

· 研究简报 ·

主链含吡唑酮环的聚酰胺螯合树脂*

毕韵梅

何森泉

(云南教育学院化学系, 昆明 650223)

(云南大学化学系, 昆明 650091)

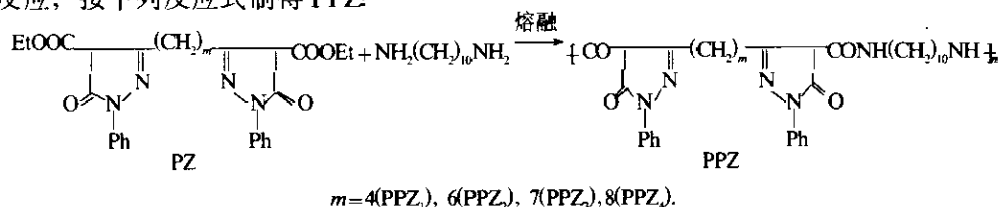
付 昀

(中国科学院昆明生态研究所, 昆明 650223)

关键词 聚酰胺, 吡唑酮, 选择性络合, 螯合树脂

吡唑酮类化合物是一类引人注目的酸性螯合剂^[1]. 已报道这类化合物可用作分析化学和放射化学的螯合萃取剂^[2]. 在分子链中引入吡唑酮环, 则可制得高分子螯合剂. 本文报道主链上含 4-酰基-5-吡唑酮环的聚酰胺高分子 (PPZ) 的合成及其螯合性.

我们已合成了多亚甲基双吡唑酮羧酸酯 (PZ)^[3], 它是二元酸酯, 与二元胺可发生缩聚反应, 按下列反应式制得 PPZ:



PPZ 的一般性质试验表明, 它们是含吡唑酮链节的聚酰胺高分子.

PZ 是有机配位体^[3], PPZ 是高分子螯合剂. 试验表明, PPZ 对一些过渡金属离子具有选择吸附性.

1 PPZ 树脂的合成

以 PPZ₁ 为例. 分别用 10 mL *n*-BuOH 加热溶解 2.59g (0.005mol) PZ₁ 和 0.86g (0.005 mol) 癸二胺, 合并, 移进指形试管中, 用 N₂ 保护. 水浴加热 1h 后, 抽空, 反应系统真空度为 780 ~ 933Pa, 蒸出溶剂 *n*-BuOH, 在 165 ~ 170 °C 的油浴中, 减压加热 20h, 制得 PPZ₁.

缩聚反应要求互相反应的两组份尽可能等摩尔, 否则得不到分子量足够大的聚合物. 曾试验过乙二胺与 PZ 的缩聚反应, 因乙二胺挥发性较大, 难于控制原料的等摩尔比, 因而产物分子量太小, 不能拉丝. 为使物料混合均匀, 我们采用先将反应物用溶剂溶解, 混合后在较低温度下 (100 °C 以下) 预聚一段时间, 再升高温度进行熔融缩聚. 结果证明此法适于 PPZ 的制备. 还试验过用与 PZ 相应的双吡唑酮羧酸和癸二胺进行直接缩聚, 结果不好. 这是因为双吡唑酮羧酸属 β-酮酸, 加热不稳定, 容易脱羧基.

2 PPZ 的一般性质试验

IR 用 FT-IR ALPHA CENTAURI 仪测定 (KBr); 特性粘度 $[\eta]$ 用 Ubbelode 粘度

* 1994-11-05 收稿; 1995-04-04 修稿

计 25 ℃ 下测定, HOAc 为溶剂; T_g , T_f 用 DT-40 热分析仪(日本岛津)测定, 空气气氛, 升温速率 10 ℃ /min, 结果见表 1.

Tab.1 The IR spectra and physical properties of PPZ

Polymer	Color	Appearance	T_g (℃)	T_f (℃)	Intrinsic viscosity		IR(cm^{-1})		
					$[\eta](\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$		NH	C=O	Ar
PPZ ₁	red-yellow	*1	108.8	186.5	1.738		3290(br)	1650	1510
PPZ ₂	red-yellow	*2	108.6	211.1	1.565		3290(br)	1650	1518
PPZ ₃	red-brown	*2	101.8	203.5	1.651		3300(br)	1665	1506
PPZ ₄	red-brown	*1	77.3	153.1	1.971		3300(br)	1679	1511

*1 Translucent glasslike solid, can be wire-drawn; *2 Opaque glasslike solid, can be wire-drawn

PPZ 均为半透明或不透明的玻璃状物质, 熔融时可拉丝, 特性粘度 $[\eta]$ 均大于 1.5dL / g, DSC 曲线表明有两个转变温度, 玻璃化温度 T_g 和流动温度 T_f , 说明 PPZ 具有典型的高聚物特征. PPZ 与 PZ 的红外光谱图相比较, PPZ 的 3150 ~ 3450 cm^{-1} 处峰明显变宽, 1500 ~ 1700 cm^{-1} 诸峰不能分开, 1100 和 1300 cm^{-1} 附近的酯基峰显著减弱或消失, 证明酯基已变为酰胺基.

3 树脂 PPZ 的螯合吸附性能

树脂的吸附容量和吸附率均采用静态法测定. 称取一定量的 PPZ₄ (60 目以上) 于带塞瓶中, 加入金属离子溶液(吸附容量的测定用单个金属离子溶液, 吸附率的测定用混和离子溶液), 室温振荡数小时, 用 Plasma-200 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中各金属离子的浓度, 由吸附前后金属离子浓度的变化计算树脂的吸附率和吸附容量, 结果见图 1 和表 2.

Tab.2 The adsorption capacity of PPZ₄ for metal ions

Metal ion*	Pt(IV)	Au(III)	Fe(III)	Co(II)
Concentration of HCl (mol /L)	2	3	3	3
Shaking time (h)**	2	4	4	4
Sorption amount (mg metal /g resin)	189	115	144	226
Adsorption capacity (mmol metal /g resin)	0.97	0.58	2.57	4.18

* Four parts of PPZ₄, each part 10.0mg PPZ₄; amount of ion added /total volume of solution are Au(III) 13.4mg /45mL, Pt(IV) 18.8mg /30mL, Fe(III) 10mg /35mL, Co(II) 10mg /35mL, respectively;

** The time is the shortest time that adsorption achieved saturation

由图 1 和表 2 可见, 尽管在用单个离子进行吸附容量测定时, Co(II) 和 Fe(III) 的吸附容量比两种贵金属离子的吸附容量大, 但在用混合离子进行选择吸附性试验时, PPZ₄ 优先吸附贵金属离子, 而对 Cu(II)、Cr(III) 则不吸附, 此时六种离子的起始浓度基本相同. Pt(IV) 的最佳吸附酸度为 2mol /L HCl, 而 Au(III)、Co(II)、Fe(III) 则为 3mol /L

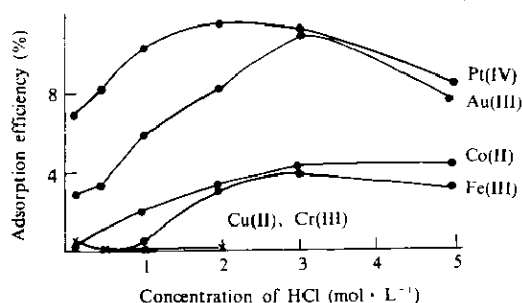


Fig.1 Influence of acidity on the adsorption efficiency of PPZ₄ for coexistent metal ions

PPZ₄ 30.0mg, Pt(IV) 6.28×10^{-3} , Au(III) 6.37×10^{-3}

Co(II) 2.12×10^{-2} , Fe(III) 2.2×10^{-2} , Cu(II) 1.97×10^{-2}

Cr(III) 2.42×10^{-2} mmol, total volume of solution 25mL

HCl. 这些实验说明PPZ₄在一定的条件下,对一些过渡金属离子有吸附能力.被吸附的金属离子均可被1mol/L以上浓度的盐酸洗脱,回收率几乎是定量的.

参 考 文 献

- [1] 小岛次雄. 分析实验室, 1985, 4(6): 17
- [2] 俞誉福, 唐静娟, 叶明吕. 核化学与放射化学, 1983, 5(4): 315
- [3] 毕韵梅, 何森泉. 有机化学, 1991, 11(3): 299; Chem Abstr, 1991, 115: 135993

POLYIMIDES CONTAINING PYRAZOLONE IN THE MAIN CHAIN AS CHELATE RESINS

BI Yunmei

(Department of Chemistry, Yunnan Educational Institute, Kunming 650223)

HE Senquan

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

FU Yun

(Kunming Institute of Ecology, Academia Sinica, Kunming 650223)

Abstract Polyamides containing pyrazolone in the main chain as chelate resins (PPZ) were prepared by the condensation polymerization of 1,10-diaminodecane with bispyrazolone carboxylic ester (PZ). The adsorption ability of PPZ for metal ions were investigated.

Key words Polyamide, Pyrazolone, Chelate resin, Selective complex performance