do kompleksowania jonów Ni(II) i Cu(II) z roztworów wodnych [20].

Jak już wspomnieliśmy uprzednio założeniem niniejszej pracy były badania zdolności sorpcyjnej mikrooporowatych, słabo usieciowanych żywic z wbudowanym salicylowym układem iminowym, uzyskanych na podstawie trójskładnikowego kopolimeru 20 % GMA/3 % DEGDMa/77 % S w środowisku powszechnie stosowanych w syntezie organicznej rozpuszczalników, takich jak metanol, chlorek metylenu, THF, DMF, bądź toluen. Zdolność małowcząsteczkowych salicyloimin do kompleksowania jonów metali jest powszechnie znana [21]. Badania sorpcji prowadziliśmy w odniesieniu do roztworu jonów kobaltu, które często stosuje się w roli katalizatora procesów utleniania.

Na pierwszym etapie pracy określiliśmy możliwość modyfikacji terpolimeru GMA w reakcji z etylenodiaminą [reakcja (1)].



Jako środowisko reakcji wybrano *N,N*-dimetyloformamid, tj. rozpuszczalnik silnie spęczniający wyjściową żywicę. W celu ograniczenia ubocznego sieciowania żywicy jak również zapewnienia maksymalnej konwersji grup epoksydowych zastosowano znaczny nadmiar etylenodiaminy. Z widm FT-IR wynika, że wbudowaniu aminy towarzyszy zmniejszenie intensywności pasm drgań charakterystycznych dla grupy epoksydowej przy ok. 910 i 840 cm^{-1} oraz przyrost szerokiego pasma

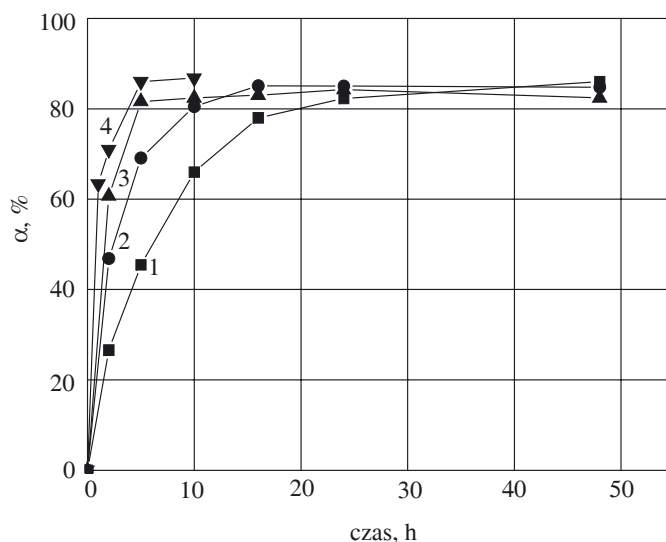


Rys. 1. Widma FT-IR (KBr) terpolimeru 20 % GMA/3 % DEGDMA/77 % S (1) i produktów jego modyfikacji etylenodiaminą po 2 h (2) i 16 h (3) reakcji; a) cały przedział ν , b) wycinek ν zaznaczony na rys. 1a

Fig. 1. FT-IR (KBr) spectra of 20 % GMA/3 % DEGDMA/77 % S terpolymer (1) and the products of its modification with ethylene diamine after 2 h (2) and 16 h (3) of reaction time; a) full interval of ν , b) ν sector marked in Fig. 1a

absorpcyjnego z maksimum przy ok. 3440 cm^{-1} (rys. 1). To ostatnie pasmo wiąże się z pojawieniem się w żywicy, wskutek otwarcia pierścienia epoksydowego, grup OH oraz NH_2 i NH . W niektórych wypadkach widma produktów modyfikacji ujawniły pozostawanie resztek DMF zaadsorbowanego w mikroporach żywicy — występowanie pasma absorpcji przy ok. 1670 cm^{-1} było sygnałem do powtórzenia procedury mycia żywicy.

Wyniki modyfikacji terpolimeru GMA etylenodiaminą pokazały, że szybkość reakcji bardzo wyraźnie rośnie ze wzrostem temperatury (rys. 2). Maksymalna procentowa zawartość azotu w produkcie (3,20 %) nie przekraczała jednak wartości odpowiadającej ok. 85-proc. kon-



Rys. 2. Wpływ temperatury na przebieg zmiany stopnia konwersji (α) grup epoksydowych w badanym terpolimerze w toku reakcji z nadmiarem etylenodiaminy (5 równ.); temperatura: 1 — 60°C , 2 — 70°C , 3 — 80°C , 4 — 90°C

Fig. 2. Effect of temperature on the course of changes of epoxy groups' conversion degree (α) in terpolymer investigated, during the reaction with an excess of ethylene diamine (5 equivalents). Temperature: 1 — 60°C , 2 — 70°C , 3 — 80°C , 4 — 90°C

wersji wyjściowych grup epoksydowych w żywicy (tabela 1).

Tabela 1. Przyrost zawartości azotu podczas reakcji modyfikacji terpolimeru 20 % GMA/3 % DEGDMA/77 % S z nadmiarem etylenodiaminy

T a b l e 1. Increase in nitrogen content during the reaction of 20 % GMA/3 % DEGDMA/77 % S terpolymer with excess of ethylene diamine

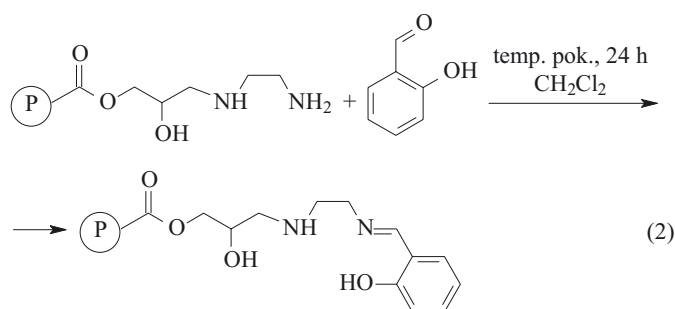
Czas reakcji, h	Zawartość azotu w żywicach modyfikowanych etylenodiaminą, %			
	temperatura, $^\circ\text{C}$			
	60	70	80	90
1	—	—	—	2,34
2	0,98	1,73	2,24	2,62
5	1,68	2,55	3,01	3,17
10	2,43	2,97	3,04	3,20
16	2,88	3,14	3,10	—
24	3,04	3,14	3,11	—
48	3,18	3,13	3,04	—

Resztkowa absorpcja w zakresie 910 i 840 cm^{-1} była dodatkowym dowodem braku całkowitej konwersji grup epoksydowych zawartych w żywicy (rys. 1). Przedłużanie czasu omawianej reakcji modyfikacji nie prowadziło do dalszego wzrostu zawartości azotu w jej produktach, lecz wręcz przeciwnie — powodowało jej zmniejszenie. Zjawisko to potęgowało się ze wzrostem

temperatury i dlatego zdecydowaliśmy się na ograniczenie temperatury reakcji do 70 °C. W tej właśnie temperaturze po upływie 20 h reakcji otrzymano produkt poddawany dalszej modyfikacji.

Przeprowadzone jednocześnie badania reaktywności żywicy diaminowej w reakcji z aldehydem salicylowym wykazały, że w warunkach 3-krotnego nadmiaru grup -NH₂ już w ciągu ok. 10 minut w temperaturze pokojowej następuje kompletny zanik aldehydu, gdy zostaną zastosowane rozpuszczalniki silnie spęczniające polimer, takie jak chlorek metylenu, DMF lub tetrahydrofuran [22]. Zmiana barwy żywicy następuje wówczas, praktycznie biorąc, natychmiast po wprowadzeniu roztworu aldehydu.

Na potrzeby opisanej tu dalszej modyfikacji wytypowaliśmy chlorek metylenu, ponieważ wykazywał on najlepsze właściwości spęczniające i jednocześnie był najbardziej lotny spośród trzech testowanych rozpuszczalników. W celu zwiększenia stopnia przereagowania grup aminowych zastosowano dwukrotny nadmiar aldehydu w stosunku do grup -NH₂ oraz przedłużono czas trwania reakcji do 24 h. Produkt stanowiła zabarwiona na żółto żywica o zawartości azotu wskazującej na ilościową przemianę grup -NH₂ z utworzeniem salicyloiminy [reakcja (2)].



Dowodem na powstanie salicylowego układu iminowego jest pojawienie w widmie IR produktu nowego pasma przy ok. 1630 cm⁻¹, charakteryzującego się zbliżoną intensywnością do intensywności pasma estrowej grupy karbonylowej.

Żywicę z wbudowanym układem iminowym wykorzystaliśmy w badaniu sorpcji jonów kobaltu(II) z roztworów organicznych. Określano przy tym wpływ składu mieszaniny rozpuszczalników na zdolność sorpcyjną żywicy. Założona początkowa zawartość jonów kobaltu w roztworze była ok. 3-krotnie mniejsza od ilości grup iminowych w żywicy.

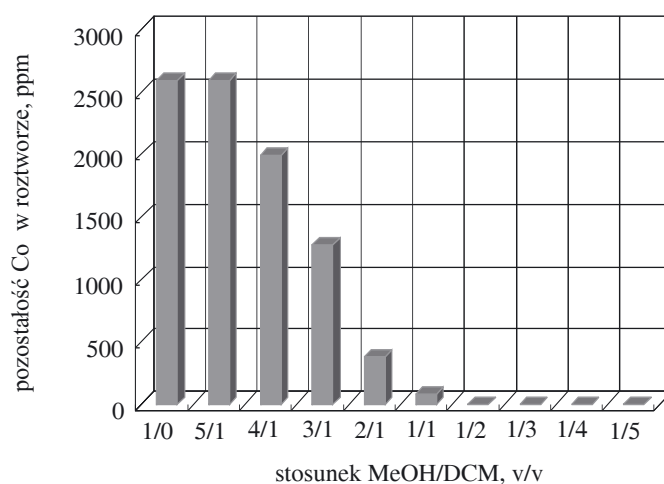
Maksymalny stopień rozcieńczenia bazowych metanolowych roztworów Co(CH₃COO)₂ dodatkowym rozpuszczalnikiem zależał od wtórnego wytrącania soli. Na przykład, gdy stosunek objętościowy MeOH/DCM wynosił 1/5 i stężenie octanu kobaltu — ok. 3000 ppm Co, to ponowne wytrącenie soli z roztworu następowało po ok. 120 minutach. W wypadku analogicznego stężenia

jonów kobaltu i stosunku objętościowego MeOH/THF = 1/5 wytrącenie soli rozpoczynało się natychmiast już po kilku minutach.

Stwierdzono, że przebieg sorpcji jonów kobaltu zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika. W metanolu — silnie polarnym protonowym rozpuszczalniku, który nie spęcznia żywicy — sorpcja w praktyce nie zachodziła; barwa zarówno roztworu, jak i żywicy nie ulegała niemal zmianie przez pełny, 60-minutowy okres sorpcji.

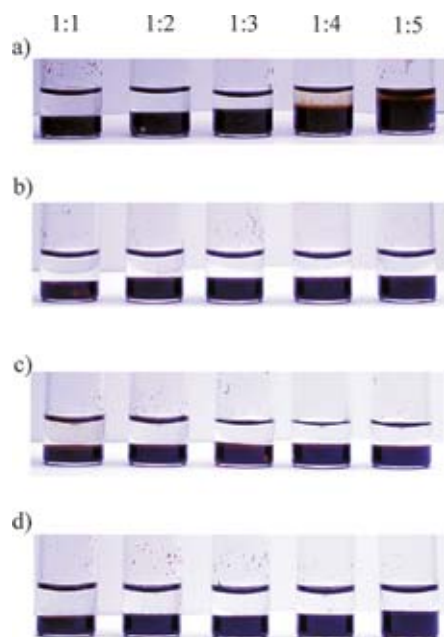
Na przykładzie mieszaniny MeOH/DCM ustalono, że dodatek do żywicy rozpuszczalnika o większym powinowactwie (tj. rozpuszczalnika spęczniającego żywicę) prawie natychmiast „uruchamia” zdolność do sorpcji jonów kobaltu. Barwa żywicy i roztworu ulega przy tym stopniowej zmianie. W wypadku układu MeOH/DCM = 1/1 po ok. 15 min następuje całkowite odbarwienie roztworu, żywica zaś przybiera barwę ciemnobrązową. Gdy stosunek objętościowy rozpuszczalników wynosi 2/1, po 15 minutach roztwór staje się prawie bezbarwny, a przedłużanie tego czasu nie powoduje już dalszych zmian wizualnych. W roztworze zawierającym 3 obj. metanolu na 1 obj. chlorku metylenu wyraźna sorpcja jonów kobaltu następuje dopiero po ok. 30 minutach. W razie jeszcze większej ilości metanolu sorpcja zachodzi w ograniczonym stopniu, co w pełni potwierdzają wyniki analiz na zawartość jonów kobaltu w końcowych roztworach (rys. 3).

Zwiększanie udziału chlorku metylenu w stosunku do metanolu (prawa część rys. 3) powoduje dalsze przyspieszenie sorpcji. Już roztwór o stosunku objętościowym MeOH/DCM wynoszącym 1/3 odbarwiał się, praktycznie biorąc, natychmiast po zmieszaniu roztworu kobaltu z żywicą. Wiązało się to niewątpliwie ze wzrostem stopnia spęcznienia żywicy.



Rys. 3. Zależność zdolności sorpcyjnej żywicy salicyloiminowej od składu mieszaniny rozpuszczalników MeOH/DCM; początkowa zawartość jonów kobaltu — 2800 ppm

Fig. 3. Dependence of sorption capacity of salicylimine resin on the composition of MeOH/DCM solvents' mixture. Initial cobalt ions concentration equal 2800 ppm



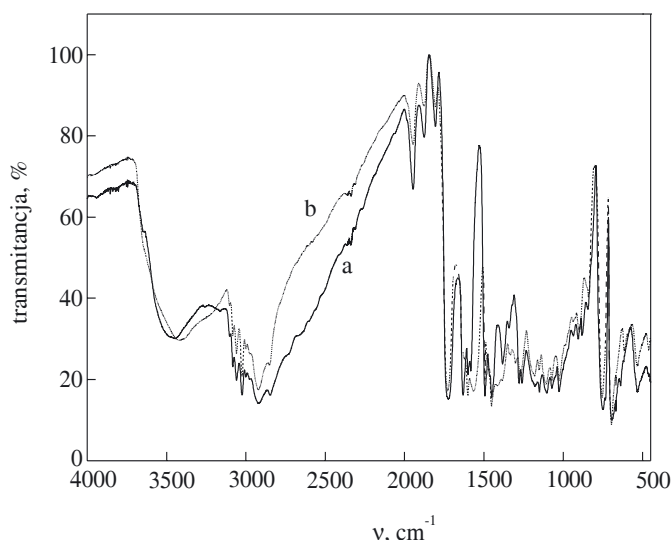
Rys. 4. Wygląd roztworów octanu kobaltu(II) w różniących się składami mieszanych rozpuszczalnikach po 15 min kontaktu z żywicą; układy rozpuszczalników: a — MeOH/DCM, b — MeOH/THF, c — MeOH/DMF, d — MeOH/toluen

Fig. 4. Appearance of cobalt(II) acetate solutions in differing in composition binary solvents after 15 min of contact with a resin. Solvents systems: a — MeOH/DCM, b — MeOH/THF, c — MeOH/DMF, d — MeOH/toluene

Badania sorpcji przeprowadzone z udziałem pozostałych układów rozpuszczalnikowych w pełni potwierdziły korzystny wpływ rozpuszczalnika spęczniającego żywicę (THF, DMF, toluen) na jej zdolność sorpcyjną. Stosując układ MeOH/THF, już w odniesieniu do stosunku 1/1 zaobserwowano całkowite odbarwienie roztworu w czasie nieprzekraczającym 15 minut (rys. 4b). W wypadku układów MeOH/DMF i MeOH/toluen odbarwienie roztworu po 15 min następowało w warunkach stosunku objętościowego rozpuszczalników wynoszącego 1/2 (rys. 4c, d).

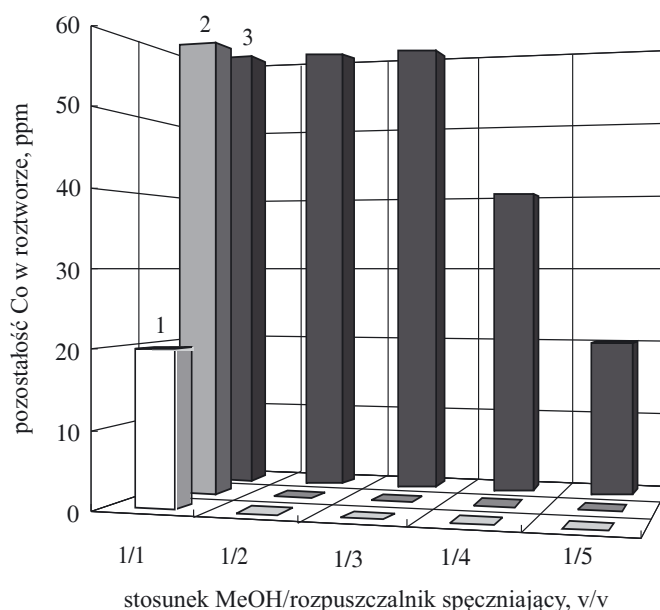
Szybkie wyłapywanie jonów kobaltu z roztworów powodowane przez omawianą tu żywicę jest niewątpliwie skutkiem obecności w niej chelatującego układu salicyloiminowego. Dowodem na udział tego układu w koordynacji jonów kobaltu jest przesunięcie pasma absorpcyjnego grupy C=N w kierunku mniejszych częstotliwości oraz ograniczenie szerokości pasma związanego z obecnością grup aminowych i hydroksylowych (ok. 2800 cm^{-1} , rys. 5). Pojawienie się dodatkowych pasm absorpcyjnych przy ok. 1565 i 1410 cm^{-1} może być wynikiem obecności jonów octanowych wprowadzonych do żywicy wraz z jonami kobaltu.

Wyniki analizy na zawartość jonów Co w roztworach posorpcyjnych pokazały, że w środowisku MeOH/toluen, nawet w warunkach stosunku rozpuszczalników wynoszącego 1/5, pozostaje jeszcze w roztworze 20 ppm niezwiązanych jonów (rys. 6). W wypadku po-



Rys. 5. Widmo FT-IR (KBr) żywicy z układem salicyloiminowym (a) i produktu otrzymanego po sorpcji stechiometrycznej ilości jonów kobaltu (b)

Fig. 5. FT-IR (KBr) spectra of a salicylimine resin (a) and of the product obtained after the sorption of stoichiometric quantity of cobalt ions (b)



Rys. 6. Porównanie zdolności sorpcyjnej żywicy salicyloiminowej w mieszanych układach rozpuszczalnikowych różniących się rodzajem rozpuszczalnika spęczniającego: 1 — THF, 2 — DMF, 3 — toluen; początkowa zawartość jonów kobaltu — 2800 ppm

Fig. 6. Comparison of sorption capacity of salicylimine resin in mixed solvents systems, differing in the type of swelling solvent: 1 — THF, 2 — DMF, 3 — toluene. Initial cobalt ions concentration equal 2800 ppm

zostałych mieszanych układów rozpuszczalnikowych ilościowa sorpcja kobaltu następuje już w razie zastosowania dwukrotnego nadmiaru objętościowego rozpuszczalnika spęczniającego.

Potraktowanie żywicy stechiometryczną ilością octanu kobaltu w roztworze MeOH/DCM (1/3 v/v) pozwoliło na otrzymanie polimeru zawierającego ok. 0,8 mmoli Co na gram żywicy, co odpowiada w praktyce ilościowej przemianie grup iminowych w procesie kompleksowania jonów metalu.

PODSUMOWANIE

Modyfikacja chemiczna trójskładnikowego kopolimeru metakrylanu glicydydu ze styrenem i dimetakrylanem glikolu dietylenowego w kolejnych reakcjach z etylenodiaminą i aldehydem salicylowym pozwala na otrzymanie żywicy z chelatującym układem salicyloiminowym, która może być wykorzystana do szybkiej sorpcji jonów kobaltu(II) z roztworów organicznych. Aktywność tej żywicy jest uwarunkowana obecnością w roztworze poddawanym sorpcji rozpuszczalnika o dobrych właściwościach spęczniających — w referowanej tu pracy chlorku metylenu, DMF, THF lub toluenu. Żywica salicyloiminowa jest natomiast nieaktywna w „złym”, silnie polarnym rozpuszczalniku jakim jest metanol. Szybkość sorpcji wyraźnie rośnie ze wzrostem stopnia spęcznienia żywicy.

Powszechnie znana zdolność salicyloimin do kompleksowania jonów metali przejściowych sprawia, że zsyntetyzowana przez nas żywica może być wykorzystana do sorpcji z roztworów organicznych i innych tego rodzaju jonów, a także jako nośnik układów katalitycznych.

Praca finansowana z grantu MNiI 3 T09B 090 26.

LITERATURA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
2. Młochowski J.: „Chemia związków heterocyklicznych”, PWN, Warszawa 1994.
3. Mititelu-Mija A., Cascaval C. N.: *Polimery* 2005, **50**, 839.
4. Hoshino M., Arishima K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **57**, 921.
5. Giammone G., Pitarresi G., Cavallaro G., Buscemi S., Saiano F.: *Biochim. Biophys. Acta* 1999, **1428**, 29.
6. Horák D., Švec F., Bleha M., Kálal J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1981, **95**, 109.
7. Švec F., Hradil J., Čoupek J., Kálal J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1975, **48**, 135.
8. Švec F., Labský J., Hradil J., Pokorný S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1980, **90**, 47.
9. Horák D., Pelzbauer Z., Bleha M., Ilavský M., Švec F., Kálal J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 411.
10. Švec F.: *Angew. Makromol. Chem.* 1986, **144**, 39.
11. Jovanović S. M., Nastasović A., Jovanović N. N., Jeremić K., Savić Z.: *Angew. Makromol. Chem.* 1994, **219**, 161.
12. Jovanović S. M., Nastasović A., Jovanović N. N., Jeremić K.: *J. Serb. Chem. Soc.* 1993, **58**, nr 5, 343.
13. Kálal J., Švec F., Maroušek V.: *J. Polym. Sci.* 1974, **155**, 47.
14. Sherrington D. C., van Berkel P. M., Driessen W. L., Reedijk J., Zitsmanis A.: *React. Funct. Polym.* 1995, **27**, 15.
15. Berkel P. M., Driessen W. L., Parlevliet F. J., Reedijk J., Sherrington D. C.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 129.
16. Bicač N., Sherrington D. C., Sungur S., Tan N.: *React. Funct. Polym.* 2003, **54**, 141.
17. Rolland A., Héroult D., Touchard F., Saluzzo Ch., Duval R., Lemaire M.: *Tetrahedron Asymmetry* 2001, **12**, 811.
18. Bukowska A., Bukowski W., Noworól J.: zgłoszone do druku w *J. Appl. Polym. Sci.*
19. Buchmeiser M. R.: „Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis”, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
20. Kálalová E., Kálal J., Švec F.: *Angew. Makromol. Chem.* 1976, **54**, 141.
21. Cozzi P. G.: *Chem. Soc. Rev.* 2004, **33**, 410.
22. Bukowski W., Bukowska A.: zgłoszone do druku w *Polish J. Chem. Technol.*