

AGNIESZKA BUKOWSKA^{*)}, WIKTOR BUKOWSKI, DAMIAN MACHOWSKI

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

al. Powstańców W-wy 6, 35-959 Rzeszów

Chemosorpcja aldehydów na żelach metakrylanowo-styrenowych z pierwszorzędowymi funkcjami aminowymi^{**)}

Streszczenie — W wyniku chemicznej modyfikacji słabo usieciowanego terpolimeru metakrylanu glicydyłu (GMA), o stopniu funkcjonalizacji ok. 1,4 mmol/g, na drodze reakcji z etylenodiaminą (EDA), dietylenotriaminą (DETA) lub tris(2-aminoetylo)aminą (TAEA) otrzymano reaktywne żele z funkcjami poliaminowymi. Uzyskane żywice scharakteryzowano pod względem pęcznienia w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz zdolności sorpcyjnych z rozpuszczalników organicznych wobec aldehydów aromatycznych: salicylowego, 3,5-di-*t*-butylosalicylowego i 3,5-dichlorosalicylowego oraz benzooesowego i 2-etoksybenzooesowego. Sorpcję aldehydów prowadzono z rozpuszczalników zapewniających zróżnicowane spęcznienie żywic, tj. z tetrahydrofuranu (THF), chlorku metylenu, metanolu oraz mieszaniny CH₂Cl₂:CH₃OH (1:1, V:V). Stwierdzono, że szybkość chemicznego wiązania aldehydów nie może być kojarzona jedynie ze strukturą chemiczną aldehydu i wynikającym z niej powinowactwem w reakcji z I-rzędowymi grupami aminowymi, oraz z ilością grup NH₂ w żywicy, lecz jest funkcją wielu różnych czynników, w tym także natury chemicznej rozpuszczalnika oraz wzajemnego powinowactwa rozpuszczalnik-żywica, decydującego o stopniu spęcznienia żywicy.

Słowa kluczowe: metakrylan glicydyłu, poliaminy, sorpcja aldehydów.

SORPTION OF ALDEHYDES ON METHACRYLATE-STYRENE GELS WITH PRIMARY AMINE FUNCTIONAL GROUPS

Summary — Low crosslinked glycidyl methacrylate (GMA) terpolymers with a functionalization degree of 1.4 mmol/g have been chemically modified with ethylenediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), or tris(2-aminoethyl) amine (TAEA) to obtain reactive gels with polyamine functional groups (Figs. 3–5). The varying swelling properties of the obtained resins in selected organic solvents — THF, methylene chloride, methanol and the mixture of CH₂Cl₂:CH₃OH (1:1, V:V) were examined (Fig. 6). The sorption capacity of the aromatic aldehydes — salicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde (Figs. 7–16), benzaldehyde and 2-ethoxybenzaldehyde in these solvents determined (Table 1). The studies confirm that the rate of chemical bonding of the modified resins with aldehydes does not depend exclusively on the chemical structure of the aldehyde which is responsible for their affinity to primary amine groups and the amount of NH₂ groups present in the resin (Figs. 1, 2), but also on various factors among which are the chemical nature of the solvent and the solvent-resin interaction, on which the degree of resin swelling depends.

Keywords: glycidyl methacrylate, polyamines, sorption of aldehydes.

Usieciowane polimery winylowe otrzymywane metodą polimeryzacji suspensyjnej, ze względu na swoje liczne zastosowania praktyczne w różnych dziedzinach przemysłu, ochrony środowiska, analizy chemicznej oraz syntezy organicznej pozostają nadal przedmiotem

zainteresowań badawczych. Podstawę takich polimerów stanowi styren lub jego sfunkcjonalizowane pochodne.

Niesfunkcjonalizowane polimery styrenowe mogą być wykorzystane bezpośrednio, np. jako wypełnienie kolumn chromatograficznych używanych w chromatografii żelowej [1]. Porowate żywice styrenowe typu AMBERLITE XAD16 znajdują także zastosowanie w odzyskiwaniu i oczyszczaniu antybiotyków, rozpuszczalnych w wodzie: sterydów, enzymów, aminokwasów i protein, usuwaniu z rozpuszczalników polarnych związków nie-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: abuk@prz.edu.pl

^{**)} Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach Sekcji Polimerowej na 52. Zjeździe PTChem i SITPChem, który odbył się w Łodzi, w dniach 12–16 września 2009 r.

jonowych, takich jak fenol oraz w procesie podnoszenia jakości soków owocowych. Zwykle jednak polimery niesfunkcjonalizowane poddaje się funkcjonalizacji, uzyskując w ten sposób, na skalę przemysłową, kationity sulfonowe lub anionity [2]. Jonity są powszechnie używane w przemyśle do uzdatniania wody (zmiękczenia, odsalania, demineralizacji i dejonizacji). Wykorzystuje je także przemysł spożywczy, m.in. do odsalania i odbarwiania soków. W przemyśle chemicznym kationity są stosowane w różnych procesach oczyszczania, a także jako kwasowe katalizatory [3].

Chlorometylopolistyreny otrzymywane jako produkty pośrednie w syntezie anionitów amoniowych lub w wyniku terpolimeryzacji chlorometylopolistyrenów ze styrenem i diwinylobenzenem stały się podstawą opracowania metod syntezy wielu sfunkcjonalizowanych polimerów, obecnie powszechnie stosowanych w syntezie organicznej [4].

Reaktywność grup funkcyjnych immobilizowanych na polimerach pozwala również na szybkie wiązanie substancji nieorganicznych i organicznych z roztworów organicznych, co stanowi podstawę opracowania szybkich technik oczyszczania produktów reakcji organicznych z nadmiaru reagentów, produktów ubocznych lub homogenicznych katalizatorów [4–7]. Techniki takie rozwinęły się w latach 90. XX w. wraz z rozwojem tzw. chemii kombinatorycznej ukierunkowanej na syntezę dużych bibliotek związków o potencjalnej aktywności biologicznej. Proces oczyszczania z udziałem reagentów polimerowych wykorzystuje różnice w powinowactwie chemicznym produktu i zanieczyszczeń, do grup funkcyjnych żywicy, pozwala na skrócenie czasu i często ograniczenie kosztów oczyszczania, a także umożliwia zastąpienie standardowych technik oczyszczania (ekstrakcji, krystalizacji i chromatografii) prostą filtracją.

W żywicach czyszczących, w przeważającej mierze wykorzystuje się również odpowiednio sfunkcjonalizowane polimery styrenowe wykazujące znaczne powinowactwo do wielu rozpuszczalników organicznych. W przypadku słabo usieciowanych polimerów objawia się ono zdolnością do pęcznienia żywicy, co zapewnia zadowalającą reaktywność grup funkcyjnych na tych polimerach immobilizowanych. Trudności związane z selektywną modyfikacją chemiczną niesfunkcjonalizowanych polimerów styrenowych oraz wysokie koszty uzyskania sfunkcjonalizowanych pochodnych styrenu sprawiają, że poszukuje się alternatywy dla klasycznych styrenowych żywic czyszczących [8–11]. W bezpośredniej syntezie sfunkcjonalizowanych polimerów źródłem łatwo modyfikowalnych grup funkcyjnych, obok odpowiednich pochodnych styrenu, mogą być monomery (met)akrylanowe, takie jak: akrylonitryl, metakrylan 2-hydroksyetylu bądź metakrylan glicydylu. Ten ostatni, dzięki obecności łatwo modyfikowalnej grupy epoksydowej, był niejednokrotnie stosowany w syntezie selektywnie kompleksujących jonitów [12–16].

Poszukując zamiennika klasycznych żywic polistyrenowych, przed kilkoma laty rozpoczęliśmy prace nad syntezą nowych reaktywnych polimerów otrzymywanych na podstawie terpolimerów metakrylanów hydroksyalkilowych oraz metakrylanu glicydylu, z myślą o ich wykorzystaniu w charakterze nośników katalizatorów [17, 18]. Wyjściowe matryce polimerowe syntezowane były techniką polimeryzacji suspensyjnej. Użycie nadmiaru styrenu (ok. 70 % mol.) jako monomeru o charakterze hydrofobowym, w mieszaninie z odpowiednim metakrylanowym monomerem funkcyjnym i monomerem sieciującym (diwinylobenzenem lub dimetakrylanami glikoli mono-, di- i trietylenowego), oraz układu rozpuszczalnikowego cykloheksanol/*n*-oktanol do rozcieńczenia mieszaniny monomerów, umożliwiło otrzymanie serii reaktywnych żeli charakteryzujących się bardzo dobrym pęcznieniem w wielu rozpuszczalnikach organicznych [17]. Łatwość przemian chemicznych z udziałem grup funkcyjnych tak otrzymanych żywic metakrylanowo-styrenowych sprawiła, że postanowiono rozszerzyć zakres badań o syntezę reaktywnych sorbentów do zastosowań w układach niewodnych. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące sorpcji wybranych aldehydów na żywicach nukleofilowych z funkcjami poliaminowymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Żywicę z funkcjami epoksydowymi (GMA) w postaci sferycznych ziaren o stopniu funkcjonalizacji ok. 1,4 mmol/g, otrzymano w wyniku terpolimeryzacji metakrylanu glicydylu (20 % mol.) ze styrenem (77 % mol.) i dimetakrylanem glikolu dietylenowego (3 % mol.) jako monomerem sieciującym (produkty handlowe firmy Fluka, Aldrich), zgodnie z procedurą opisaną w [17]. W badaniach wykorzystywano frakcję o uziarnieniu z zakresu 75–150 μm, wyizolowaną z produktu w wyniku rozsiarnia na sitach.

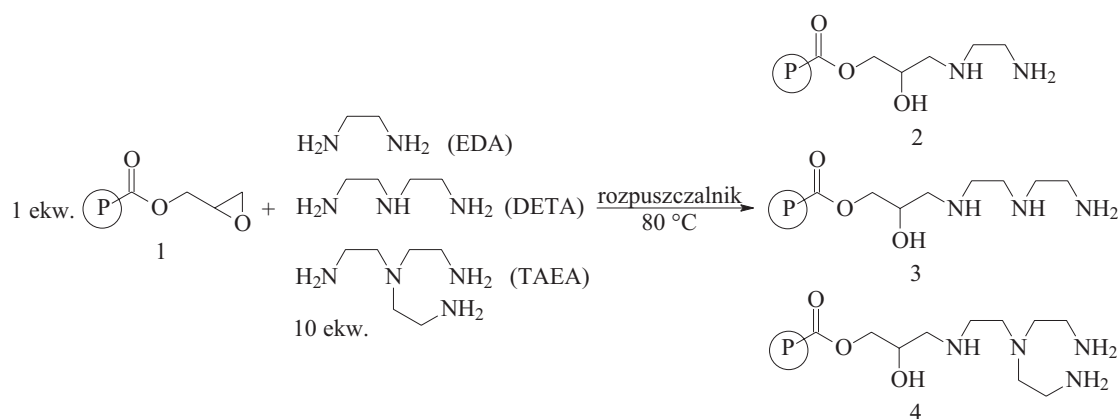
– Etylenodiamina (EDA), dietylenotriamina (DETA) oraz tris(2-aminoetylo)amina (TAEA) były produktami handlowymi (Fluka, Aldrich).

– Rozpuszczalniki: chlorek metylenu, tetrahydrofuran, metanol i mieszanina chlorek metylenu/metanol (1:1, V:V), dimetyloformamid (DMF), toluen, *N*-metylopirolidon (NMP), diglim, 1,4-dioksan (wszystkie cz.d.a.) zakupiono w POCh S.A. lub firmie Aldrich.

– Aldehydy stosowane w badaniach sorpcyjnych: salicylowy (SA), 3,5-dichlorosalicylowy (3,5-diClSA), 3,5-di-*tert*-butylosalicylowy (3,5-di-*t*-BuSA) oraz benzoesowy i 3-etoksybenzoesowy pochodziły z firm Fluka, Aldrich.

Synteza żywic z funkcjami aminowymi

Procedurę otrzymywania żywic z funkcjami aminowymi przedstawia Schemat A.



Schemat A. Synteza żywic poliaminowych
Scheme A. Synthesis of polymer-bound polyamines

Próby wstępne. Naważki 0,1 g żywicy GMA (0,14 mmoli) umieszczano w szklanym termostatowanym reaktorze poj. 10 ml i spęczniano w 2 ml rozpuszczalnika (DMF, toluenu, NMP, diglimu, 1,4-dioksanu). Do układu dodawano 1–10 ekwiwalentów aminy [etylenodiaminy, dietylenotriaminy lub tris(2-aminoetylo)aminy]. Reaktor przedmuchiowano argonem, zamykano korkiem szklanym, zabezpieczano przed przypadkowym otwarciem kłama spinającą i umieszczano na wytrząsarce. Reakcje prowadzono w ciągu 1–24 h w temp. 80 °C. Po określonym czasie układ reakcyjny chłodzono, polimer sączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem szklanym G3. Produkt przemywano kolejno 3 ml rozpuszczalnika użytego w reakcji (3 razy), 5 ml chlorku metylenu (5 razy) i 3 ml metanolu (4 razy). Produkty suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temp. 40 °C.

Procedura ogólna. Żywicę GMA (2 g, 2,8 mmoli) spęczniano w 20 ml toluenu w szklanym termostatowanym reaktorze poj. 50 ml. Do układu dodawano 10 ekwiwalentów aminy (EDA, DETA oraz TAEA). Reaktor przedmuchiowano argonem, zabezpieczano korkiem szklanym i umieszczano na wytrząsarce. Reakcje prowadzono w ciągu 24 h w temp. 80 °C. Po upływie tego czasu zmodyfikowany polimer sączono i przemywano kolejno 10 ml rozpuszczalnika użytego w reakcji (3 razy), 10 ml chlorku metylenu (5 razy) i 10 ml metanolu (4 razy). Produkty suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temp. 40 °C.

Sorpcja aldehydów

Zdolność żywic z funkcjami poliaminowymi do wychwytywania wybranych substancji elektrofilowych z roztworów organicznych oceniano stosując próbki żywicy o masie 0,1 g. Do zakręcanych buteleczek wprowadzano każdorazowo naważkę żywicy oraz 2 ml roztworu wychwytywanego aldehydu w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym.

Stosunek ilości aldehydu do zawartości grup NH_2 w żywicy wynosił 1:3.

Metody badań

– Ilość wbudowanej w żywicę GMA aminy określano na podstawie zawartości procentowej azotu w modyfikowanych polimerach wyznaczanej metodą Kiejdahla;

– Widma FT-IR uzyskiwanych żywic rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Paragon 1000 FT-IR firmy Perkin-Elmer (próbki w postaci tabletek w KBr);

– Analizę roztworów żywic przed i po sorpcji aldehydu prowadzono wykorzystując chromatograf gazowy Hewlett-Packard typ 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumnę kapilarną: HP-1 długości 30 m, średnicy 0,53 mm, profil temperatury 50–220 °C (30 °C/min), 10 min w 220 °C.

Próbki sporządzano mieszając 0,1 ml analizowanego roztworu z 0,9 ml roztworu wzorca wewnętrznego (cykloheksanonu) w acetonie. Stężenie aldehydu w analizowanym roztworze obliczano na podstawie krzywych kalibracyjnych.

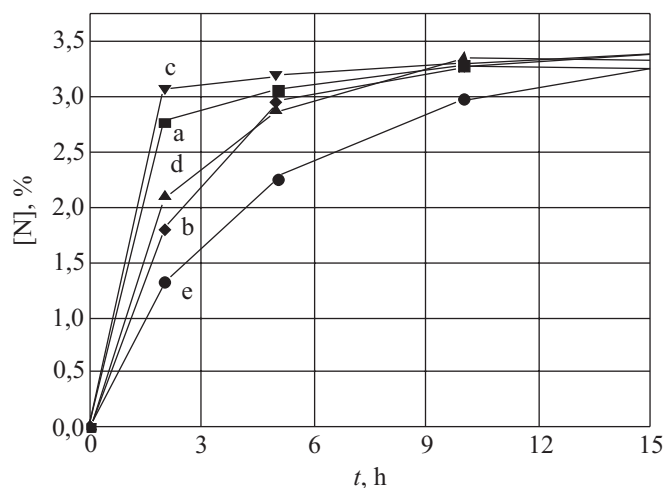
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Synteza żywic z funkcjami aminowymi

Zawartą w polimerach, otrzymanych z metakrylanu glicydylu, grupę epoksydową można stosunkowo łatwo modyfikować chemicznie. Stwierdzili to, już w 1974 roku, Švec i współpr. [19], prowadzący badania nad możliwością modyfikacji chemicznej terpolimerów metakrylanu glicydylu-styrenu-diwinylbenzenu, w reakcji z aminami, kwasami karboksylowymi i nieorganicznymi oraz tiomocznikiem. Różne aminy, zarówno alifatyczne, jak i aromatyczne, przyłączał do kopolimerów metakrylanu glicydylu również Sherrington ze współpr. [15, 20], uzyskując m.in. żywice z funkcjami azolowymi, selektywnie wiążące jony Cu^{2+} w obecności innych dwuwartościowych jonów metali ciężkich. Sorbenty z funkcjami aminowymi na podstawie kopolimerów GMA wytwarzano także w pracy [21]. We wszystkich tych przypadkach poddawane modyfikacji grupy epoksydowe były

związane z makroporowatymi, silnie usieciowanymi polimerami stosowanymi w roli sorbentów w roztworach wodnych. W odniesieniu do takich żywic charakter użytkowy jako środowisko reakcji rozpuszczalnika organicznego zwykle nie jest tak istotny, jak w odniesieniu do żeli polimerowych. W polimerach mikroporowatych, bez względu na zastosowany w procesie ich modyfikacji rozpuszczalnik, przemianie ulegają jedynie grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej, ale szybkość reakcji będzie oczywiście zależała od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. Natomiast grupy funkcyjne ukryte w gęsto usieciowanych obszarach sieci nie są dostępne dla reagentów. Do efektywnej modyfikacji chemicznej żeli polimerowych, takich jak terpolimer metakrylanu glicydyłu (wykorzystany w niniejszej pracy jako wyjściowa matryca do syntezy żywic z funkcjami aminowymi), jest konieczne zastosowanie jako środowiska reakcji rozpuszczalnika gwarantującego nie tylko zadowalającą szybkość przemiany, ale również wykazującego dobre właściwości spęczniające. W stanie suchym żywice o strukturze żelu mają bowiem zwartą, szklaną, nieporowatą budowę i charakteryzują się małą powierzchnią właściwą, co powoduje, że w rozpuszczalniku niekompatybilnym termodynamicznie większość grup funkcyjnych z wnętrza ziaren żywicy pozostaje niedostępna dla reagentów. Z tego też względu, przed przystąpieniem do dalszych modyfikacji chemicznych żywic GMA, istotnym wydawało się poznanie wpływu natury rozpuszczalnika na stopień spęcznienia żywic. Wyniki tych badań, opisane w naszej poprzedniej pracy [18] wskazują, że rozpuszczalniki, takie jak: woda i metanol z żywicą GMA są niekompatybilne termodynamicznie, podczas gdy NMP, DMF, toluen, diglim oraz 1,4-dioksan mogą być zaliczone do rozpuszczalników dobrze spęczniających tę żywicę. Spośród wymienionych rozpuszczalników, jako środowisko reakcyjne we wstępnych próbach modyfikacji żywicy GMA, wytypowano DMF i toluen. Okazało się, że w obu rozpuszczalnikach uzyskano porównywalny wynik (rys. 1). Po upływie 10 h zawartość azotu, praktycznie biorąc, nie zmieniała się i ustalała się na poziomie ok. 3,3 % mas., co odpowiadało ok. 2,4 mmoli azotu w gramie żywicy. Większa szybkość wbudowywania aminy w polimer w przypadku zastosowania DMF obserwowano jedynie na początkowym etapie reakcji. Nie stwierdzono istotnych różnic w widmach FT-IR końcowych produktów otrzymanych w środowisku obu rozpuszczalników.

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania także innych rozpuszczalników w roli potencjalnego środowiska reakcji przeprowadzono dodatkowe próby z trzema innymi rozpuszczalnikami, dobrze spęczniającymi żywicę GMA, mianowicie: 1,4-dioksanem, diglimem i NMP. Okazało się, że w rozpuszczalniku amidowym, jakim jest NMP, reakcja przebiega jeszcze szybciej niż w DMF, a maksymalną ilość wbudowanej aminy uzyskuje się już po upływie 5 h (por. rys. 1), nie jest ona jednak wyraźnie większa niż w przypadku użycia DMF. W di-

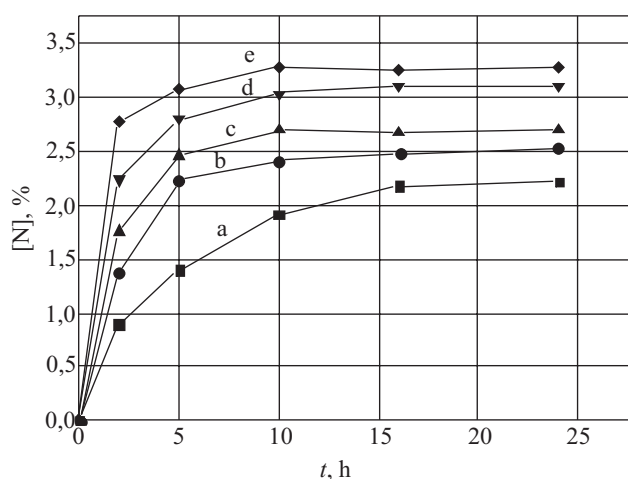


Rys. 1. Wpływ środowiska na zawartość procentową azotu w produktach modyfikacji żywicy GMA w reakcji z 10-krotnym nadmiarem EDA, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$: a – DMF, b – toluen, c – NMP, d – diglim, e – 1,4-dioksan

Fig. 1. The influence of reaction medium on the content (%) of nitrogen in the modification products of GMA resin with a ten-fold excess of EDA, ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$): a – DMF; b – toluene; c – NMP; d – diglyme; e – 1,4-dioxane

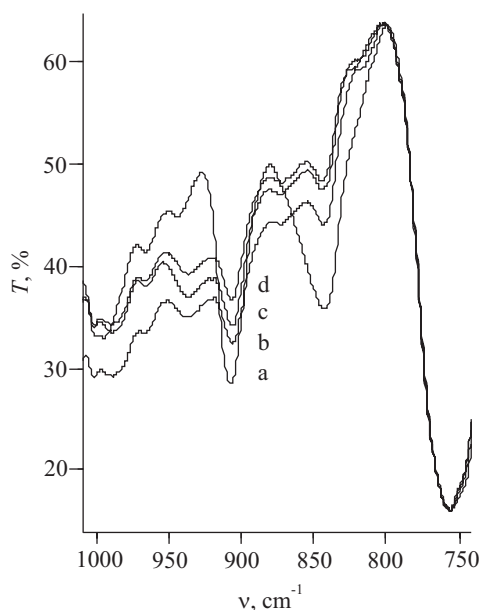
glimie reakcja przebiega z szybkością porównywalną do szybkości reakcji w toluenie, zaś w 1,4-dioksanie maksymalną ilość wbudowanej diaminy osiągnięto dopiero po upływie ponad 15 h.

We wszystkich opisanych powyżej doświadczeniach stosowany 10-krotny nadmiar aminy w stosunku do zawartości grup epoksydowych w żywicy miał służyć ograniczeniu do minimum reakcji ubocznych przebiegających pomiędzy grupami epoksydowymi w matrycy polimerowej i grupami aminowymi pochodzącymi od immobilizowanych fragmentów poliamin. Na podstawie oznaczanej procentowej zawartości azotu w końcowych produktach modyfikacji stwierdzono, że udało się wykorzystać w ponad 90 % obecne grupy epoksydowe. We wcześniejszych badaniach, stosując w modyfikacji żywicy GMA 5-krotny nadmiar etylenodiaminy, uzyskiwano ok. 85-proc. wykorzystanie grup epoksydowych [22]. Dodatkowe próby pokazały, że dalsze zmniejszanie nadmiaru diaminy skutkuje postępującym spadkiem ilości wbudowywanej w żywicę aminy. W warunkach 3-krotnego nadmiaru aminy wbudowuje się 2,7 % azotu (77-proc. wykorzystanie grup epoksydowych), zaś w przypadku stechiometrycznej ilości – tylko 2,2 % azotu (62-proc. wykorzystanie grup epoksydowych, rys. 2). Uzyskiwane krzywe kinetyczne sugerują, że mniejszy nadmiar diaminy faktycznie sprzyja ubocznym przemianom grup epoksydowych z grupami NH_2 pochodzącymi od immobilizowanych jednostek etylenodiaminowych. Dodatkowym potwierdzeniem może być obraz widm FT-IR w obszarze charakterystycznym dla grupy epoksydowej (pasma przy ok. 910 i 840 cm^{-1} , rys. 3), odnoszących się do produktów modyfikacji, wskazujący na



Rys. 2. Wpływ nadmiaru EDA na zawartość procentową azotu w produktach modyfikacji żywicy GMA, stosunek EDA:GMA: a – 1:1, b – 2:1, c – 3:1, d – 5:1, e – 10:1 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, rozpuszczalnik – DMF)

Fig. 2. The influence of EDA excess on the content (%) of nitrogen in products of modification of GMA resin; EDA/GMA ratio: a – 1:1; b – 2:1; c – 3:1; d – 5:1; e – 10:1 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent – DMF)

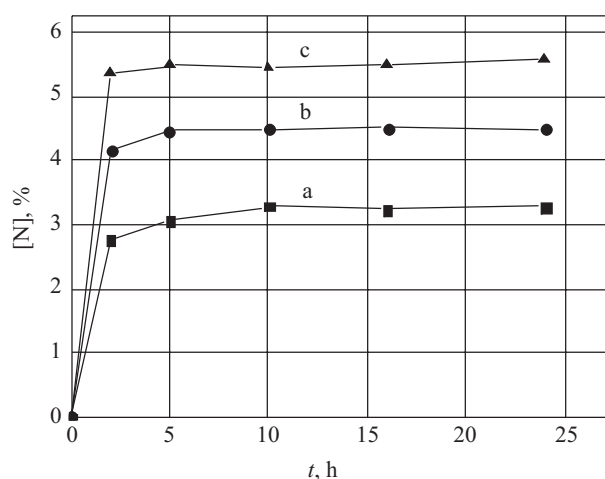


Rys. 3. Widma FT-IR: żywicy GMA – a, oraz końcowych produktów modyfikacji uzyskanych w warunkach różnego stosunku EDA:GMA: 1:1 – b, 1:5 – c i 1:10 – d

Fig. 3. FT-IR spectra of GMA – a, and of the final products of its modification with EDA obtained at various ratios: b – 1:1, c – 1:5, d – 1:10

zbliżony rzeczywisty stopień przereagowania grup epoksydowych w wyjściowej żywicy, niezależnie od użytego nadmiaru diaminy.

Mniejsza zawartość procentowa azotu w produktach otrzymywanych w reakcji z mniejszym nadmiarem diaminy świadczy o zmniejszeniu ilości wolnych grup NH_2 wbudowanych w żywicę – grup stanowiących podsta-

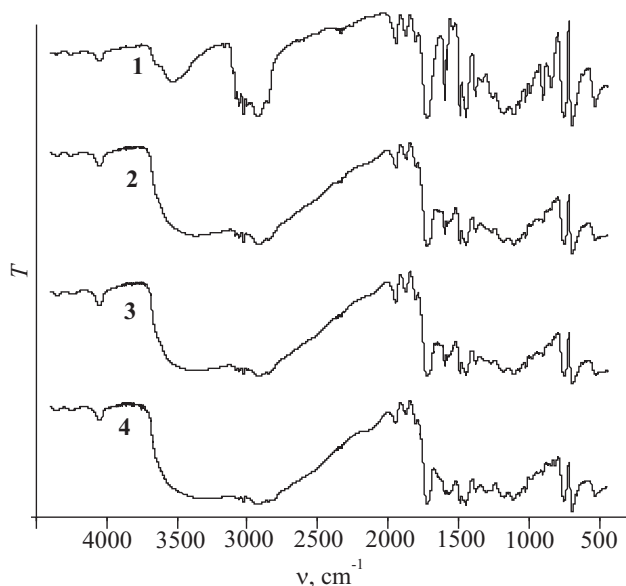


Rys. 4. Przebieg modyfikacji żywicy GMA różnymi aminami: a – EDA, b – DETA, c – TAEA ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, rozpuszczalnik – DMF)

Fig. 4. GMA resin modification process with various polyamines: a – EDA; b – DETA; c – TAEA ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent – DMF)

wę jej wykorzystania do sorpcji aldehydów. Z tego względu zasadnicze próby modyfikacji żywicy GMA w reakcji z dietylenodiaminą oraz tris(2-aminoetylo)aminą prowadzono stosując wyłącznie 10-krotny nadmiar poliaminy. Na rysunku 4 pokazano przebieg zmian w czasie, zawartości azotu w produktach reakcji. Jak widać, wraz ze wzrostem liczby atomów azotu w cząsteczce zastosowanej poliaminy obserwuje się wyraźne zwiększenie procentowej zawartości azotu w końcowych produktach modyfikacji. Końcowa zawartość azotu, osiągnięta po ok. 10 h odpowiada ok. 93 % konwersji grup epoksydowych w żywicy GMA w przypadku użycia EDA oraz 90 % – TAEA. O wzroście ilości grup aminowych wbudowanych w polimer świadczy również rosnąca absorpcja w obszarach powyżej 2200, 1650–1550 oraz 1290–1340 cm^{-1} (rys. 5) widoczna w widmach FT-IR modyfikowanych żywic.

Wobec faktu uzyskania bardzo zbliżonych wyników modyfikacji żywicy GMA poliaminami w środowisku różnych rozpuszczalników, przed podjęciem ostatecznej decyzji o wyborze środowiska syntezy żywic wytwarzanych do badań sorpcyjnych, przeprowadzono dwie dodatkowe próby na kilkugramowych porcjach żywicy. Rozpuszczalnikami były DMF lub toluen (rozpuszczalnik niezawierający w swojej strukturze atomów azotu), zrezygnowano natomiast z prób z udziałem rozpuszczalników eterowych. Jako modelową aminę wybrano EDA, którą użyto w 10-krotnym nadmiarze. Ze względu na specyfikę reakcji prowadzonych na żelach polimerowych, związaną z utrudnieniami w mieszanii (wytężaniu) większej masy spęcznianej żywicy, w celu osiągnięcia zadowalającego stopnia konwersji czas reakcji wydłużono do 24 h. Oznaczona zawartość procentowa azotu w końcowych produktach reakcji wynosiła 3,4 % mas. w odniesieniu do DMF i 3,5 % mas. w przypadku

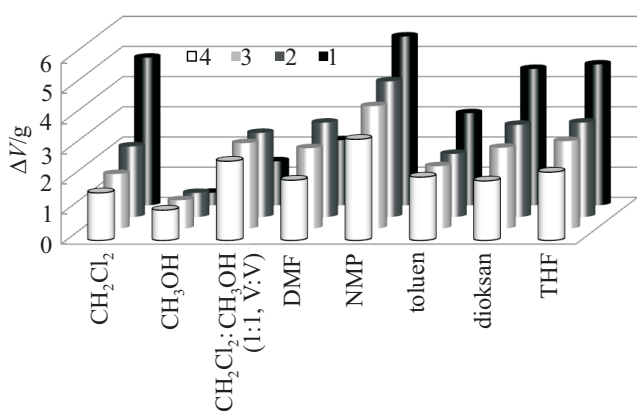


Rys. 5. Widma FT-IR żywicy GMA (1) i produktów modyfikacji: EDA (2), DETA (3) i TAEA (4)

Fig. 5. FT-IR spectra of GMA resin (1) and of the products of its modification with: EDA (2), DETA (3) and TAEA (4)

tolenu, co odpowiadało 94-proc. (DMF) i 95-proc. (toluen) wykorzystaniu grup epoksydowych. Taki korzystny wynik zdecydował, że pozbawiony atomów azotu toluen zastosowano jako środowisko reakcji również w syntezie żywic z immobilizowanymi funkcjami DETA i TAEA. Po procesie modyfikacji otrzymano żywice z udziałem, odpowiednio, 5,3 i 6,7 % mas. azotu, wykorzystane następnie w badaniach sorpcji aldehydów.

Wytworzone żywice z funkcjami poliaminowymi charakteryzowano pod względem ich zdolności do pęcznienia w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz mieszanych układach rozpuszczalnikowych (rys. 6).



Rys. 6. Pęcznienie żywicy GMA — 1 i produktów jej modyfikacji: EDA — 2, DETA — 3 i TAEA — 4, w różnych rozpuszczalnikach

Fig. 6. Swelling properties in selected solvents of GMA — 1 and of the products of its modification with: EDA — 2, DETA — 3 and TAEA — 4

Stwierdzono, że wprowadzenie funkcji aminowych w strukturę użytego w syntezie terpolimeru metakrylanowo-styrenowego na ogół zmniejsza wyraźnie zdolność polimeru do pęcznienia w rozpuszczalnikach termodynamicznie kompatybilnych z żywicą GMA, tj. w chlorku metylenu, toluenie, NMP oraz rozpuszczalnikach eterowych (THF i dioksanie). W przypadku DMF, wraz z pojawieniem się grup aminowych w żywicy obserwuje się wzrost jej zdolności do pęcznienia, jeśli grupy te pochodzą od EDA, bądź pęcznienie porównywalne do odnotowanego w wyjściowej żywicy GMA jeśli grupy wprowadzono z DETA. Pojawienie się w strukturze żywicy rozgałęzionego układu TAEA skutkuje wyraźnym spadkiem pęcznienia zmodyfikowanej żywicy nawet i w tym rozpuszczalniku amidowym. Spadek pęcznienia żywic z funkcjami aminowymi w wymienionych rozpuszczalnikach jest tym wyraźniejszy im większa jest procentowa zawartość azotu w produkcie. Tak duże różnice w pęcznieniu żywic z funkcjami poliaminowymi i wyjściowej żywicy mogą być tłumaczone usztywnieniem sieci polimerowej w efekcie tworzenia licznych wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi grupami aminowymi wprowadzonymi w strukturę polimeru w wyniku przyłączenia poliamin do ugrupowania epoksydowego, oraz oddziaływaniami wodorowymi grup karbonylowych pochodzących od monomerów estrowych z grupami OH wytworzonymi w efekcie modyfikacji. Prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych wzrasta w szeregu EDA < DETA < TAEA. Na liczne oddziaływania wodorowe wskazuje obraz widm FT-IR żywic z funkcjami poliaminowymi, a w szczególności silne rozmycie pasm absorpcyjnych kojarzonych z drganiami rozciągającymi grup OH, NH₂ i NH, zwiększające się w kierunku od żywic z funkcjami EDA do żywicy z jednostkami TAEA (por. rys. 5).

W metanolu, protonowym rozpuszczalniku termodynamicznie niekompatybilnym z wyjściową matrycą polimerową, kompatybilnym natomiast z grupami aminowymi, pęcznienie zmodyfikowanych żywic nieznacznie wzrasta. Pozostaje ono jednakże na poziomie zdecydowanie niższym, niż w pozostałych rozpuszczalnikach. Świadczy to o wyraźnie większym wpływie na pęcznienie hydrofobowej matrycy metakrylanowo-styrenowej (zawiera w przewodzie mery styrenu) niż polarnych grup aminowych, hydroksylowych i ugrupowań estrowych. Wniosek ten potwierdza zjawisko poprawy pęcznienia żywic aminowych w mieszaninie rozpuszczalników metanol/chlorek metylenu.

Sorpcja aldehydów aromatycznych na żywicach z funkcjami aminowymi

Sorpcję aldehydów aromatycznych na otrzymanych żywicach z funkcjami poliaminowymi badano w odniesieniu do aldehydu salicylowego oraz jego podstawionych pochodnych — 3,5-diCISA oraz 3,5-dit-BuSA, a także, teoretycznie mniej reaktywnych, aldehydów: benzo-

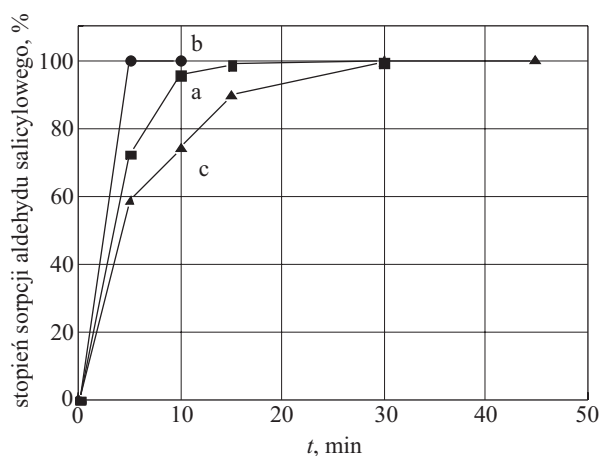
esowego i 2-etoksybenzoesowego, z rozpuszczalników dobrze spęczniających żywice [chlorek metylenu, THF i mieszanina $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1, V:V)] oraz w warunkach słabego spęcznienia polimeru (z metanolu).

Spośród trzech użytych aldehydów salicylowych największą reaktywnością w reakcji z I-rzędowymi aminami, teoretycznie, powinien się charakteryzować 3,5-di-*t*-BuSA (zawiera, zwiększającą taką reaktywność, grupę hydroksylową w pozycji orto, ponadto dwa inne podstawniki donorowe) najmniejszą zaś 3,5-diCISA.

Stwierdzono, że szybkość chemicznego wiązania aldehydów salicylowych przez żywice poliaminowe nie jest determinowana jedynie strukturą samego aldehydu lub ilością grup NH_2 w jednostce masy żywicy, lecz jest składową wielu różnych czynników, w tym również takich jak charakter chemiczny rozpuszczalnika (reakcje tworzenia imin prowadzi się na ogół w alkoholach lub roztworach wodno-alkoholowych) lub wzajemne powinowactwo rozpuszczalnik-żywica, decydujące o stopniu spęcznienia żywicy.

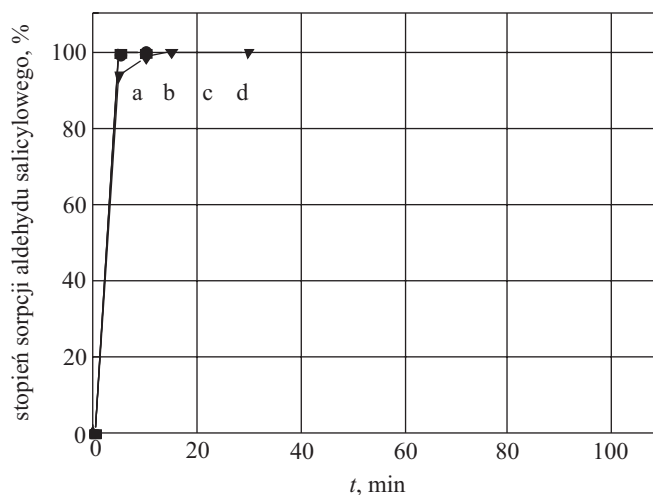
Rysunek 7 przedstawia zmianę procentowego udziału aldehydu salicylowego w otrzymanych żywicach w funkcji czasu sorpcji prowadzonej w środowisku chlorku metylenu. W tym rozpuszczalniku najbardziej reaktywną, najsilniej spęcznianą przez chlorek metylenu, żywicą była żywica z funkcjami DETA, najmniej zaś reaktywną i najslabiej pęczniąca w CH_2Cl_2 – żywica z funkcjami TAEA. Równocześnie reaktywność pierwszej z wymienionych żywic w stosunku do aldehydu salicylowego pozostaje bardzo duża we wszystkich zastosowanych w badaniach rozpuszczalnikach, a jedynie THF minimalnie ją zmniejszał (rys. 8).

Odmienne natomiast zachowuje się żywica z funkcjami TAEA, w przypadku której środowisko wyraźnie różnicuje szybkość sorpcji aldehydu salicylowego (rys.



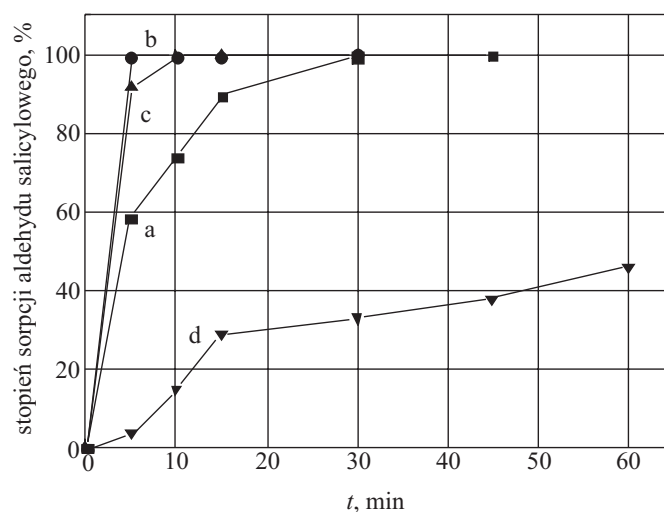
Rys. 7. Przebieg sorpcji aldehydu salicylowego na żywicach z funkcjami: a – EDA, b – DETA, c – TAEA, w środowisku chlorku metylenu

Fig. 7. Sorption of salicylaldehyde from methylene chloride solution on polymer-bound polyamines: a – EDA, b – DETA, c – TAEA



Rys. 8. Przebieg sorpcji aldehydu salicylowego na żywicy z funkcjami DETA w środowisku różnych rozpuszczalników: a – CH_2Cl_2 , b – $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1, V:V), c – CH_3OH , d – THF

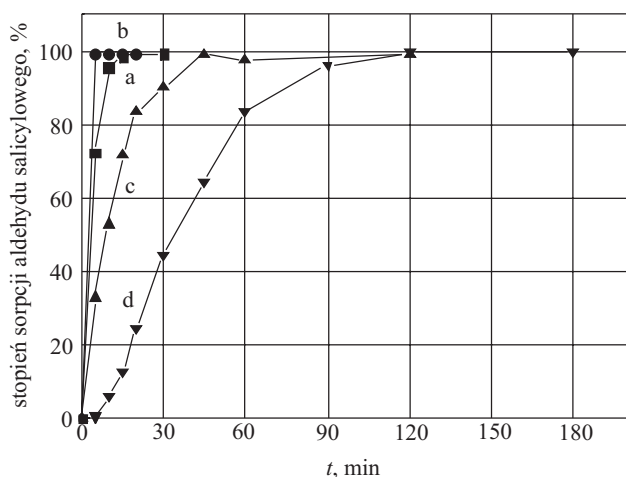
Fig. 8. The influence of the type of solvent on the sorption of salicylaldehyde on polymer-bound DETA: a – CH_2Cl_2 ; b – $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1 V:V); c – CH_3OH ; d – THF



Rys. 9. Przebieg sorpcji aldehydu salicylowego na żywicy z funkcjami TAEA w środowisku różnych rozpuszczalników: a – CH_2Cl_2 , b – $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1, V:V), c – CH_3OH , d – THF

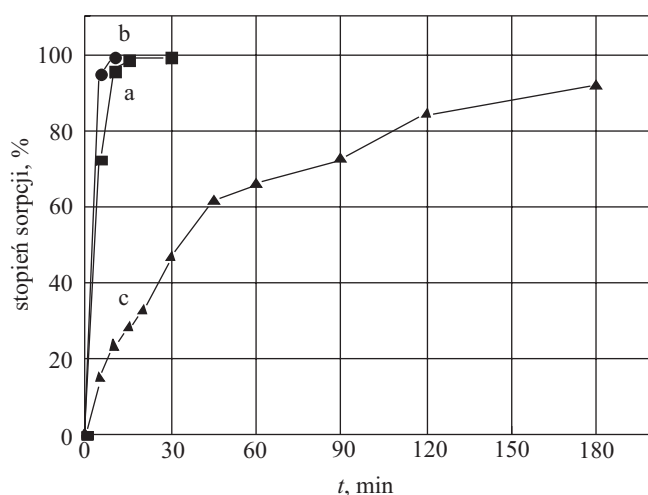
Fig. 9. The influence of type of solvent on the sorption of salicylaldehyde on polymer-bound TAEA: a – CH_2Cl_2 ; b – $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1, V:V); c – CH_3OH ; d – THF

9). Najszybciej jest on wychwytywany z mieszaniny chlorek metylenu/metanol, nieco wolniej z samego metanolu, zaś najwolniej z THF. Takie wyniki wskazują na korzystny wpływ polarnych właściwości metanolu na szybkość tworzenia imin (następuje solwatacja przez rozpuszczalnik protonowy wody odszczepiającej się w wyniku kondensacji), a jednocześnie lepsze pęcznienie żywicy pod wpływem termodynamicznie bardziej kompatybilnego



Rys. 10. Przebieg sorpcji aldehydu salicylowego na żywicy z funkcjami EDA w środowisku różnych rozpuszczalników: a – CH₂Cl₂, b – CH₂Cl₂:CH₃OH (1:1, V:V), c – CH₃OH, d – THF

Fig.10. The influence of type of solvent on the sorption of salicylaldehyde on polymer-bound EDA: a – CH₂Cl₂; b – CH₂Cl₂:CH₃OH (1:1 V:V); c – CH₃OH; d – THF

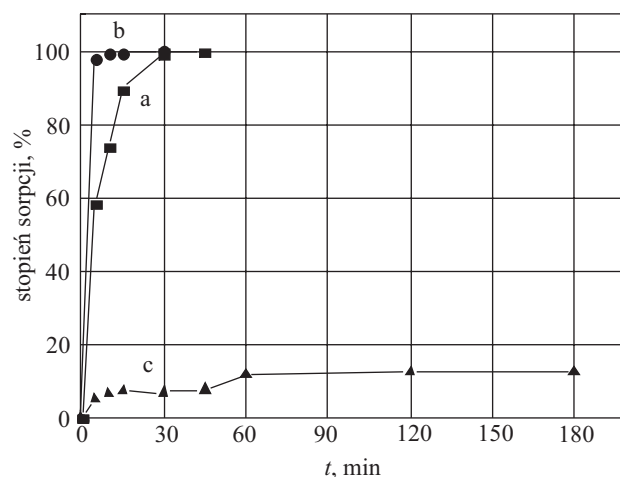


Rys. 11. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami EDA w środowisku chlorku metylenu: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 11. Sorption of salicylaldehydes from methylene chloride solution on polymer-bound EDA: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA

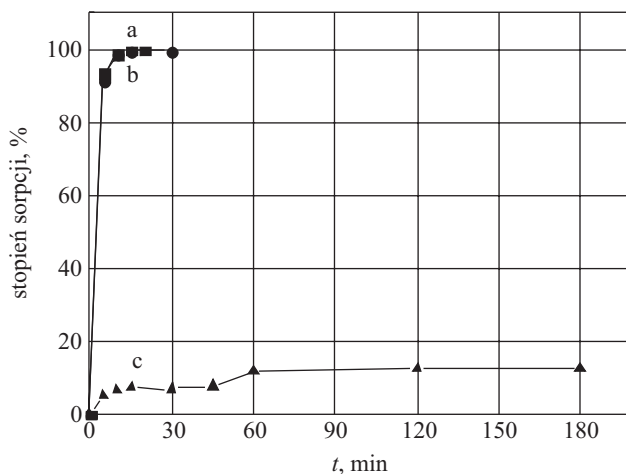
rozpuszczalnika – chlorku metylenu. W odniesieniu do żywicy z funkcjami EDA najgorszym rozpuszczalnikiem procesu sorpcji SA był THF (rys. 10).

W środowisku chlorku metylenu żywica z funkcjami EDA, praktycznie biorąc, natychmiast wychwytuje aldehydy salicylowy i 3,5-dichlorosalicylowy, podczas gdy reakcja z aldehydem 3,5-di-t-butylosalicylowym przebiega stosunkowo powoli (rys. 11). Korzystny wpływ chlorku metylenu na sorpcję 3,5-diClSA, a niekorzystny w przypadku 3,5-di-t-BuSA uwidacznia się w jeszcze



Rys. 12. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami TAEA w środowisku chlorku metylenu: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 12. Sorption of salicylaldehydes from methylene chloride solution on polymer-bound TAEA: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA



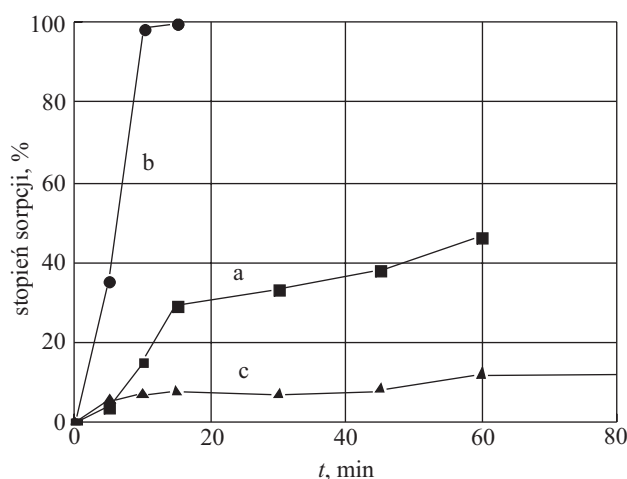
Rys. 13. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami DETA w środowisku THF: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 13. Sorption of salicylaldehydes from THF solution on polymer-bound DETA: a – SA, b – 3,5-diClSA, c – 3,5-di-t-BuSA

większym stopniu, gdy sorbentem jest żywica z funkcjami TAEA (rys. 12), wówczas sorpcja 3,5-di-t-BuSA osiąga niewielki stopień nawet po 180 min wytrząsania roztworu z żywicą.

Podobne wnioski można sformułować po analizie rys. 13 i 14, na których przedstawiono przebieg sorpcji aldehydów salicylowych z roztworów w THF przy użyciu żywic z funkcjami DETA i TAEA.

Odmienne natomiast szeregi reaktywności aldehydów salicylowych odnotowano w przypadku sorpcji na żywicy z funkcjami EDA w metanolu (rys. 15). W środowisku tego rozpuszczalnika aldehyd 3,5-dichlorosalicy-



Rys. 14. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami TAEA w środowisku THF: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 14. Sorption of salicylaldehydes from THF solution on polymer-bound TAEA: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA

lowy reagował z żywicą zdecydowanie wolniej niż aldehyd salicylowy i *tert*-butylowa pochodna. Żywica z funkcjami TAEA w środowisku metanolu najszybciej wiąże aldehyd salicylowy, a szybkość sorpcji dwóch pozostałych aldehydów jest podobna (rys. 16).

Z przeprowadzonych dodatkowych prób przy użyciu żywicy z funkcjami EDA sorpcji aldehydu benzooesowego i 2-etoksybenzooesowego wynika, że ta żywica usuwa oba aldehydy z roztworów organicznych w czasie na ogół krótszym lub równym 30 min (tabela 1). Jedynie sorpcja aldehydu 2-etoksybenzooesowego z roztworu chlorku metylenu trwała ok. 120 min.

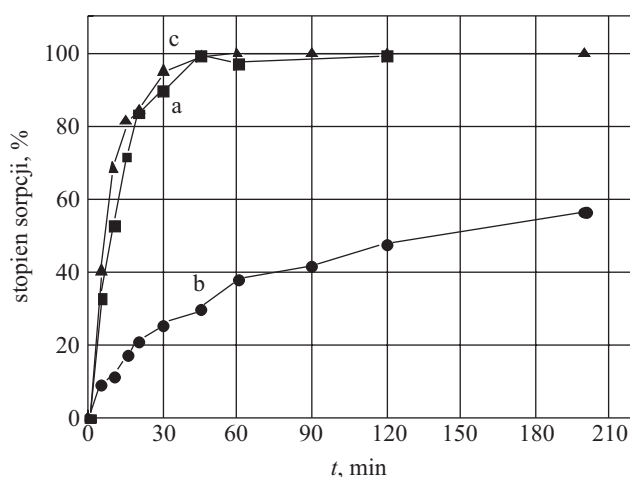
T a b e l a 1. Sorpcja aldehydów benzooesowych na żywicy z funkcjami EDA w środowisku różnych rozpuszczalników

T a b l e 1. Sorption of benzaldehydes on polymer-bound EDA in various solvents

Aldehyd	Rozpuszczalnik	Czas sorpcji, min
benzooesowy	CH ₂ Cl ₂	15
	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ OH (1:1, V:V)	5
	CH ₃ OH	10
	THF	10
2-etoksybenzooesowy	CH ₂ Cl ₂	120
	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ OH (1:1, V:V)	20
	CH ₃ OH	30
	THF	30

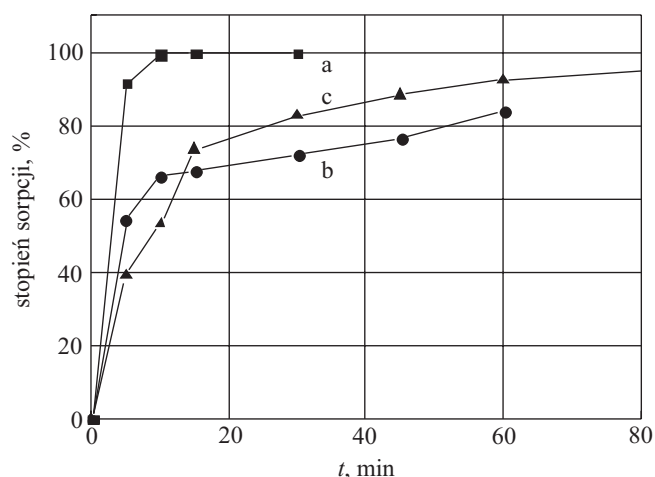
PODSUMOWANIE

Przeprowadzona w reakcji z etylenodiaminą, dietylenotriaminą lub tris(2-aminoetylo)aminą modyfikacja



Rys. 15. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami EDA w środowisku metanolu: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 15. Sorption of salicylaldehydes from methanol solution on polymer-bound EDA: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA



Rys. 16. Przebieg sorpcji aldehydów salicylowych na żywicy z funkcjami TAEA w środowisku metanolu: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA

Fig. 16. Sorption of salicylaldehydes from methanol solution on polymer-bound TAEA: a – SA, b – 3,5-diClISA, c – 3,5-di-t-BuSA

chemiczna żywicy metakrylanowo-styrenowej typu żelu zawierającej, jako monomer funkcyjny metakrylan glicydylu, umożliwia otrzymanie reaktywnych żywic z funkcjami poliaminowymi. Żywice takie z udziałem pierwszorzędowych grup aminowych mogą być z powodzeniem wykorzystane w procesie sorpcji aldehydów aromatycznych z roztworów organicznych a reaktywność żywic w stosunku do odpowiednich aldehydów może być regulowana właściwym doбором rozpuszczalnika, czyli środowiska sorpcji.

Praca finansowana z grantu MNiSW N N205 015234.

LITERATURA

1. Berek D., Kubin M., Marcinka K., Dressler M.: „Chromatografia żelowa”, PWN, Warszawa 1989.
2. Zagorodni A. A.: „Ion Exchange Materials Properties and Applications”, Elsevier, Amsterdam 2007.
3. Weissermel K., Arpe H.-J.: *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
4. Tulla-Puche J., Albericio F.: „The power of functional resins in organic synthesis”, Wiley VCH, Weinheim 2008.
5. Flynn D. L., Crich J. Z., Devraj R. V., Hockerman S. L., Parlow J. J., South M. S., Woodard S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 4874.
6. Booth R. J., Hodges J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 4882.
7. Kaldor S. W., Fritz J. E., Tang J., McKinney E. R.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1996, **6**, nr 24, 3041.
8. Wipf P., Coleman C. M.: *Drug Discovery World Winter 2003–2004*, **62**.
9. Wipf P., Coleman C. M.: *Drug Discovery World Spring 2004*, **65**.
10. Eames J., Watkinson M.: *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 1213.
11. Salimi H., Rahimi A., Pourjavadi A.: *Monatsh. Chem.* 2007, **138**, 363.
12. Svec F., Kalalova E., Kalal J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1985, **136**, 183.
13. Lindsay D., Sherrington D., Greig J., Hancock R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 1270.
14. Senkal B. F., Bicač N.: *React. Funct. Polym.* 2003, **55**, 27.
15. Bicač N., Sherrington D., Sungur S., Tan N.: *React. Funct. Polym.* 2003, **54**, 141.
16. Bicač N., Gazi M., Senkal B. F.: *React. Funct. Polym.* 2005, **65**, 143.
17. Bukowska A., Bukowski W., Noworól J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 1487.
18. Bukowski W., Bukowska A., Noworól J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **117**, 655.
19. Kalal J., Svec F., Marousek V.: *J. Polym. Sci.* 1974, **47**, 155.
20. Sherrington D. C., van Berkel P. M., Driessen W. L., Reedijk J., Zitsmanis A.: *React. Funct. Polym.* 1995, **27**, 15.
21. Nastasović A., Jovanovic S., Dordevic D., Onjia A., Jakovljević D., Novaković T.: *React. Funct. Polym.* 2004, **58**, 139.
22. Bukowski W., Bukowska A., Noworól J., Myśliwiec B.: *Polymer* 2006, **51**, 787.