

ROZPRAWA DOKTORSKA

Żywice poliamfolitowe pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich zastosowanie jako sorbentów kationów metali

mgr inż. Łukasz Stala

Promotor

dr hab. inż. Izabela Polowczyk, prof. PWr

Promotor pomocniczy

dr inż. Justyna Ulatowska

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	9
2. Cel pracy	12
3. Przegląd literatury	15
3.1. Poliamfolity – rys historyczny	15
3.2. Poliamfolity pochodne polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego	22
3.3. Poliamfolity zawierające podstawniki fosfonowe	28
3.4. Wiązanie kationów metali przez poliamfolity według Chemical Abstracts	35
3.5. Poliamfolity w dokumentach patentowych.....	38
3.6. Przegląd rynku poliamfolitów.....	44
3.7. Podsumowanie stanu wiedzy	49
4. Wyniki i dyskusja wyników.....	53
4.1. Syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych.....	53
4.1.1. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego	53
4.1.2. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych pochodnymi kwasu aminometylofosfonowego	54
4.1.3. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami aminokarboksyłowymi	55
4.1.4. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami poliaminopolikarboksyłowymi	56
4.2. Ocena zdolności żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego, oraz ich pochodnych, do wiązania kationów metali	58
4.2.1. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie surowej	58
4.2.2. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie zwitterjonowej.....	59
4.2.3. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie soli sodowej.....	60
4.3. Analiza kosztów i wybór żywic poliamfolitowych do stosowania	62
4.4. Zastosowanie i regeneracja żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego, oraz ich pochodnych	67
4.4.1. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie surowej	67
4.4.2. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie zwitterjonowej	69
4.4.3. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie soli sodowej	70
4.5. Wpływ naważki poliamfolitu na wiązanie kationów miedzi(II).....	72
4.6. Selektywność wybranych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego	74

4.7.	Wpływ temperatury i stężenia kationów miedzi(II) na wiązanie kationów miedzi(II) na wybranych poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego	77
4.8.	Wpływ czasu kontaktu sorbentu i temperatury na wiązanie miedzi(II) na wybranych poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego	80
4.9.	Technologia poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego..	83
4.10.	Technologia wiązania kationów miedzi(II) na poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego.....	86
4.11.	Porównanie żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego z innymi scavengerami kationów metali.....	88
5.	Podsumowanie wyników i wnioski.....	90
6.	Procedury laboratoryjne.....	92
6.1.	Materiały i metody analityczne.....	92
6.2.	Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego	94
6.2.1.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [002]	94
6.2.2.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:5:14,4 [001]	94
6.2.3.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropyl)aminy i kwasu dimetylofosfinowego w stosunku molowym 1:5:14,4 [008]	95
6.3.	Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych pochodnymi kwasu aminometylofosfonowego	95
6.3.1.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, kwasu aminometylofosfonowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:6:12 [104]	96
6.3.2.	N-Fosfonometylowanie 1,6-diaminoheksanu kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [004]	97
6.3.3.	N-Fosfonometylowanie bis(heksametyleno)triaminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [992]	98
6.3.4.	N-Fosfonometylowanie bis(heksametyleno)triaminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:2:4 [007]	98
6.3.5.	N-Fosfonometylowanie bis(3-aminopropyl)aminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [009]	99
6.3.6.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, N,N'-bis(fosfonometylowanego) 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:3:10,8 [006]	100
6.3.7.	Synteza żywicy poliamfolitowej fosfino-fosfonowej z bis(heksametyleno)triaminy, N,N'-bisfosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:15,2 [003]	101

6.3.8.	Synteza żywicy poliamfolitowej fosfinowo-fosfonowej z N,N'-bisfosfonometyloowanej bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:10,4 [005]	101
6.3.9.	Synteza żywicy poliamfolitowej fosfinowo-fosfonowej z bis(3-aminopropylo)aminy, N,N'-bis(fosfonometyloowanej) bis(3-aminopropylo)aminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:7,6 [015]	102
6.4.	Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami aminokarboksyłowymi	103
6.4.1.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:5:19 [028]	103
6.4.2.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu 2:1:6:22,8 [022]	104
6.4.3.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropylo)aminy, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu 2:1:6:22,8 [029]	104
6.4.4.	Synteza żywicy poliamfolitowej z lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:3,8 [012]	105
6.4.5.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:6:31 [013]	106
6.4.6.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:15,2 [017]	107
6.4.7.	Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:6:22,8 [020]	107
6.4.8.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:7:16,6 [011]	108
6.4.9.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [016]	108
6.4.10.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:4:13:48,8 [019]	109
6.4.11.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropylo)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:7:25,2 [014]	110
6.4.12.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropylo)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [018]	110
6.4.13.	Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropylo)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [021]	111
6.5.	Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami poliaminopolikarboksyłowymi	112
6.5.1.	Synteza karboksymetylowanych pochodnych 1,6-diaminoheksanu	112
6.5.2.	Synteza karboksymetylowanych pochodnych bis(heksametyleno)triaminy	113
6.5.3.	Synteza karboksymetylowanych pochodnych bis(3-aminopropylo)aminy	114

6.5.4.	Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej mono(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [026]	115
6.5.5.	Synteza żywicy poliamfolitowej z surowego bis(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:3,8 [033].....	116
6.5.6.	Synteza żywicy poliamfolitowej z surowego mono(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:11,4 [032].....	116
6.5.7.	Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej mono(karboksymetylowanej) bis(3 aminopropyl)aminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [036]	117
6.5.8.	Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej bis(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:5,7 [027]	118
6.6.	Ocena zdolności żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego, oraz ich pochodnych, do wiązania kationów miedzi(II)	119
6.6.1.	Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na surowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych.....	119
6.6.2.	Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na zwitterjonowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych.....	119
6.6.3.	Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na sodowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych.....	119
6.7.	Zastosowanie i regeneracja wybranych żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego, oraz ich pochodnych.....	121
6.7.1.	Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie surowej	121
6.7.2.	Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie zwitterjonowej	121
6.7.3.	Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie soli sodowej.....	122
6.8.	Wpływ naważki poliamfolitu na wiązanie kationów miedzi(II).....	122
6.9.	Selektywność wiązania kationów miedzi(II) żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego, oraz ich pochodnych.....	122
6.10.	Wpływ temperatury i stężenia kationów miedzi(II) na wiązanie kationów miedzi(II) na wybranych poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego	123
6.11.	Wpływ czasu kontaktu i temperatury na wiązanie miedzi(II) na wybranych poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego	123
7.	Literatura cytowana	125
8.	Załączniki.....	136
8.1.	Wykaz poliamfolitów.....	136
8.2.	Wyniki badań przesiewowych	141

8.3.	Wykaz skrótów i symboli	144
8.4.	Dorobek naukowy	145

1. WPROWADZENIE

Technologie przygotowania wody do celów spożywczych, gospodarczych, bytowych i przemysłowych oraz technologie oczyszczania ścieków to podstawy do utrzymania zdrowego społeczeństwa i zachowania środowiska naturalnego. Obecność większości związków metali w wodzie odprowadzanej z przemysłu i instalacji oczyszczania ścieków bytowych jest niepożądana ze względu na ich toksyczność dla biocenozy (Chmielewski et al., 2020; Jaishankar et al., 2014; Mosby, 1996). Wśród metali tworzących toksyczne związki wyróżnia się zwykle dwie grupy. Jedną grupę stanowią metale, których związki pełnią ważne funkcje w cyklach biochemicznych, które jednak przy zwiększonej ekspozycji i asymilacji destabilizują te lub/i inne procesy biochemiczne. W tej grupie można wyróżnić metale będące mikroelementami: kobalt, miedź, żelazo, chrom, cynk, nikiel, mangan i molibden. Drugą grupę stanowią natomiast metale niepełniące żadnych funkcji biochemicznych jednak ze względu na swoje właściwości zaburzające procesy biologiczne (Jaishankar et al., 2014). W tej grupie przykładami mogą być rtęć, ołów, srebro, bizmut, kadm, tal, tor i uran.

Ujmując ogólnie skażenie związkami toksycznymi w środowisku ma dwa źródła: naturalne procesy geologiczne i działalność antropogeniczna. Naturalne źródła, które mogą powodować przedostawanie się tych związków do ekosystemów, występują przeważnie lokalnie. Przykładami naturalnych źródeł emisji toksycznych związków metali są wietrzenie złóż mineralnych i aktywność wulkaniczna. Natomiast spośród antropologicznych źródeł emisji związków metali można wyróżnić: przemysł kopalniany, przetwórstwo metali, rolnictwo, przemysł elektroniczny, przemysł tekstylny i garbarski, składowiska odpadów i inne. Ważnym źródłem tych emisji jest spalanie paliw kopalnych w energetyce – spaliny przenoszą rozpuszczalne w środowisku kwasowym związki metali, które później dostają się do środowiska poprzez opady atmosferyczne. Przez lata wypracowano różnorakie metody minimalizacji tych emisji, charakteryzujące się różną wydajnością i specyfiką zależną od potrzeb danych sektorów przemysłu lub lokalnych regulacji prawno-środowiskowych. Ponadto w rejonach, gdzie doszło do skażenia gleby czy wody niektóre z tych metod mogą być stosowane do rekultywacji.

Znaczenie tych zagadnień potwierdza bardzo duża liczba publikacji na ten temat. Dla słów „heavy metal”¹ i „wastewater” w Chemical Abstracts znaleziono 66956 w tym 4615 prac przeglądowych. W bazie Web of Science znaleziono 21427 rezultatów dla słów „heavy metal” i „wastewater”, w tym 2172 prace przeglądowe. W katalogu Biblioteki Politechniki Wrocławskiej (Primo VE) znaleziono 50315 dokumentów. Natomiast w Espacenet dla tych samych słów znaleziono aż 8729 patentów. Po zwężeniu wyszukiwania słów „heavy metals” i „wastewater” do tytułów dokumentów, w tych samych bazach znaleziono odpowiednio: 8739 wyników (w Chemical Abstracts), 1717 wyników (w Web of Science), 3170 wyników (w Primo VE) i 3234 wyniki (w Espacenet).

Różne metody wiązania związków metali są opatentowane lub/i opisane w literaturze: wytrącanie, wytrącanie z flotacją, koagulacja z flotacją, koagulacja z flokulacją, elektrochemiczne osadzanie, cementacja, ekstrakcja, ultrafiltracja, mikrofiltracja, odwrócona osmoza, adsorpcja, wymiana jonowa i inne. Już w 1972 roku Dean i wsp. (Dean et al., 1972) podsumowali w pracy przeglądowej stan wiedzy na temat stosowanych metod usuwania związków metali „ciężkich”. Od tamtego momentu ukazało się tysiące prac przeglądowych, opisujących mniej lub bardziej szczegółowo metody usuwania metali „ciężkich” (Mikulski et al., 2021; Nastaj & Przewlocka, 2014; Qasem et al., 2021; Repo et al., 2013). Tylko

¹ W przypadku jonów metali toksycznych w literaturze często można napotkać uznany za potoczny termin „jony metali ciężkich” stosowany równoważnie z terminem „jony metali toksycznych”. Termin „metale ciężkie” nie ma jednak spójnej definicji, dlatego nie powinien być stosowany.

w 2023 roku ukazało się już aż 10 prac przeglądowych² na ten temat (Covaliu-Mierlă et al., 2023; Fei & Hu, 2023; Gahlaut et al., 2023; Jadoun et al., 2023; Lakshmi & Ranjitha, 2023; Nayeem et al., 2023; Ng et al., 2023; Nyamoto, 2023; Samavati et al., 2023; Topare & Wadgaonkar, 2023).

Często stosowaną w przemyśle metodą usuwania kationów metali jest sorpcja. Zaletami tej metody są stosunkowo niskie koszty i łatwość w eksploatacji. Jako sorbenty stosuje się różne klasy materiałów, na przykład: węgle aktywowane, modyfikowaną biomasę, surową biomasę, materiały chelatujące, biopolimery, materiały mineralne takie jak zeolity i krzemionka, naturalne glinki, tlenki i wodorotlenki żelaza, popioły lotne oraz żywice jonowymiennie. Dodatkowym atutem tych metod jest możliwość regeneracji wielu sorbentów w nich stosowanych.

Biorąc pod uwagę ogrom ilości prac naukowych związanych z procesami sorpcyjnymi, wytwarzaniem nowych sorbentów i ich zastosowaniem do wiązania metali „ciężkich”, znalezienie konkretnych rozwiązań i przeprowadzenie skrupulatnego przeglądu literaturowego jest właściwie niemożliwe. Dlatego istotne jest określenie jakie cechy powinien mieć idealny sorbent do stosowania w procesach wiązania związków metali:

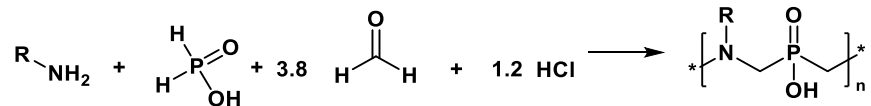
1. Przede wszystkim sorbent powinien być łatwo dostępny i tani. Co oznacza, że musi być łatwy do syntezy z tanich i dostępnych na rynku materiałów.
2. Powinien charakteryzować się wysoką pojemnością i wydajnością wiązania zanieczyszczeń, korzystnie z dużą szybkością.
3. Powinien być trwały, łatwy do regeneracji i umożliwiać odzysk wiązanych związków z dużą wydajnością.
4. Korzystnie, sorbent powinien być uniwersalny i wiązać także niejonowe zanieczyszczenia.

Z przeglądu obszernej literatury wynika, że w chwili obecnej nie ma na rynku sorbentu metali „ciężkich”, który spełniałby te kryteria. Warto jednak zaznaczyć, że wiele z tych cech spełniają sorbenty polimerowe – w tym żywice jonowymiennie. Zasadniczą wadą sorbentów polimerowych stosowanych w technice jest to, że składają się one z nieaktywnej matrycy polimerowej (najczęściej węglowodorowej), do której przyłączone są podstawniki funkcyjne, co nie tylko znacząco obniża pojemność sorpcyjną takich produktów, ale również bardzo utrudnia jego syntezę. Przykładem mogą być polimerowe kompleksony, które zawierają w strukturze łańcuch węglowodorowy, do którego przyłączone są reszty kwasu iminodioctowego. Do łańcucha polimerowego można przyłączyć inne grupy funkcyjne na przykład sulfonową, fosforową, boranową i inne. Jednak te funkcjonalizowane polimery są bardzo kosztowne. Praktycznie rzecz biorąc rynek jest zdominowany przez kationity sulfonowe i anionity z czwartorzędowymi grupami aminowymi. Jednak w ofercie światowych producentów nie ma polimerów, które zawierają grupy funkcyjne w łańcuchu polimerowym.

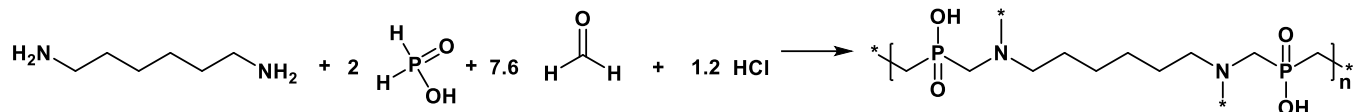
Przegląd literatury wykazał, że jedyną klasą polimerów, która spełnia cechy „idealnego sorbentu” są poliamfolyty pochodne kwasu dimetylofosfinowego i amin. Te związki są bardzo łatwe do syntezy. Otrzymuje się je w reakcji bardzo łatwo dostępnych i tanich substratów, a mianowicie kwasu fosfinowego, formaldehydu i związków zawierających co najmniej dwie grupy aminowe NH.

Poliamfolyty te mogą mieć strukturę liniową, jeśli substratem aminowym jest amina pierwszorzędowa na przykład:

² Anglojęzycznych prac przeglądowych zaindeksowanych w Chemical Abstracts zawierające słowa „heavy metal” i „wastewater” w tytule abstraktowanego dokumentu.



Mogą być też usieciowane, jeżeli substratem aminowym będzie poliamina zawierająca więcej niż dwie grupy NH, na przykład:



Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i polialkilenopoliamin mogą być funkcjonalizowane dowolnymi podstawnikami, na przykład sulfonowymi, iminodioctowymi, karboksylowymi i fosfonowymi.

Dlatego też ta klasa związków, poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i polialkilenopoliamin, została wybrana jako przedmiot tej dysertacji.

2. CEL PRACY

Głównym celem niniejszej pracy było otrzymanie poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego i zastosowanie ich do wiązania wybranych kationów metali. Utylitarnym celem pracy było zaproponowanie technologii poliamfolitów oraz technologii wiązania i odzysku kationów miedzi(II).

Realizacja celu pracy została podzielona na następujące etapy:

1. Zebranie kompletnej literatury dotyczącej syntezy i zastosowania poliamfolitów.
2. Przeprowadzenie szeregu syntez poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego stosując aminy o różnej strukturze.
3. Przeprowadzenie szeregu syntez funkcjonalizowanych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego stosując pochodne amin z różnymi podstawnikami.
4. Scharakteryzowanie otrzymanych poliamfolitów.
5. Przeprowadzenie badań przesiewowych otrzymanych poliamfolitów w celu sprawdzenia zdolności wiązania kationów miedzi(II).
6. Wybranie poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych do dalszych badań.
7. Przeprowadzenie szczegółowych badań sorpcyjnych na wybranych poliamfolitach w różnych warunkach procesowych.
8. Zaproponowanie technologii poliamfolitów oraz technologii wiązania i odzysku kationów miedzi(II).

CZEŚĆ LITERATUROWA

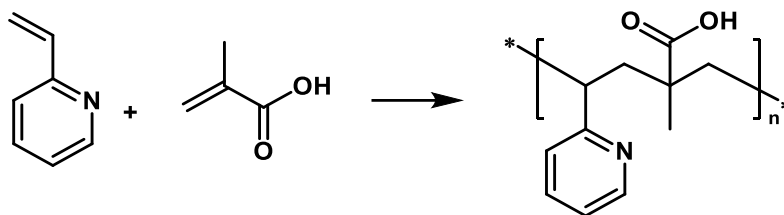
3. PRZEGLĄD LITERATURY

3.1. POLIAMFOLITY – RYS HISTORYCZNY

Według rekomendowanej nomenklatury polimerów (Hess et al., 2006), dla polimeru zbudowanego z makrocząsteczek zawierających zarówno podstawniki kationowe, jak i anionowe (lub podstawniki zdolne do jonizacji do tych form), sugeruje się stosowanie terminu polimer amfolytyczny (ang. *ampholytic polymer*), podając jako synonim termin poliamfolit (ang. *polyampholyte*). Ponadto, w zależności od typu i budowy podstawników, poliamfolity mogą być również nazywane polimerami zwitterjonowymi, wewnętrznymi solami polimerycznymi (ang. *polymeric inner salt*) lub polibetainami. Autorzy tych reguł podkreślają jednak, że terminy te nie powinny być stosowane jako synonimy. Wcześniejsze nazewnictwo tego typu związków było mniej precyzyjne – poliamfolity nazywano polimydami, polimerami amfoterycznymi, polielektrolitami lub polielektrolitami amfolytycznymi, i inne, co bardzo utrudnia studia literaturowe.

Wprawdzie poliamfolity zostały opisane w kilku encyklopediach (Kudaibergenov, 2008; McCormick et al., 2004, 2006), a także w wielu publikacjach przeglądowych (Dobrynin et al., 2004a; Kudaibergenov et al., 2006; Lowe & McCormick, 2002; Rabiee et al., 2014), jednak ten przegląd napisano na podstawie dokumentów dostępnych w Chemical Abstracts³, Espacenet, a także starszych publikacji cytowanych w znalezionych już dokumentach. Słowem kluczowym użytym w przeszukiwaniu baz literaturowych było zalecane przez IUPAC słowo „polyampholyte”.

Według Chemical Abstracts słowo „polyampholyte” pojawiło się po raz pierwszy w 1951 w publikacji Katchalsky (Katchalsky, 1951). Natomiast polimery, które spełniają kryterium IUPAC, były opisane wcześniej pod innymi nazwami. Na przykład, w 1950 roku w komunikacie Alfrey i wsp. (Alfrey et al., 1950) opisali podobieństwo syntetycznych kopolimerów otrzymywanych z kwasu metakrylowego i 2-winylopirydyny do białek, porównując właściwości elektrochemiczne, punkty izoelektryczne, elektrokinetyki i lepkości tych substancji, w zależności od pH roztworów.



Schemat 1. Synteza poliamfolytu otrzymywanych z kwasu metakrylowego i 2-winylopirydyny opisanego przez Alfrey i wsp. (1950).

Autorzy sprawdzili postulat sformułowany przez Fuoss i Gathers (Fuoss & Cathers, 1947) i stwierdzili, że w tych właściwościach poliamfolity są podobne do białek. W publikacji nie opisano metody syntezy ani struktury tych poliamfolytów.

Poliamfolity syntetyczne znane były już wcześniej, co najmniej od roku 1907 (Lindön, 1907; McClendon, 1914; Blüh, 1935), jednakże występowały w literaturze pod innymi nazwami na przykład jako polielektrolity amfolytyczne, polielektrolity zwitterjonowe lub polielektrolity amfoteryczne, polimydła,

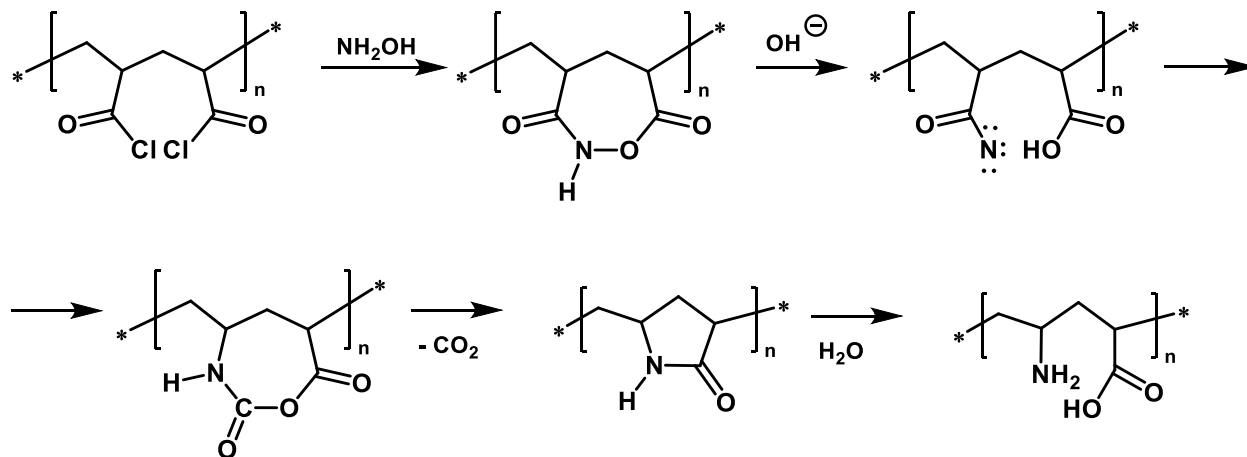
³ W Chemical Abstracts (26 maja 2023) dla słowa „polyampholyte” znaleziono 1893 dokumenty w tym 1559 artykułów, 158 dokumentów patentowych, 106 przeglądów literaturowych, 20 prac doktorskich i 50 innych dokumentów.

polimery amfolytyczne, polimery zwitterjonowe lub polimery amfoteryczne. Te synonimy zostały w dużej mierze wyparte przez termin poliamfolity, jednak niecałkowicie.

Następnie Katchalsky (Katchalsky, 1951) opisał inne właściwości tych samych poliamfolitów, zwłaszcza zmiany lepkości roztworów tych poliamfolitów w zależności od stopnia jonizacji. Przypisał to zjawisko zmianie kształtu cząsteczek poliamfolitów następującej pod wpływem interakcji ładunków elektrostatycznych powstających przy odpowiednich grupach funkcyjnych. Wyniki badań wykazały, że lepkość roztworów poliamfolitów jest najniższa w punkcie izoelektrycznym i wzrasta wraz ze spadkiem lub wzrostem pH tych roztworów. Katchalsky opisał roztwory poliamfolitów jako układy mechanochemiczne zdolne do zmiany energii jonizacji chemicznej na energię mechaniczną. Autor nie opisał struktury ani metody syntezy tych poliamfolitów.

Dopiero w późniejszej pracy Katchalsky i Miller (Katchalsky & Miller, 1954) opisali syntezę tych poliamfolitów, która polegała na polimeryzacji 2-winylopirydyny i kwasu metakrylowego w roztworze wodnym w obecności katalizatora w temperaturze zbliżonej do 298 K, w atmosferze azotu (Schemat 1.). Autorzy opisali zmiany lepkości roztworów sześciu poliamfolitów wynikające z interakcji elektrostatycznych opierając się na stałych dysocjacji monomerów, składzie polimerów i energii pola badanych poliamfolitów. W publikacji zwrócono uwagę na podobieństwo struktur syntetycznych poliamfolitów do struktury białek, traktując te poliamfolity jako modelowe, w celu sformułowania ogólnej teorii dla struktur poliamfolitowych. Na podstawie wyników autorzy sformułowali teorię zachowania się poliamfolitów w roztworach wodnych w zależności od zmian kształtu polimerów następujących w wyniku zmiany pH, siły jonowej i obecności innych jonów. Autorzy postulują, że ze stałych dysocjacji monomerów można wyznaczyć punkt izoelektryczny tych poliamfolitów.

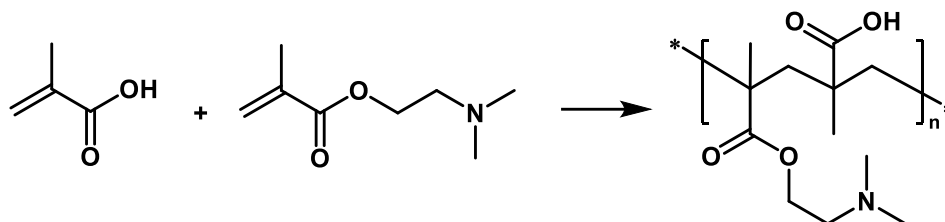
W 1954 roku Vrancken i Smets (Vrancken & Smets, 1954) opisali wieloetapową syntezę poliamfolitów z poli(chloroku akryloilu) i hydroksyloaminy (Schemat 2.). Końcowym produktem tej reakcji są polimery zawierające pierścienie pirolidonowe, które w wyniku hydrolizy tworzą poliamfolity zawierające podstawniki $-NH_2$ i $-COOH$.



Schemat 2. Synteza poliamfolitu według Vrancken i Smets (1954).

Autorzy sugerują, że ta metoda ma zasadniczą zaletę nad opisanymi wcześniej metodami syntezy poliamfolitów, ponieważ daje możliwość otrzymania poliamfolitów o uporządkowanych strukturach. Zarówno poliamfolity z zamkniętymi pierścieniami pirolidonowymi jak i ich hydrolizowane pochodne były rozpuszczalne w wodzie i charakteryzowały się podobną zmianą lepkości w zależności od pH, podobnie jak w przypadku poliamfolitów z kwasu metakrylowego i winylopirydyny.

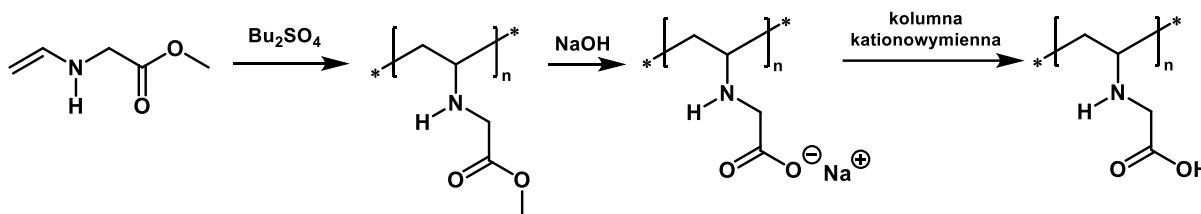
Ehrlich i Doty (Ehrlich & Doty, 1954) opisali metodę syntezy i właściwości poliamfolitów otrzymanych przez kopolimeryzację kwasu metakrylowego i metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu (Schemat 3.).



Schemat 3. Synteza poliamfolitu według Ehrlich i Doty (1954).

Autorzy wyznaczyli punkt izoelektryczny i masę molową badanych poliamfolitów. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzili, że opisywane przez nich związki są poliamfolitami ze względu na fakt, że w odróżnieniu od niejonowych polimerów, zmiana właściwości fizycznych (lepkość i rozpraszanie światła, w zależności od pH) jest wynikiem interakcji pomiędzy grupami funkcyjnymi w strukturach poliamfolitów.

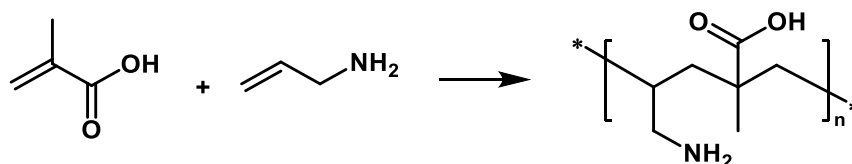
Gregor i wsp. (Gregor et al., 1955) opisali poliamfolity otrzymane z estru metylowego N-etylenoglicyny w reakcji polimeryzacji katalizowanej przez siarczan butylu, a następnie zmydlenie otrzymanej mieszaniny przez dodanie wodorotlenku sodu, i neutralizację soli żywicą kationową (Schemat 4.).



Schemat 4. Metoda otrzymywania poliamfolitu według Gregor i wsp. (1962).

Autorzy wyznaczyli punkt izoelektryczny, masę molową i określili zmianę lepkości w zależności od pH. W późniejszej pracy Gregor i Gold (Gold & Gregor, 1962) opisali właściwości kompleksujące tego poliamfolitu dla jonów sodu, potasu i miedzi(II).

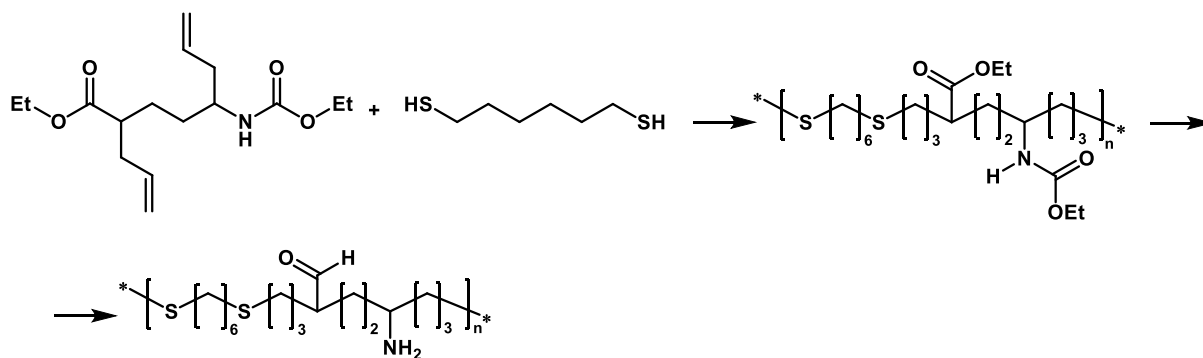
Drucker i Morawetz (Drucker & Morawetz, 1956) opisali poliamfolity otrzymane z alliloaminy i kwasu metakrylowego (Schemat 5.).



Schemat 5. Synteza poliamfolitu według Drucker i Morawetz (1956).

Autorzy opisali metodę syntezy oraz wpływ składu mieszaniny oraz parametrów reakcji na właściwości otrzymanych poliamfolitów. Opisali też, że wzrost udziału alliloaminy ponad równomolowy stosunek kwasu metakrylowego i alliloaminy nie zwiększa udziału podstawników aminowych w produkcie, a jedynie powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku formy zawierającej podstawniki laktamowe.

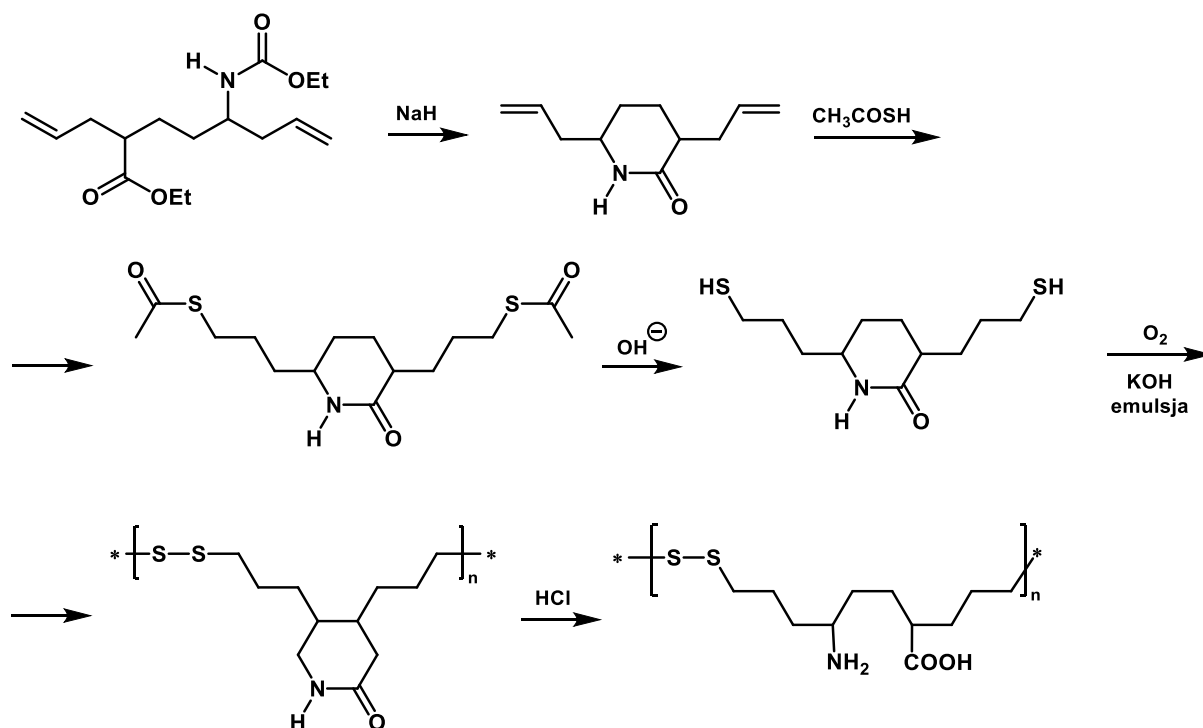
Syntezę poliamfolitów o regularnej strukturze zawierającej atomy siarki opisali Marvel i Moyer (Marvel & Moyer, 1957). Synteza polega na reakcji 4-karboetoksy-7-aminokarboetoksy-1,9-dekadienu z 1,6-heksanoditiolem, a następnie usunięciu blokady -COOEt z atomu azotu (Schemat 6.).



Schemat 6. Synteza poliamfolitu z atomami siarki według Marvel i Moyer (1957).

Ta metoda syntezy różniła się od większości dotychczasowych metod i umożliwiała syntezę poliamfolitów o regularnej strukturze.

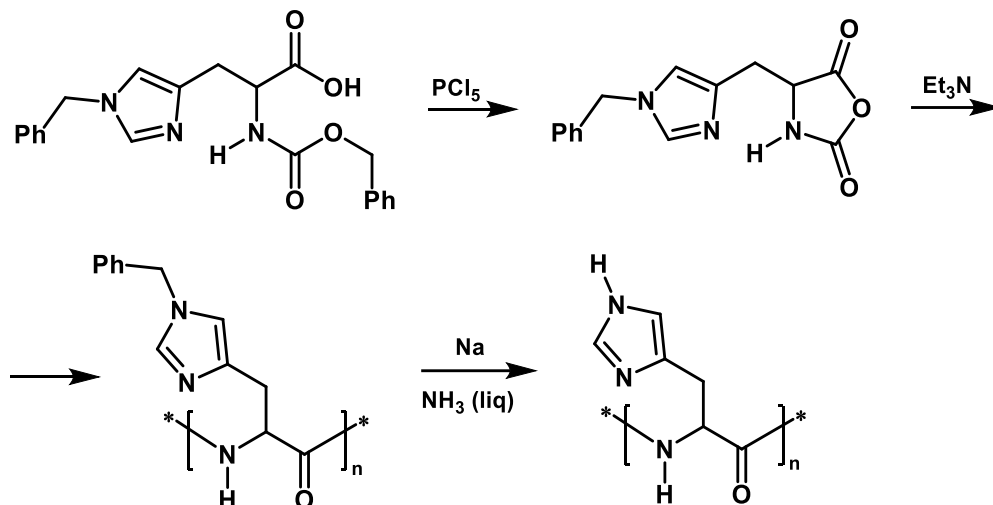
Marvel i DeTommaso (Marvel & DeTommaso, 1960) opisali syntezę innego poliamfolitu zawierającego mostki siarczkowe w następującej sekwencji reakcji. W pierwszym etapie 4-karboalkoksy-7-aminokarboalkoksy-1,9-dekadien (tak jak we wcześniej opisanej publikacji Marvela i Moyera)) przekształcili w półprodukt zawierający pierścień laktamowy, który w reakcji z kwasem tioloctowym dał monomer do polimeryzacji. Otrzymany z tego monomeru polimer został poddany hydrolizie w obecności kwasu chlorowodorowego, która prowadziła do otwarcia pierścienia laktamowego co skutkowało otrzymaniem poliamfolitu o regularnej strukturze, zawierającego naprzemiennie podstawniki aminowe i karboksylowe (Schemat 7.).



Schemat 7. Synteza poliamfolitu według Marvel i DeTommaso (1960).

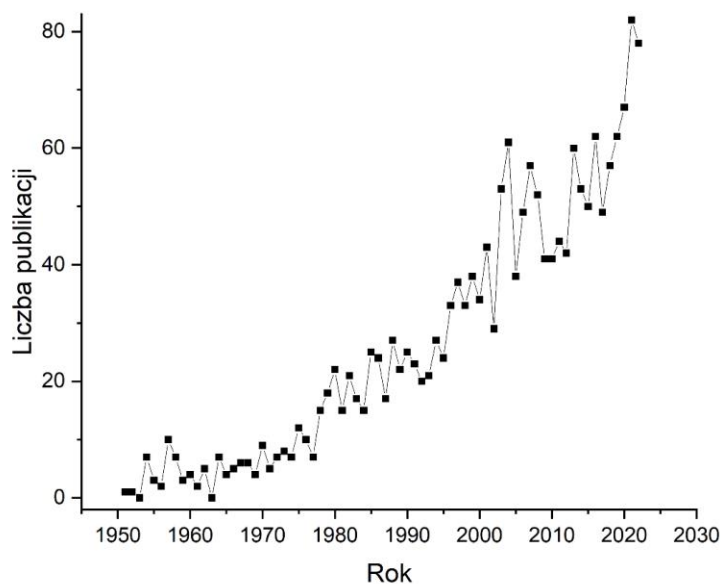
Patchornik i wsp. (Patchornik et al., 1957) opisali poliamfolity otrzymane z 1-benzyl-L-karboalkoksy-L-histydyny (Schemat 8.). W pierwszym etapie opisanej metody syntezy blokowano podstawnik iminowy

grupą benzylową. Następnie przeprowadzony w bezwodnik monomer został spolimeryzowany w obecności aminy jako inicjatora. Z produktu polimeryzacji usunięto podstawniki benzytowe w reakcji z sodem w amoniaku. Autorzy stwierdzili, że otrzymany poliamfolit z L-histydyny tworzy nierozpuszczalne sole z kationami metali i rozpuszczalne sole z kwasami nieorganicznymi.



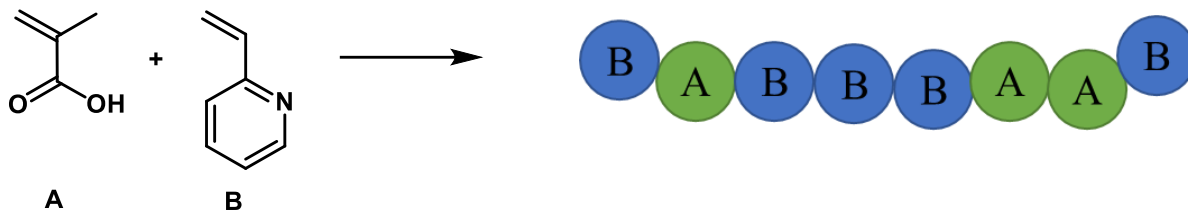
Schemat 8. Synteza poliamfolytu według Patchornik i wsp. (1957).

Lata 50. XX wieku dały początek zainteresowaniu tematyką poliamfolitów, metodami wytwarzania i zastosowania. Poliamfolyty i metody ich wytwarzania były więc od lat przedmiotem zainteresowania badaczy, o czym świadczy wykładniczy wzrost liczby publikacji w następnych latach (Wykres 1.).



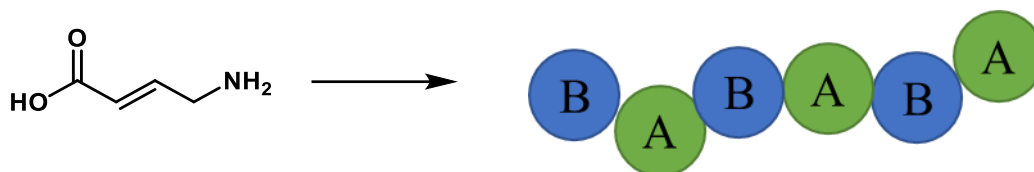
Wykres 1. Liczba publikacji dotyczących słowa „polyampholyte” w Chemical Abstracts w latach 1951-2022.

Z przeglądu literaturowego wynika, że spośród licznych metod opisanych syntez poliamfolitów najczęściej stosowane są trzy metody. Pierwszą jest kopolimeryzacja dwóch monomerów, z których jeden zawiera podstawnik anionowy (A), a drugi kationowy (B) (Schemat 9.). Ta metoda ma jednak zasadniczą wadę, którą jest brak możliwości kontroli struktury powstającego polimeru, ponieważ jest mało prawdopodobne otrzymanie poliamfolitu o regularnej strukturze naprzemiennej (ABABAB).



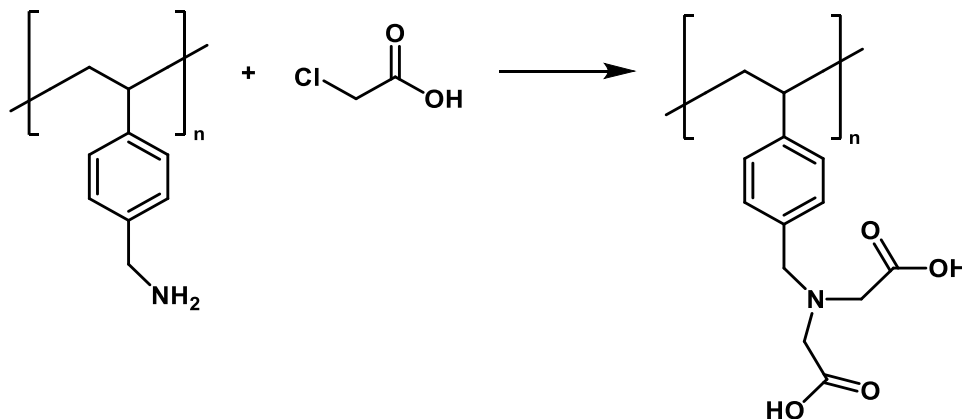
Schemat 9. Przykład poliamfolitu z monomeru z podstawnikiem anionowym (A) i monomeru z podstawnikiem kationowym (B).

Druga metoda syntezy (pozwala na otrzymanie poliamfolitów już o regularnej strukturze) polega na polimeryzacji dwufunkcyjnych monomerów, które zawierają w cząsteczce zarówno podstawnik anionowy i kationowy (Schemat 10.).



Schemat 10. Polimeryzacja rodnikowa monomeru z podstawnikiem anionowym (A) i kationowym (B).

Trzecia metoda polega na funkcjonalizacji polimerów zawierających podstawniki umożliwiające reakcje z nukleofilami (lub elektrofilami) zawierającymi odpowiednie grupy funkcyjne, a także podstawniki anionowe i kationowe. Na przykład z aminometylowanego polistyrenu można otrzymać poliamfolit iminodioktowy, w reakcji z kwasem chlorooctowym (Schemat 11.).



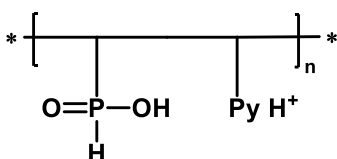
Schemat 11. Funkcjonalizacja aminometylowanego polistyrenu kwasem chlorooctowym.

Poza tymi metodami można znaleźć w literaturze inne przypadki syntez poliamfolitów, które nie mają znaczenia preparatywnego.

W Chemical Abstracts znaleziono liczne publikacje w których opisano zastosowania poliamfolitów w różnych obszarach przemysłu, jednak niewiele publikacji dotyczyło zastosowania poliamfolitów jako sorbentów kationów metali. Znaleziono jedynie 23 dokumenty, które opisano w rozdziale 3.4.

3.2. POLIAMFOLITY POCHODNE POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Według Chemical Abstracts⁴, po raz pierwszy w roku 1978 poliamfolity aminofosfinowe opisali Leikin i wsp. (Leikin et al., 1978). Autorzy opisali, że otrzymali poliamfolity o strukturze przedstawionej na schemacie 11. w reakcji aminopolistyrenu z kwasem fosfinowym i formaldehydem. W tej samej publikacji opisano także poliamfolity aminofosfonowe. Wprawdzie autorzy opisali, że otrzymali poliamfolity fosfinowe tak jak w poprzedniej publikacji (Smirnov et al., 1968), ale nie jest ona dostępna.

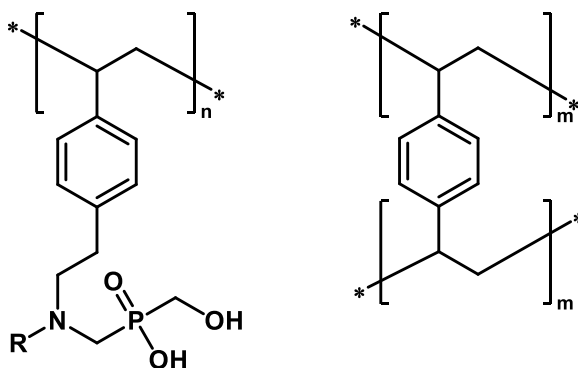


Schemat 11. Struktura poliamfolitu według Leikin i wsp. (1978).

Autorzy opisali, że te poliamfolity wiązały jony VO^{2+} .

Jednak warto odnotować, że już w 1973 roku Davankov i wsp. (Davankov et al., 1973) opisali oksydacyjną degradację wybranych wymiennaczy jonowych. Omawiane przez autorów poliamfolity zawierały podstawniki fosfonowe lub fosfinowe jako część anionową i fragmenty pirydylowe jako część kationową. W publikacji zaproponowano mechanizm degradacji tych poliamfolitów. Nie przedstawiono jednak struktur tych poliamfolitów ani metod ich syntezy.

W 1980 roku Lobachev i wsp. (Lobachev et al., 1980) opisali metodę otrzymywania usieciowanych poliamfolitów aminofosfinowych, które otrzymali w reakcji fosfinometylowania poli(styrenu) zawierającego podstawniki aminowe (Schemat 12.), który otrzymano w reakcji chlorometylowanego poli(styrenu) z etylenodiaminą lub urotropiną. Na przykład:



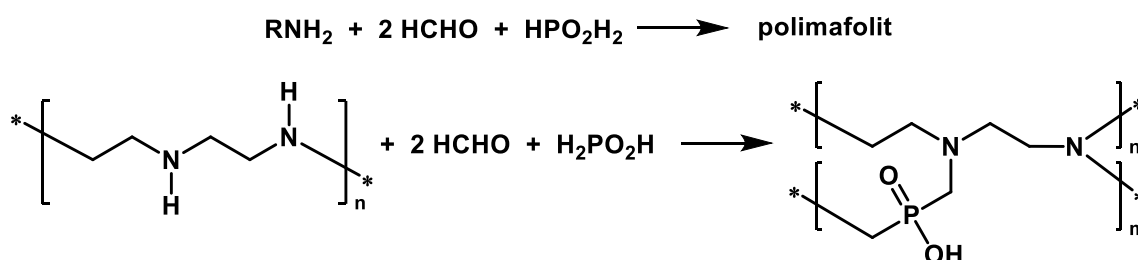
Schemat 12. Struktury polimerów wchodzących w skład usieciowanych poliamfolitów według Lobachev i wsp. (1980).

⁴ W Chemical Abstracts (26 maja 2023) znaleziono zaledwie 14 abstraktów, które dotyczą poliamfolitów zawierających słowo „phosphinic”. Pośród tych 14 dokumentów znaczna większość (12) to patenty, a pozostałe to publikacje naukowe.

Autorzy nie podali struktury otrzymanych poliamfolitów⁵, natomiast opisali, że te poliamfolity wiążą jony miedzi (do 60 mg Cu/g poliamfolitu) i są łatwe do regeneracji, korzystnie wodnym roztworem amoniaku. W dokumencie patentowym opisali także inne metody syntezy poliamfolitów fosfinowych i fosfonowych, polegające na zastosowaniu reakcji fosfonylowania polimerów aromatycznych mieszaniną PCl_3 i AlCl_3 , a następnie poddali produkt tej reakcji hydrolizie otrzymując poliamfolity fosfinowe, które utlenili do poliamfolitów fosfonowych. Jednak autorzy nie podają źródeł tych informacji.

Natomiast w 1974 roku Amelina (Amelina, 1974) opisała otrzymywanie poliamfolitów aminofosfinowych w reakcji aminometylowania kwasu fosfinowego stosując jako substrat aminometylowany kopolimer styrenu i diwinylobenzenu. Autorka opisała również mechanizm reakcji i charakterystykę sorpcji jonów żelaza i uranu.

W podobnej reakcji Vlasov i wsp. (Vlasov et al., 1977) opisali otrzymywanie poliamfolitów aminofosfinowych stosując jako substrat poli(etylenoiminę). Prawdopodobna struktura tego poliamfolitu została przedstawiona na schemacie (Schemat 13.).



Schemat 13. Aminometylowanie kwasu fosfinowego polietylenoiminą według Vlasov i wsp. (1977).

Autorzy opisali również syntezę poliamfolitu aminofosfinowego w reakcji etylenodiaminy z kwasem fosfinowym i formaldehydem. Autorzy nie opisali struktur otrzymanych poliamfolitów podając w dokumencie tylko wyniki analiz elementarnych i miareczkowania roztworem NaOH . Opisane poliamfolity miały umiarkowaną zdolność wiązania jonów miedzi (około 3,6 meq/g przy pH 4,2).

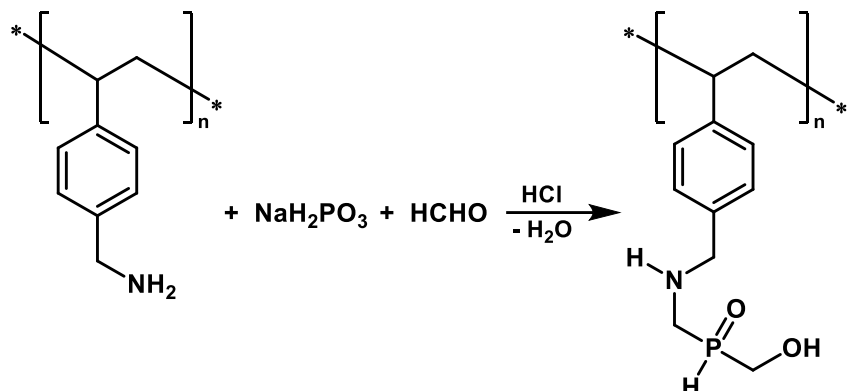
W 1978 roku Polikarpov i wsp. (Polikarpov et al., 1978) opisali syntezę poliamfolitów aminofosfinowych w reakcji polietylenoimin z formaldehydem i kwasem fosfinowym dokładnie tak jak na schemacie 13. W tej publikacji opisano również wiązanie jonów miedzi, kobaltu i niklu a także współczynniki rozdzielenia dla kationów manganu, kobaltu, żelaza, rtęci, uranowych, europu, terbu i tulu. Opisano także pojemność tych poliamfolitów dla jonów sodu (3.5-6.6 mmol/g).

W 1982 roku Kolosova i wsp. (Kolosova et al., 1982) opisali badania dotyczące wiązania jonów miedzi przez poliamfolity zawierające podstawniki fosfinowe i podstawniki aminowe takie jak CH_2NMe_2 , $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NEt}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ i inne. Ponadto opisali mechanizm usuwania jonów miedzi, który badano metodami EPR, IR i w eksperymentach wymiany jonowej. W publikacji nie opisano metody syntezy tych poliamfolitów o ogólnej strukturze $\text{R-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N}(\text{X})\text{Y}$.

Ergozhin i wsp. (Ergozhin et al., 1983) opisali poliamfolity zawierające fragmenty strukturalne $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$ w reakcji poli(4-aminometylostyrenu) z kwasem fosfinowym i formaldehydem (Schemat 13.). Autorzy wyznaczyli pojemności jonowe tych poliamfolitów (zarówno dla usieciowanych jak i niesieciowanych) dla kationów miedzi, niklu i kobaltu. Z opisanych eksperymentów wynika, że

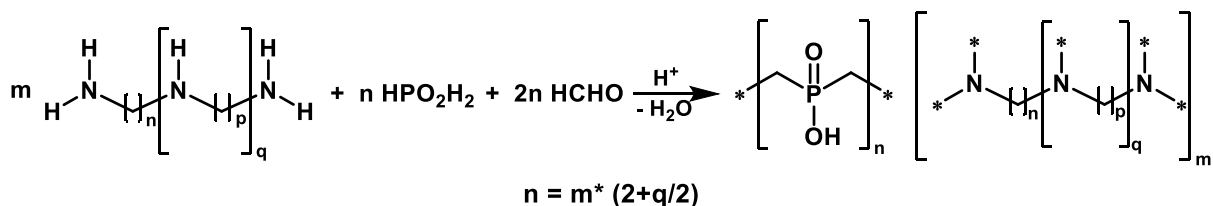
⁵ Z danych literaturowych wynika, że prawdopodobną strukturą tego poliamfolitu jest $[\text{Polistyren-CH}_2\text{-N}[\text{CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{H})(\text{OH})]_2]$.

usieciowane poliamfolyty charakteryzowały się wyższą pojemnością jonową niż liniowe poliamfolyty. Ponadto w publikacji opisano stałe trwałości kompleksów tych poliamfolitów z tymi kationami.



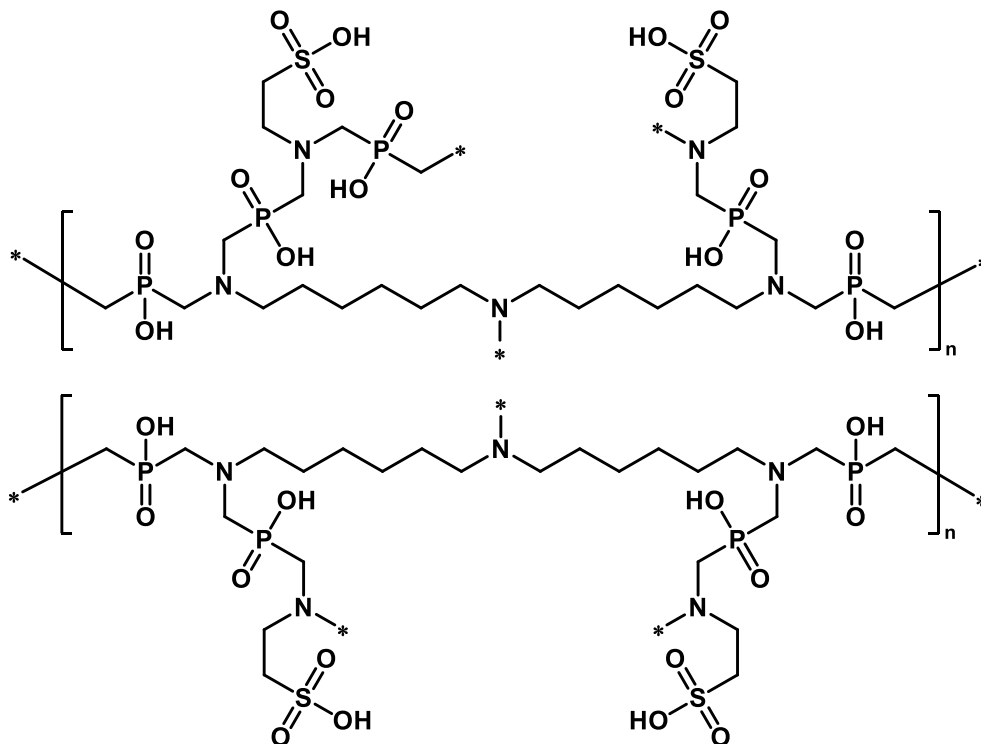
Schemat 13. Aminometylowanie podfosforynu sodu poli(4-aminometylostyrenem) Ergozhin i wsp. (1983).

Po długiej drodze w literaturze, dopiero w 2012 roku Soroka i wsp. (Soroka et al., 2012) opisali nową metodę syntezy poliamfolitów aminofosfinowych w reakcji aminometylowania kwasu fosfinowego polialkilenopoliaminami i formaldehydem w obecności kwasu Brønsteda (Schemat 14.).



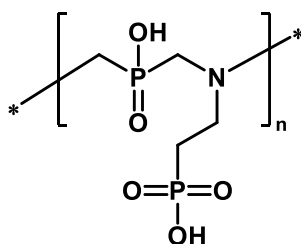
Schemat 14. Metyloaminowanie kwasu fosfinowego polialkilenopoliaminami według Soroki i wsp. (2012).

Tą metodą otrzymuje się poliamfolyty, w których podstawniki kationowe i anionowe są wbudowane wprost w łańcuch polimerowy lub sieć. Metoda syntezy tych poliamfolitów umożliwia otrzymywanie usieciowanych polimerów stosując zamiast pojedynczej poliaminy ich mieszaniny, a także mieszaninę poliaminy i dowolnego innego związku, który zawiera co najmniej jedną grupę NH. W dokumencie patentowym nie opisano zastosowania tych związków do wiązania jonów metali. W następnych latach Soroka i wsp. opisali rozmaite poliamfolyty stosując jako substraty kwas fosfinowy, polialkilenopoliaminy, formaldehyd i różne związki posiadające grupę aminową. Otrzymano na przykład poliamfolit zawierający fragmenty kwasu 2-aminoetanosulfonowego (Soroka et al., 2015) (Schemat 15.).



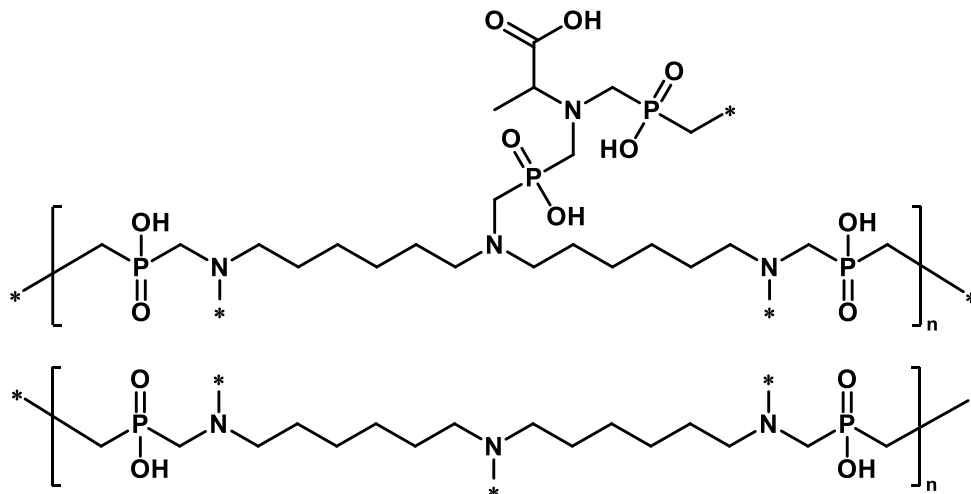
Schemat 15. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego zawierającego fragmenty kwasu 2-aminoetanosulfonowego według Soroka i wsp. (2015).

W podobny sposób otrzymano również poliamfolity aminofosfinowe z zawierające fragmenty kwasu 2-aminoetylofosfonowego (Soroka et al., 2015a) (Schemat 16.).



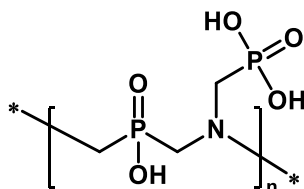
Schemat 16. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego zawierającego fragmenty kwasu 2-aminoetylofosfonowego według Soroka i wsp. (2015).

Opisano również chiralne poliamfolity aminofosfinowe stosując w analogicznej reakcji chiralne aminy pierwszorzędowe (Soroka, Gębala et al., 2015; Soroka, Hendrys, et al., 2015) (Schemat 17.).



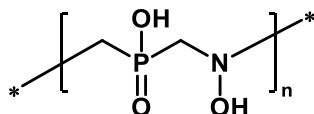
Schemat 17. Struktura chiralnego poliamfolitu aminofosfinowego według Soroka i wsp. (2015).

Opisano także poliamfolity aminofosfinowe zawierające fragmenty kwasu aminometylofosfonowego (Soroka, Szczygieł, et al., 2015b) (Schemat 18.).



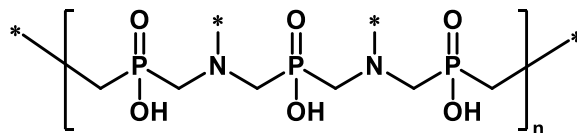
Schemat 18. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego zawierającego fragmenty kwasu aminometylofosfonowego według Soroka i wsp. (2016).

W innym dokumencie patentowym opisano poliamfolity aminofosfinowe z hydroksyloaminy (Soroka, Dmowska, et al., 2016) (Schemat 19.).



Schemat 19. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego z hydroksyloaminy według Soroka i wsp. (2016).

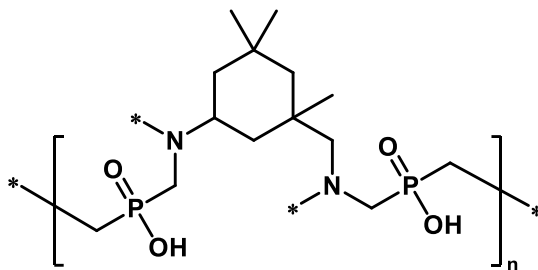
Opisano również poliamfolity aminofosfinowe otrzymane w reakcji aminometylowania kwasu fosfinowego amoniakiem i formaldehydem (Soroka et al., 2016) (Schemat 20.).



Schemat 20. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego z amoniaku według Soroka i wsp. (2016).

Soroka i wsp. w następnych latach opisali także metody syntezy N-podstawionych kwasów iminobis(metylofosfinowych) jako substratów do syntezy naprzemiennych poliamfolitów aminofosfinowych. Na przykład z metylenobiscykloheksyloaminy (Soroka et al., 2018) i lizyny (Soroka & Brol, 2019).

W dokumentach patentowych opisano również inne poliamfolity aminofosfinowe, których współautorem jest autor niniejszej dysertacji. Na przykład w dokumencie patentowym nr PL.234795 opisano poliamfolit zawierający fragmenty od 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy. (Soroka et al., 2019) (Schemat 21.).



Schemat 21. Struktura poliamfolitu aminofosfinowego zawierającego fragmenty od 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy według Soroka i wsp. (2019).

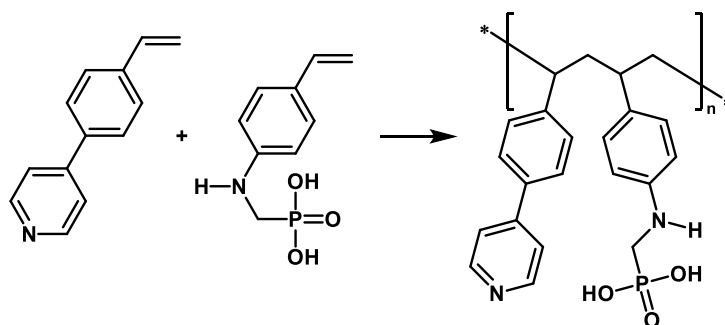
A w dokumentach patentowych PL.422562, PL.236437 i PL.236438 opisano żywice z fragmentami 3-aminopropylosiloksanowymi (Brol et al., 2020a, 2020b, 2020c).

Większość (12) dostępnych w rejestrze Chemical Abstracts 14 dokumentów dotyczących poliamfolitów aminofosfinowych to patenty Soroki i wsp., które dotyczyły otrzymywania tych poliamfolitów w reakcji kwasu fosfinowego z różnymi związkami z podstawnikiem aminowym. Nie znaleziono nowszych publikacji dotyczących poliamfolitów z fragmentami fosfinowymi.

3.3. POLIAMFOLITY ZAWIERAJĄCE PODSTAWNIKI FOSFONOWE

Więcej informacji znaleziono na temat poliamfolitów zawierających w swojej strukturze podstawniki fosfonowe⁶. Niektóre z tych związków są nadal wykorzystywane jako komercyjne scavengery kationów metali.

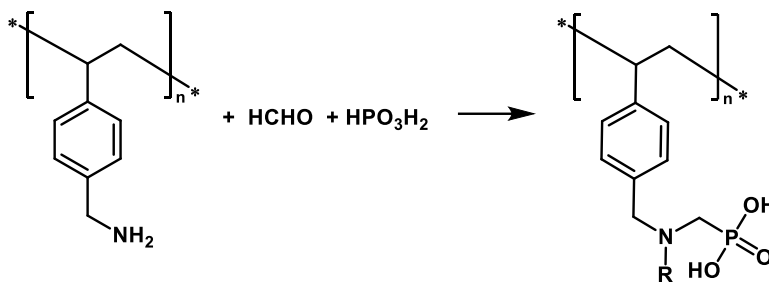
W 1970 roku Davankov (Davankov, 1970) opisał selektywne poliamfolitowe wymiennicze jonowe, przeznaczone do stosowania jako sorbenty kationów metali „ciężkich”, zawierające między innymi podstawniki z atomem fosforu. Opisane poliamfolity fosfonowe, zawierające jako część kationową fragmenty polimerowe z podstawnikami pirydynowymi, nazwano APF-5, APF-25, APF-1-3 i APF-2-3. Te poliamfolity otrzymano w wyniku polimeryzacji monomerów, które zawierały podstawniki pirydynowe z monomerami zawierającymi podstawniki fosfonowe (Schemat 22).



Schemat 22. Schemat reakcji otrzymywania poliamfolitu z podstawnikiem fosfonowym według Davankova. (1970).

Omawiane poliamfolity fosfonowe były opisane jako substancje wiążące kationy uranu, złota, platyny, rtęci i palladu z roztworów ich soli. Opisano również możliwość zastosowania tych poliamfolitów do oddzielania kationów złota od kationów srebra, bez konieczności stosowania roztworów zawierających aniony cyjankowe.

W 1970 roku Smirnov i wsp. (Smirnov et al., 1970) opisali poliamfolity fosfonowe otrzymane w reakcji fosfonylowania polimerów styrenu z diwinylobenzenem zawierających podstawniki metyloaminowe (Schemat 23.).



R= H; CH₂PO₃H₂.

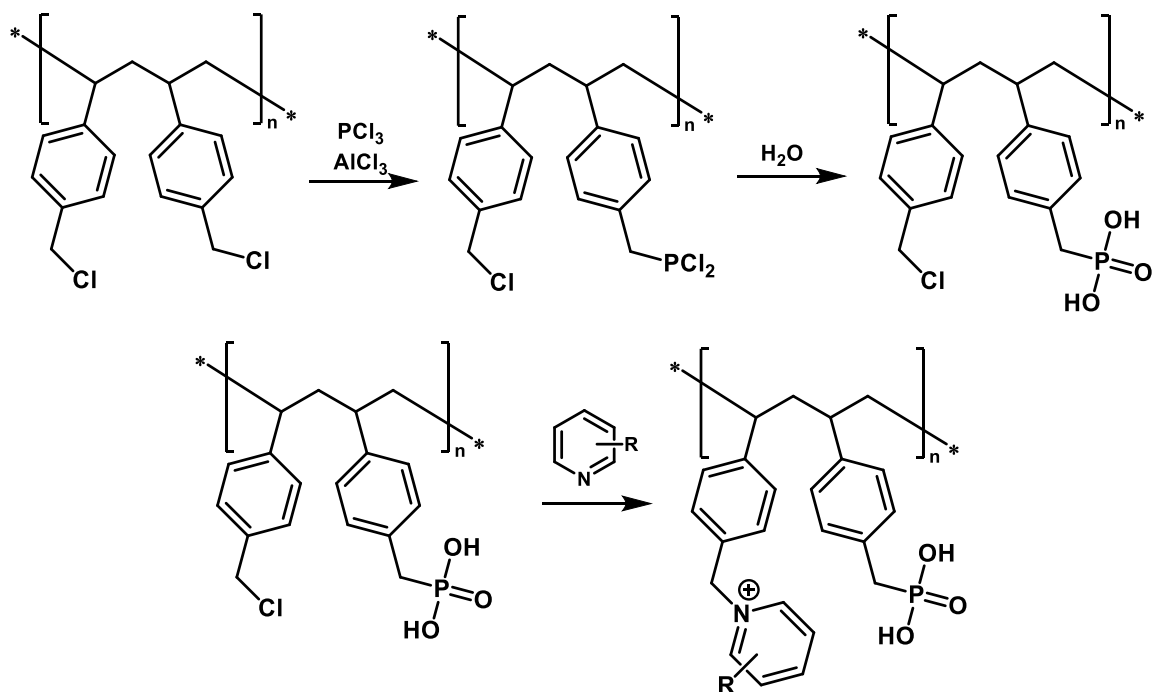
Schemat 23. Aminometylowanie kwasu fosfonowego aminowanym polistyrenem według Smirnov i wsp. (1970).

⁶ W Chemical Abstracts (26 maja 2023) znaleziono 19 abstraktów dotyczących poliamfolitów zawierających słowo „phosphonic”. Pośród tych dokumentów znaczna większość (16) to publikacje, a pozostałe (3) to patenty.

Te poliamfolity zostały opisane jako wymiennicze jonowe.

Jak wspomniano w rozdziale 3.2., w 1973 roku Davankov i wsp. (Davankov et al., 1973) opisali oksydacyjną degradację wybranych wymienniczy jonowych zawierających podstawniki fosfonowe lub fosfinowe jako część anionową i fragmenty pirydylowe jako część kationową. W publikacji zaproponowano mechanizm degradacji tych poliamfolitów. Smirnov i wsp. (Smirnov et al., 1975) opisali badania strukturalne wymienniczy jonowych i poliamfolitów z podstawnikami fosfonowymi lub metylofosfonowymi metodą spektroskopii w podczerwieni.

Ergozhin i wsp. (Ergozhin et al., 1975) opisali syntezę poliamfolitów zawierających podstawniki fosfonowe jako anionową część i pochodne pirydyny (kwasy pirydynowe, cyjanopirydyny i kwasy pirydynokarboksylowe) jako część kationową (Schemat 24.).

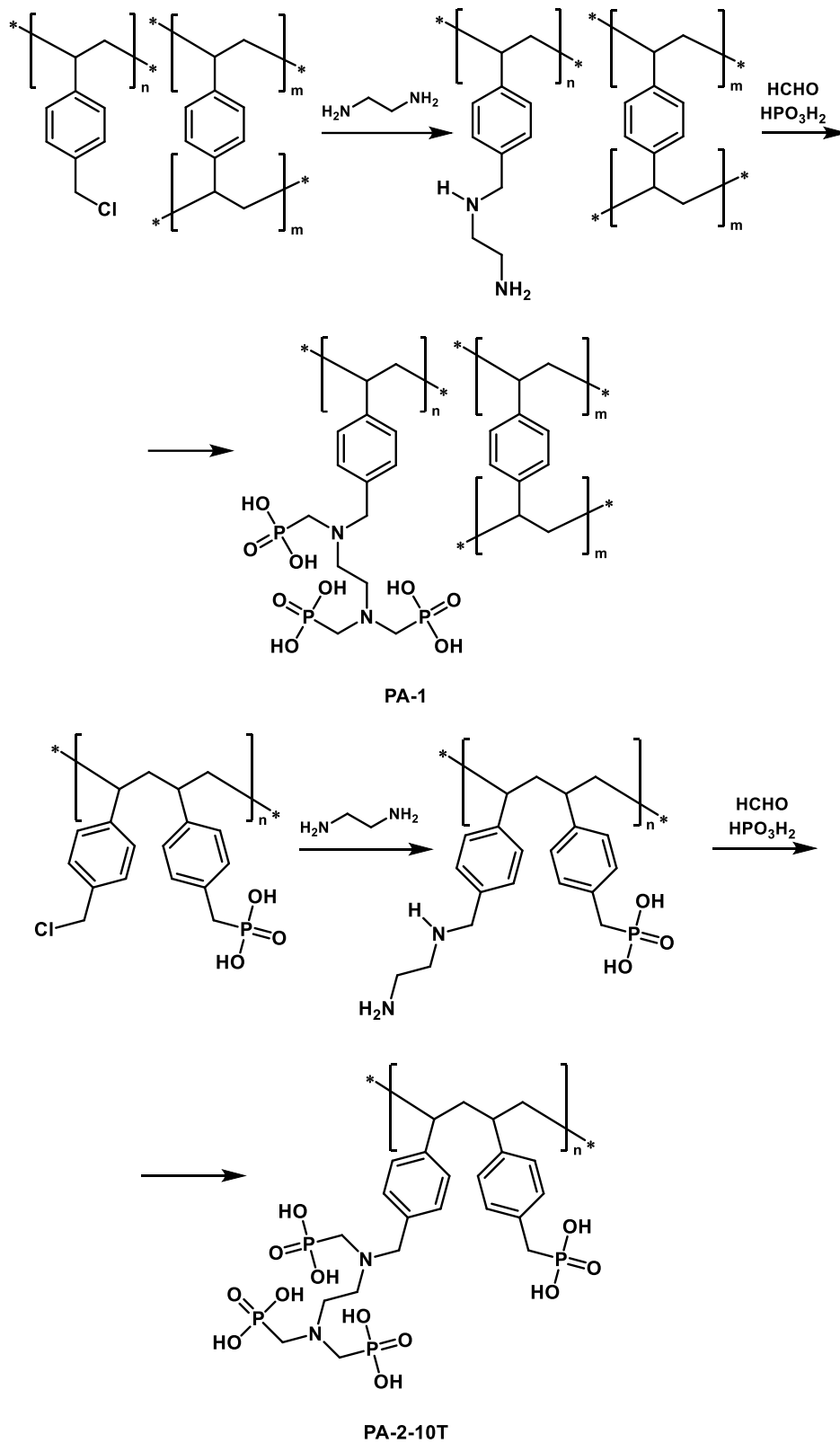


R = H; CN; COOH.

Schemat 24. Synteza poliamfolitu z podstawnikami aminowymi i fosfonowymi według Ergozhin i wsp. (1975).

Autorzy opisali, że te poliamfolity miały podwyższoną zdolność kompleksowania kationów metali.

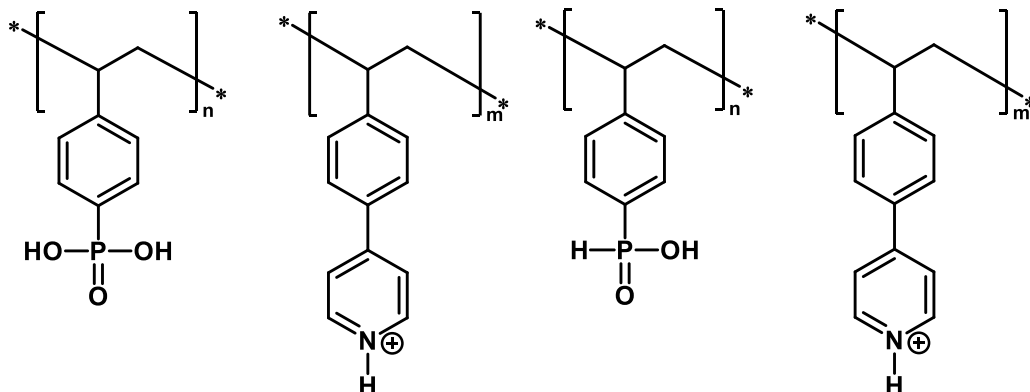
Soldatov i wsp. (Soldatov et al., 1978) opisali wiązanie kationów metali (Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) i Mn(II)) przez poliamfolity zawierające podstawniki fosfonowe (PA-1, PA-2-10T). Poliamfolity aminofosfonowe otrzymali w następującej sekwencji reakcji: w pierwszym etapie chlorometylowany kopolimer styrenu z diwinylobenzenem aminowano pochodnymi etylenodiaminy otrzymując w ten sposób polimery zawierające podstawniki aminowe, które w następnym etapie poddano reakcji z HPO_3H_2 i formaldehydem (Schemat 25.).



Schemat 25. Synteza poliamfolitów PA-1 i PA-2-10T według Soldatov i wsp. (1978).

Wiązanie kationów żelaza(III) przez te poliamfolyty jest znacząco wyższe niż wiązanie innych kationów.

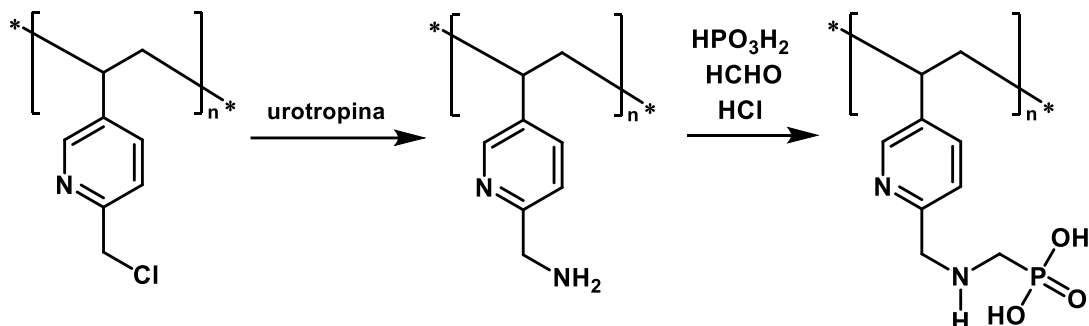
Leikin i wsp. (Leikin et al., 1978) opisali poliamfolity fosfonowe o strukturze przedstawionej na schemacie 26. Autorzy opisali, że otrzymali te poliamfolity tak, jak to opisano w ich poprzedniej publikacji, (Smirnov et al., 1968) w reakcji aminowanego polistyrenu z kwasem fosfonowym i formaldehydem.



Schemat 26. Struktura poliamfolitu z podstawnikami fosfonowymi i pirydynowymi według Leikin i wsp. (1978).

W publikacji (Leikin et al., 1978) opisano także poliamfolity aminofosfinowe. Autorzy opisali, że te poliamfolity wiązały kationy VO^{2+} .

Balakin i wsp. (Balakin et al., 1981) opisali syntezę poliamfolitów fosfonowych z kopolimerów 2-chlorometylo-5-winylopirydyny funkcjonalizowanych podstawnikami aminometylofosfonowymi, które otrzymano w reakcji aminometylowania kwasu fosfonowego (Schemat 27.).



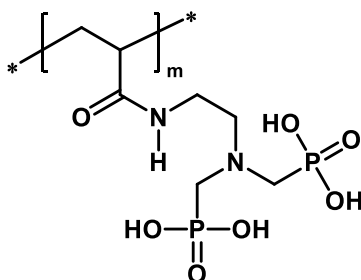
Schemat 27. Synteza poliamfolitu aminofosfonowego według Balakin i wsp. (1981).

Autorzy opisali charakterystykę tych poliamfolitów (pojemność jonową, stałe dysocjacji, pęcznienie) przeznaczonych jako sorbentów kationów metali. Ponadto zbadano selektywność usuwania kationów miedzi w obecności kationów niklu, kobaltu i żelaza. Na przykład, współczynnik rozdziału $k_{Cu/Co}$ wyniósł 600, co wskazuje na możliwość zastosowania tych substancji jako selektywnych sorbentów do usuwania kationów miedzi z elektrolitów zawierających kationy kobaltu.

Mazur i Leikin (Mazur & Leikin, 1982) opisali badania właściwości sorpcyjnych poliamfolitów z polistyrenu zawierające podstawniki fosfonowe i amidowe. Niektóre poliamfolity zawierające podstawniki fosfonowe (KF-1, KF-11) opisali Shpota i wsp. (Shpota et al., 1983) jako stabilizatory stężonych roztworów H_2O_2 , zanieczyszczonych katalitycznie aktywnymi jonami metali (miedzi, żelaza i kobaltu). W publikacji nie opisano syntezy ani struktur omawianych poliamfolitów. Shvarts i wsp. (Shvarts et al., 1983) opisali badania właściwości kompleksujących poliamfolitów zawierających podstawniki aminowe i fosfonowe, dla kationów miedzi, żelaza, indu i galu, metodą spektroskopii

rentgenowskiej. Omawiane poliamfolity otrzymali w reakcji modyfikacji jonitu zawierającego podstawniki aminowe metodą opisaną we wcześniejszej publikacji (Balakin et al., 1981).

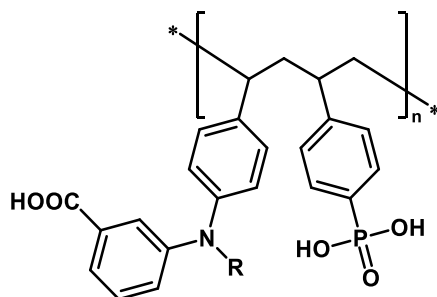
Noskova i wsp. (Noskova et al., 1984) opisali kompleksujące właściwości poliamfolitów zawierających podstawniki z atomem fosforu (ANKF-80X7P i ANKF-20X12P) metodą spektroskopii w podczerwieni. Opisano mechanizm kompleksowania kationów indu, galu i żelaza. Autorzy stwierdzili, że te jony nie są kompleksowane przez podstawniki aminowe zawarte w tych poliamfolitach, a jedynie przez atomy tlenu we fragmentach strukturalnych $>P(O)OH$. Na schemacie 28. przedstawiono proponowane przez autorów struktury tych poliamfolitów.



Schemat 28. Struktura poliamfolitu ANKF-80X7P według Noskova i wsp. (1984).

W publikacji nie opisano syntezy tych poliamfolitów.

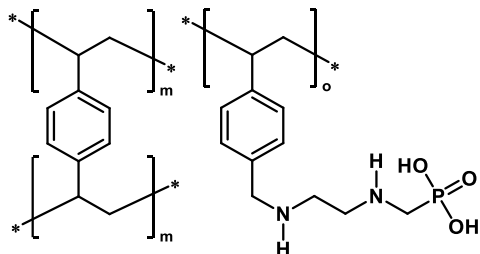
Ergozhin i wsp. (Ergozhin et al., 1985) opisali rozpuszczalny w wodzie poliamfolit zawierający podstawniki aminowe i fosfonowe, o strukturze przedstawionej na schemacie 29., jako środek kontroli stężenia boru na polach ryżowych.



R = H; CH₃.

Schemat 29. Poliamfolit aminofosfonowy według Ergozhin i wsp. (1988).

Vinokurov i wsp. (Vinokurov et al., 1988) opisali badania stabilności termicznej kompleksu kationów miedzi(II) z poliamfolitami fosfonowymi (KFP, PA-1, PA-22, PA-8). Ogrzewanie związków miedzi z tymi jonitami powoduje zachodzenie procesów oksydacyjno-redukcyjnych w wyniku których powstają związki, w których miedź jest wyłącznie koordynowana przez atomy tlenu podstawników fosfonowych. Poliamfolity opisane w tej publikacji są kopolimerami styrenu i diwinylobenzenu funkcjonalizowanymi ligandami zawierającymi fosfonowe pochodne etylenodiaminy (Schemat 30.).

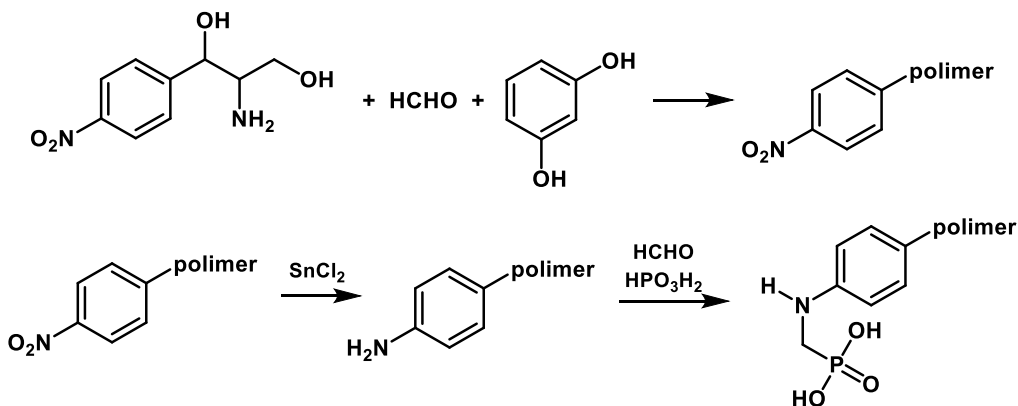


Schemat 30. Struktura poliamfolitu PA-1 według Vinokurov i wsp. (1988).

W publikacji nie jest opisana synteza tych poliamfolitów, ani badanych kompleksów z miedzią.

Kertman i wsp. (Kertman et al., 1996) opisali sorpcje kationów samaru na poliamfolicie ANKF-80-7P zawierającym podstawniki etylenodiaminometylenofosfonowe wbudowane do kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem.

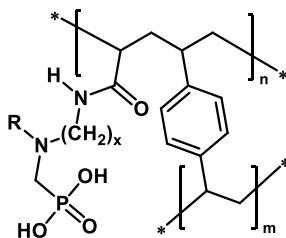
Ergozhin i wsp. (Ergozhin et al., 2000) opisali syntezę nowych poliamfolitów w dwuetapowym procesie, w którym w pierwszym etapie otrzymano polimer w reakcji (*L*)-1-(4-nitrofenyl)-2-aminopropan-1,3-diolu z rezorcynolem i formaldehydem, który w drugim etapie poddano redukcji z SnCl₂ i otrzymali polimer z podstawnikami NH₂. Z tego polimeru w reakcji z formaldehydem i kwasem fosfonowym otrzymali poliamfolit zawierający fragmenty kwasu aminometylofosfonowego (Schemat 31.).



Schemat 31. Synteza poliamfolitu aminofosfonowego według Ergozhin i wsp. (2000).

Opisano również zdolność wiązania kationów Cu, Ni i Co przez ten poliamfolit.

Rychkov (Rychkov, 2003) opisał sorpcję uranu z roztworów zawierających siarczany stosując 8 różnych poliamfolitów zawierających podstawniki CH₂COOH, a także CH₂PO₃H₂ (Schemat 32.).



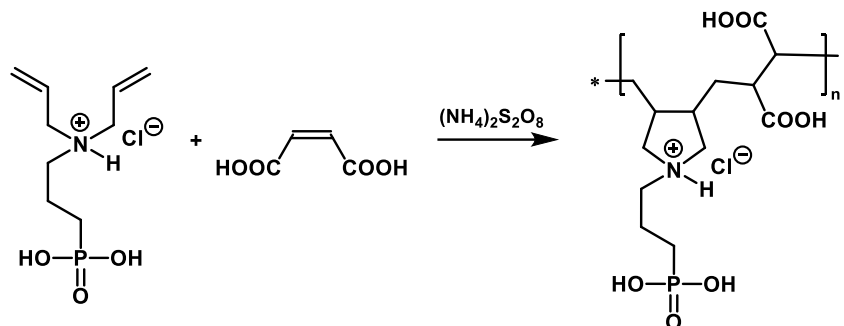
$x = 2, 6$

$R = H; CH_2PO_3H_2.$

Schemat 32. Poliamfolity ANKF-86 i ANKF-80 według Rychkov. (2003).

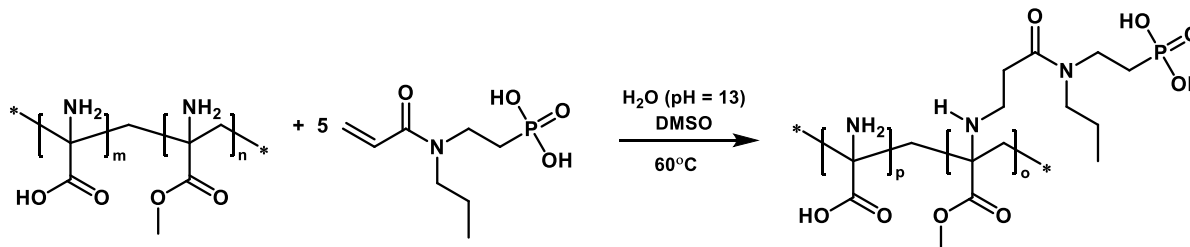
Poliamfolit aminofosfonowy ANKF-80 wykazał najlepszą zdolność wiązania jonów uranowych spośród wszystkich badanych związków.

W 2017 roku Yaagoob i wsp. (Yaagoob et al., 2017) opisali syntezę poliamfolitów aminofosfonowych w reakcji kopolimeryzacji kwasu maleinowego z estrem dietylowym kwasu 3-(dialliloamino)propylofosfonowego, który następnie hydrolizowano otrzymując polimer zawierający podstawniki fosfonowe. Autorzy opisali zastosowanie tych poliamfolitów jako inhibitorów osadzania soli wapniowych. Według autorów publikacji otrzymany poliamfolit ma strukturę jak na schemacie 33.



Schemat 33. Synteza poliamfolytu z podstawnikami aminowymi, fosfonowymi i karboksylowymi według Yaagoob i wsp. (2017).

Nabiyan i wsp. (Nabiyan et al., 2021) opisali poliamfolyty zawierające podstawniki fosfonowe otrzymane w reakcji addycji N-3-fosfonopropylakrylamidu do podstawników aminowych pochodnej poli(dehydroalaniny), inicjowanej światłem wobec eozyny-Y (Schemat 34.). Autorzy opisali również otrzymywanie materiałów hybrydowych zawierających te poliamfolyty oraz TiO_2 , eozynę-Y i Mo_3S_{13} .



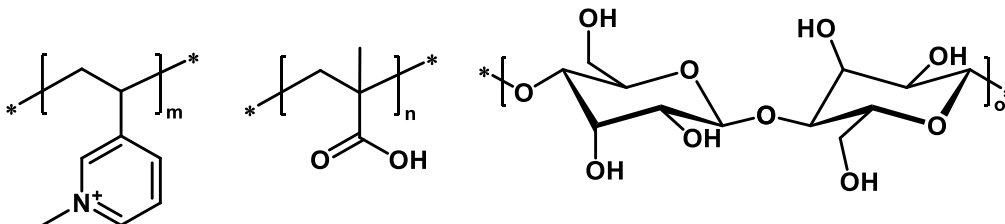
Schemat 34. Synteza poliamfolytu z podstawnikami aminowymi, fosfonowymi i karboksylowymi wchodzącego w skład kompozytu według Nabiyan i wsp. (2021).

Większość dostępnych w Chemical Abstracts dokumentów dotyczących poliamfolitów fosfonowych to publikacje z XX wieku. Brak nowych publikacji, a przede wszystkim niewielka liczba patentów wskazuje, że implementacja tych materiałów na dużą skalę była lub jest nieopłacalna. Jest to zastanawiające ze względu na fakt, że podstawniki fosfonowe są znanymi kompleksonami kationów metali i są one wykorzystywane w ekstrakcyjnych procesach hydrometalurgicznych. Na uwagę zasługuje jednak to, że większość omawianych dokumentów dotyczy związków przeznaczonych do stosowania jako sorbenty kationów metali, co dowodzi, że poliamfolyty fosfonowe od dawna były brane pod uwagę jako potencjalne żywe chelatujące i wymieniacze jonowe.

3.4. WIĄZANIE KATIONÓW METALI PRZEZ POLIAMFOLITY WEDŁUG CHEMICAL ABSTRACTS

W Chemical Abstracts znaleziono jedynie 23 dokumenty dotyczące zastosowania poliamfolitów do wiązania kationów metali. Część z tych abstraktów dotyczyła oddziaływań elektrostatycznych (Kruchinin & Kucherenko, 2021, 2022) lub syntezy kompleksów poliamfolitów i kationów metali (Kokorin, 1999; Skushnikova et al., 1995).

W 1974 roku Laletin i wsp. (Laletin et al., 1974) opisać syntezę poliamfolitów otrzymanych przez funkcjonalizację włókien wiskozowych (Schemat 35.).

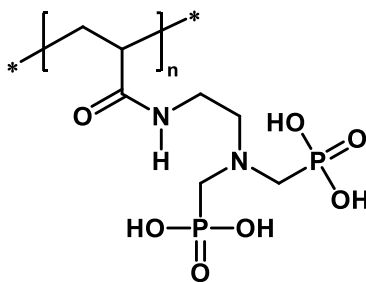


Schemat 35. Poliamfolit oparty na włóknach wiskozowych według Laletin i wsp. (1974).

Autorzy opisali zastosowanie tych poliamfolitów do sorpcji kationów metali z grupy platynowców. Według autorów pojemność jonowa wynosi 28.2 mg Pd/g i 9,4 mg Pt/g.

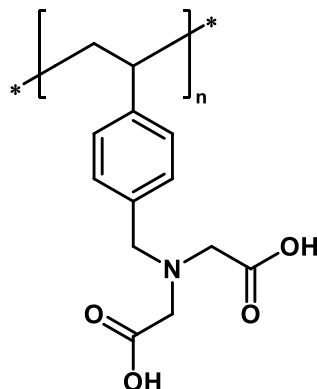
Matkovskaya i Efremov (Matkovskaya & Efremov, 1979) w 1979 roku opisali zastosowanie poliamfolitów do wiązania kationów metali „ciężkich” z roztworów. Ta publikacja nie jest dostępna.

W 1982 roku Blokhin i wsp. (Blokhin et al., 1982) opisali wpływ obecności amoniaku na wiązanie kationów metali przez różne typy wymienniczy jonowych i „scavengers”. Między innymi opisano poliamfolity fosfonowe ANKB-1, ANKB-10 i AMF 2X7P (Schemat 36.).



Schemat 36. Struktura poliamfolitu ANKF-80X7P według Blokhin i wsp. (1982).

Smurova i wsp. (Smurova et al., 1985) opisali zastosowanie poliamfolitu ANKB-50 (Schemat 37.) w przemysłowym procesie usuwania kationów ze ścieków kwaśnych zawierających kationy metali żelaznych.



Schemat 37. Struktura poliamfolitu ANKB-50 opisanego przez Smurova i wsp. (1985).

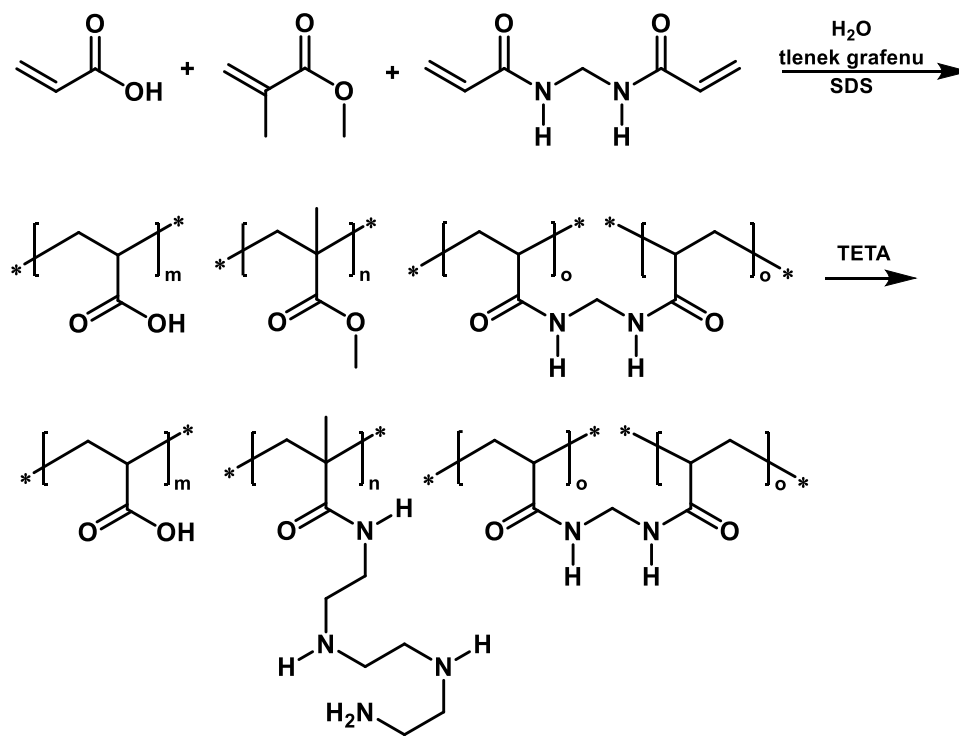
Opisano wiązanie kationów cynku, miedzi i niklu i stwierdzono, że poliamfolit ANKB-50 skutecznie i selektywnie usuwał kationy miedzi.

Meichik i wsp. (Meichik et al., 1986) opisali kinetyki wiązania kationów miedzi, niklu i kobaltu przez poliamfolity zawierające fragmenty $-P(O)(OH)CH_2NR$, gdzie R jest podstawnikiem pochodzącym od dietanoloaminy, etylenodiaminy lub dimetyloaminy. Kertman i wsp. (Kertman et al., 1991) opisali termodynamikę wiązania kationów miedzi, niklu i kobaltu na poliamfolicie ANKF-80-7p (Schemat 36.) i ANKFV-80-7p. W publikacji opisano kolejność siły wiązania kationów: kobalt > nikiel > miedź. Imanbekov i wsp. (Imanbekov et al., 1999) opisali wiązanie kationów miedzi, niklu i kobaltu na poliamfolitach zawierających podstawniki aminowe i karboksylowe. Poliamfolity te otrzymano między innymi z amidu kwasu pirydynokarboksylowego i jego pochodnych. Bekchanov i wsp. (Bekchanov et al., 2016) opisali poliamfolity z poli(chlorku winylu) z fragmentami strukturalnymi zawierającymi atomy fosforu. Te poliamfolity są przeznaczone do wiązania kationów metali (miedź, nikiel, ind). Autorzy stwierdzili, że badane poliamfolity najlepiej wiązały miedź. Nie opisali jednak struktury tych poliamfolitów.

Zhou i wsp. (Zhou et al., 2016) opisali poliamfolitowe kompozyty na bazie tlenku grafenu do wiązania kationów metali ze ścieków przemysłowych. Materiały z podstawnikami aminowymi, amidowymi i karboksylowymi otrzymano w wyniku kopolimeryzacji kwasu metakrylowego i kwasu akrylowego w obecności, tlenku grafenu, inicjatora oraz metylenobis(akrylamidu) jako czynnika sieciującego. Następnie produkt poddano aminolizie trietylenotetraminą (Schemat 38.).

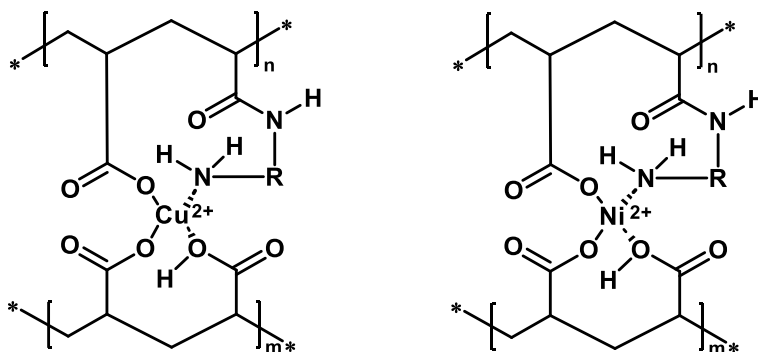
Autorzy opisali, że te poliamfolity były szczególnie skuteczne w wiązaniu kationów kadmu i ołowiu.

Yan i Li (Yan & Li, 2021) opisali magnetyczne hydrożele poliamfolitowe funkcjonalizowane tlenkiem grafenu i cyklodekstryną przeznaczone do wiązania kationów metali i barwników ze ścieków. Autorzy opisali równoczesne wiązanie kationów miedzi oraz kilku barwników zarówno anionowych, jak i kationowych.



Schemat 38. Synteza poliamfolitów wchodzących w skład kompozytu poliamfolitowego według Zhou i wsp. (2021).

Lipin i wsp. (Lipin et al., 2022) opisali wiązanie kationów metali przez poliamfolitowe hydrożele z podstawnikami aminowymi i karboksylowymi. Autorzy opisali mechanizm wiązania kationów miedzi i niklu (Schemat 39.). Za wiązanie obydwu tych kationów odpowiadają te same centra aktywne.



Schemat 39. Wiązanie kationów miedzi i niklu przez poliamfolit opisany przez Lipin i wsp. (2022).

Umirova i wsp. (Umirova et al., 2023) opisali poliamfolyty otrzymane w polikondensacji kwasu 2-aminobenzoesowego z żywicą epoksydową i polietylenopoliainą. Autorzy opisali, że te poliamfolyty wiążą kationy miedzi, niklu, cynku, kobaltu i srebra.

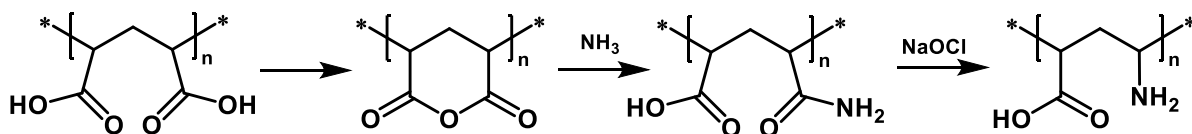
3.5. POLIAMFOLITY W DOKUMENTACH PATENTOWYCH

Wprawdzie poliamfolity, ich synteza i proponowane zastosowania zostały opisane w licznych publikacjach naukowych, jednak te publikacje dotyczyły wyłącznie skali laboratoryjnej. Z punktu widzenia zastosowania znacznie ważniejsze są informacje z badań rynkowych i patentowych. W poprzednich rozdziałach omówiono publikacje i tylko te dokumenty patentowe, które dotyczyły syntezy poliamfolitów. W celu analizy stanu wiedzy dotyczącej poliamfolitów opisanych w dokumentach patentowych, przeszukano patenty dostępne w Chemical Abstracts i Espacenet.

W Chemical Abstracts znaleziono 158 abstraktów, które dotyczą poliamfolitów opisanych w dokumentach patentowych. W tych abstraktach opisano również rozmaite zastosowania poliamfolitów, na przykład: jako flokulanty w procesach separacji układów wielofazowych oraz w przemyśle spożywczym (produkcja napojów bezalkoholowych i piwa; przemysł cukrowy) (Contois Jr., 1958), jako środki odbarwiające w przemyśle papierniczym (Hossain and Pataki, 1965), jako impregnaty do materiałów skórzanych (Alps and Prentiss, 1971), w technologiach oczyszczania ścieków (Fields and Johnson, 1968), jako środki kondycjonujące glebę (Ergozhin et al., 1985), smary wiertnicze (Costello et al., 1983), dodatki do paliw (Peiffer and Lundberg, 1986), a także jako sorbenty do wiązania kationów metali. Do dalszych studiów wybrano tylko te dokumenty patentowe, które dotyczyły poliamfolitów i kationów metali. Okazało się, że ze 158 abstraktów tylko 6 abstraktów dotyczyło poliamfolitów i kationów metali.

W Espacenet znaleziono natomiast 113 patentów dotyczących poliamfolitów. Pośród tych dokumentów jedynie 55 było zgłoszonych przez firmy natomiast pozostałe to patenty uniwersyteckie (28) lub patenty zgłoszone przez osoby fizyczne lub instytuty badawcze (30). Jednak w Espacenet nie znaleziono ani jednego dokumentu patentowego, który dotyczył poliamfolitów i kationów metali. Dlatego przeglądnięto wszystkie 113 dokumentów patentowych z Espacenet i wybrano tylko te, w których znaleziono również zastosowania dotyczące kationów metali. Wybrane dokumenty patentowe z Chemical Abstracts i Espacenet są omówione łącznie w kolejności chronologicznej.

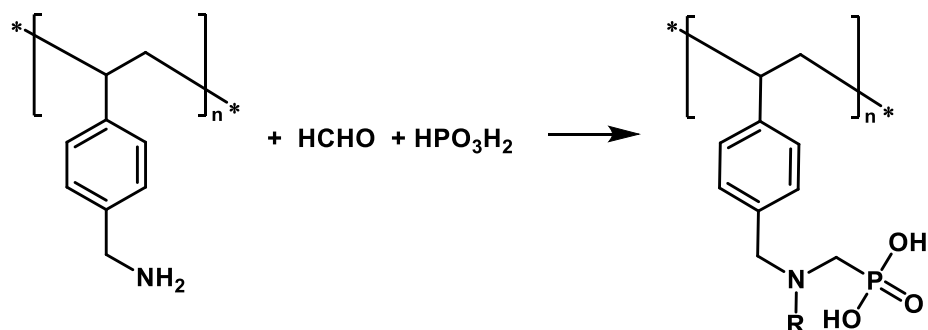
W 1963 roku Summers (Summers, 1963) opisał syntezę poliamfolitów zawierających podstawniki aminowe i karboksylowe, które otrzymano w reakcji przegrupowania Hofmanna polimerów akrylowych zawierających grupę karboksylową i amidową (Schemat 40.).



Schemat 40. Synteza poliamfolitu według Summers (1963).

Autorzy opisali możliwość zastosowania tych poliamfolitów jako stabilizatorów emulsji, w tym farb lateksowych.

W 1970 roku Smirnov i wsp. (Smirnov et al., 1970) opisali poliamfolity fosfonowe otrzymane w reakcji fosfonylowania polimerów styrenu z diwinylobenzenem zawierających podstawniki metyloaminowe (Schemat 41.).



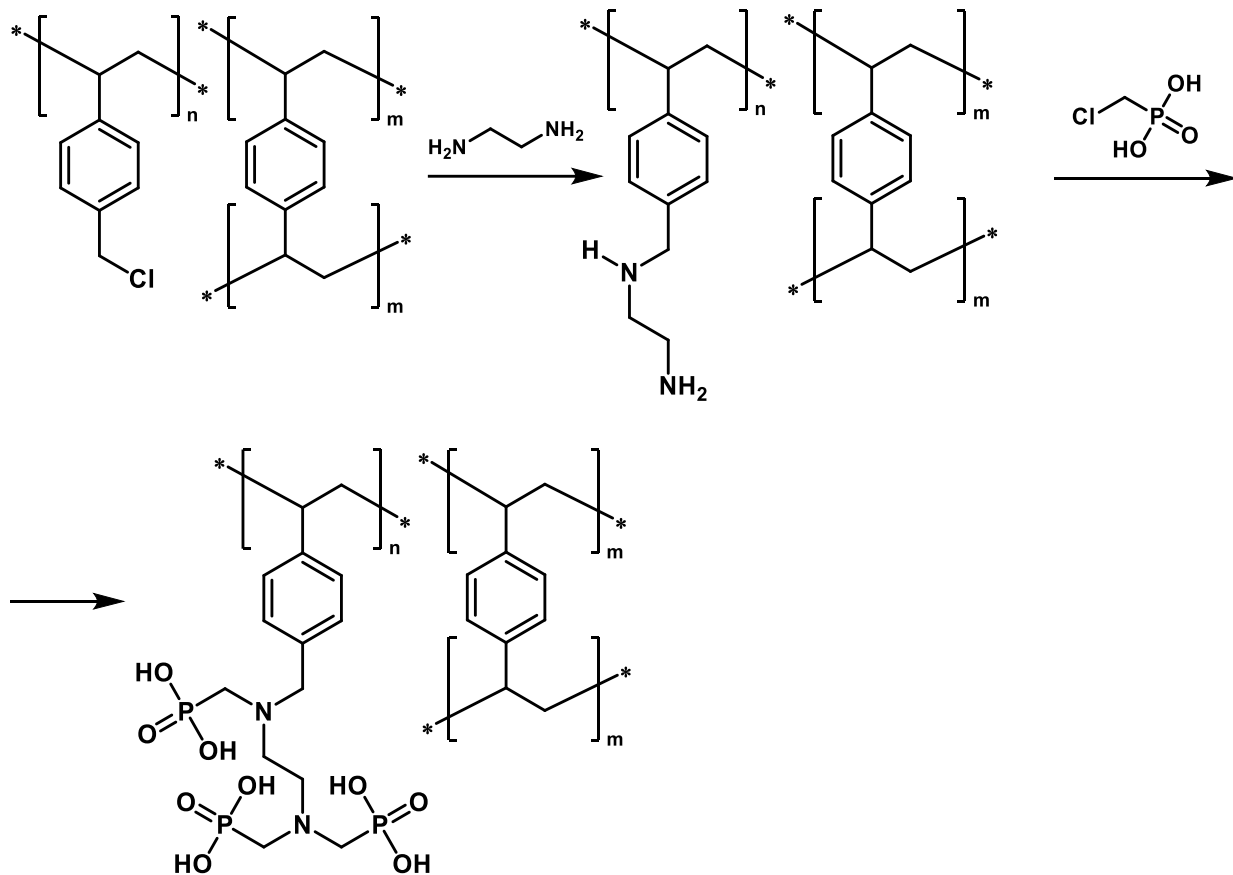
R= H; CH₂PO₃H₂.

Schemat 41. Aminometylowanie kwasu fosfonowego aminowanym polistyrenem według Smirnov i wsp. (1970).

Te poliamfolity zostały opisane jako wymiennicze jonowe.

W 1971 roku Rataichak i wsp. (Rataichak et al., 1971) opisali syntezę poliamfolitów z pochodnych polistyrenu i estrów aminokwasów (szczególnie estrów kwasów aminoalkilofosfonowych). Te poliamfolity są przeznaczone do wiązania kationów metali „ciężkich”. W 1978 roku Sakharowa i wsp. (Sakharova et al., 1978) opisali sposób syntezy poliamfolitu zawierającego podstawniki aminowe i karboksylowe w reakcji kopolimeru akrylonitrylu i diwinylobenzenu z hydrazyną w roztworze NaOH. Poliamfolit przeznaczony jest według autorów do wiązania kationów niklu. W 1983 roku Kovaleva i wsp. (Kovaleva et al., 1983) opisali w patencie podobne rozwiązanie. Te poliamfolity wiązały nikiel w ilości 158 mg Ni/g. W 1978 roku Ashubaeva i Manaev (Ashubaeva and Manaev, 1978) opisali syntezę poliamfolitu z kwasu pektynowego, formaldehydu i melaminy. Autorzy opisali, że ten poliamfolit wiąże kationy wapnia z roztworów wodnych w ilości 120 mg Ca/g. W 1981 roku Selemenev i wsp. (Selemenev et al., 1988) opisali sposób syntezy poliamfolitów zawierających podstawniki aminowe i karboksylowe. Autorzy opisali, że te poliamfolity otrzymali w reakcji handlowego aminometylowanego polistyrenu i melanoidyn. Te poliamfolity przeznaczone są do stosowania jako sorbenty kationów metali w hydrometalurgii i chemii analitycznej. Pojemność jonowa tych poliamfolitów wynosi odpowiednio 206, 204, 180, 341, 255 mg/g dla miedzi, chromu, niklu, cynku i kobaltu. Blyum i wsp. (Blyum et al., 1982) w 1982 roku opisali poliamfolity zawierające fragmenty strukturalne >N-CH₂-P(O)(OH)-CH₂-N<. Poliamfolity te są przeznaczone do wiązania śladowych ilości kationów metali (zanieczyszczeń) z mieszanin soli metali ziem rzadkich. W dokumencie patentowym nie opisano syntezy tych związków.

Makarova i wsp. (Makarova et al., 1983) opisali syntezę poliamfolitu w dwustopniowej reakcji. W pierwszym etapie w reakcji chlorometylowanego kopolimeru styrenu i diwinylobenzenu z etylenodiaminą otrzymano kopolimer funkcjonalizowany etylenfodiaminą, który w następnym etapie fosfonometylowano kwasem chlorometylofosfonowym (Schemat 42.).

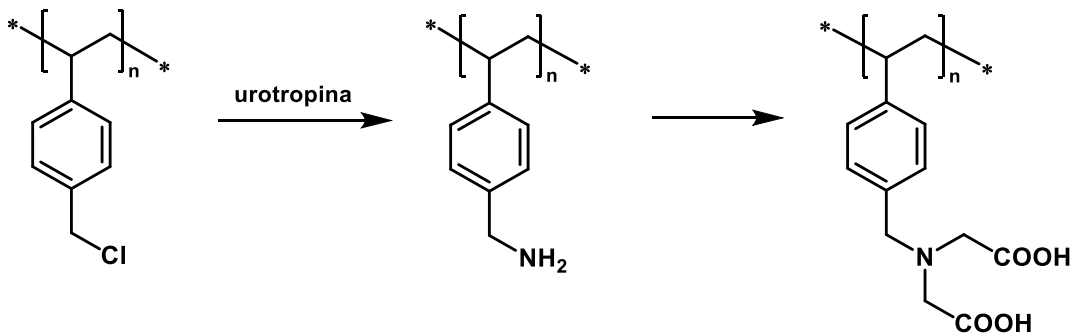


Schemat 42. Synteza poliamfolitu aminometylofosfonowego według Makarova i wsp. (1983).

Te poliamfolity są przeznaczone do stosowania jako sorbenty kationów metali przejściowych.

W innym patencie Makarova i wsp. (Makarova et al., 1983) opisali sposób oddzielenia śladowych ilości kationów niklu z roztworów soli kobaltu na poliamfolitach zawierających podstawniki metylofosfonowe i aminowe. W dokumencie patentowym nie opisano struktury, nazwy ani metody syntezy tych poliamfolitów.

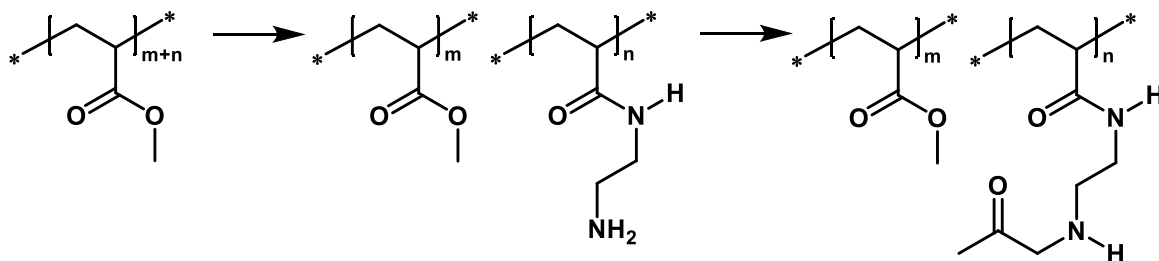
Utkin i wsp. (Utkin et al., 1983) opisali sposób otrzymywania poliamfolitów otrzymanych w reakcji aminometylowanego polistyrenu z kwasem chlorooctowym (Schemat 43.).



Schemat 43. Synteza poliamfolitu według Utkin i wsp. (1983).

Autorzy opisali, że te polimfolity wiążą kationy miedzi w środowisku kwaśnym (pH 4.0) w ilości 120 mg Cu/g.

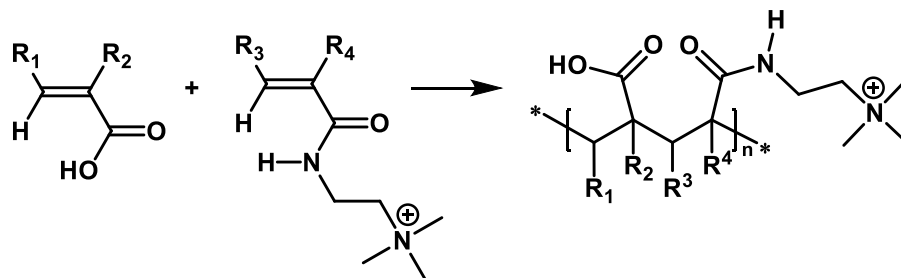
W 1984 roku Krakhmalets i wsp. (Krakhmalets et al., 1984) opisali syntezę poliamfolitu z poli(akrylanu metylu) i etylenodiaminy (Schemat 44.).



Schemat 44. Synteza poliamfolitu według Krakhmalets i wsp. (1984).

Opisany poliamfolit wiąże kationy miedzi (161 mg/g) z roztworów wodnych o odczynie kwaśnym (pH 4.5).

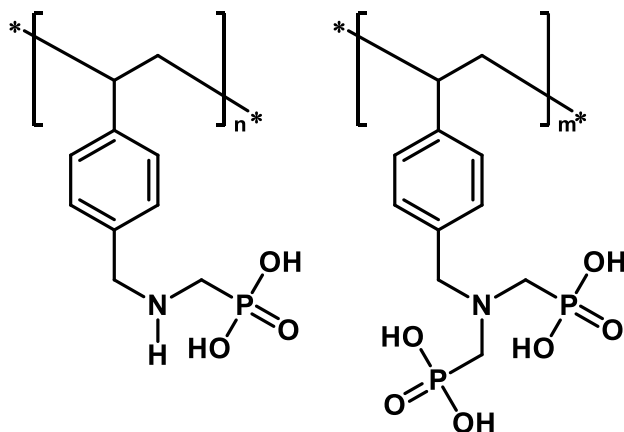
W 1984 roku Costello i Matz (Costello and Matz, 1984) opisali zastosowanie poliamfolitów z podstawnikami karboksylowymi i aminowymi (Schemat 45.) jako inhibitorów odkładania kamienia kotłowego i korozji. Te poliamfolity otrzymano w reakcji polimeryzacji monomerów anionowych i kationowych.



Schemat 45. Synteza poliamfolitu według Costello i Matz. (1984).

W patencie opisano, że w literaturze i stanie techniki nie znaleziono informacji wskazujących by to zastosowanie poliamfolitów było znane wcześniej. Opisano też poliamfolity z podstawnikami karboksylowymi, pirydynowymi oraz fragmentami strukturalnymi zawierającymi atomy siarki. Podobne rozwiązanie zostało również opisane w patencie irlandzkim IE53923B1 (N/A, 1989), a następnie w czterech innych dokumentach patentowych z tą różnicą, że Huang i wsp (Huang et al., 2023, 2022, 2021) oraz Li i wsp. (Li et al., 2022) opisali zastosowanie tych poliamfolitów w miękkiej robotyce (ang. *soft robotics*).

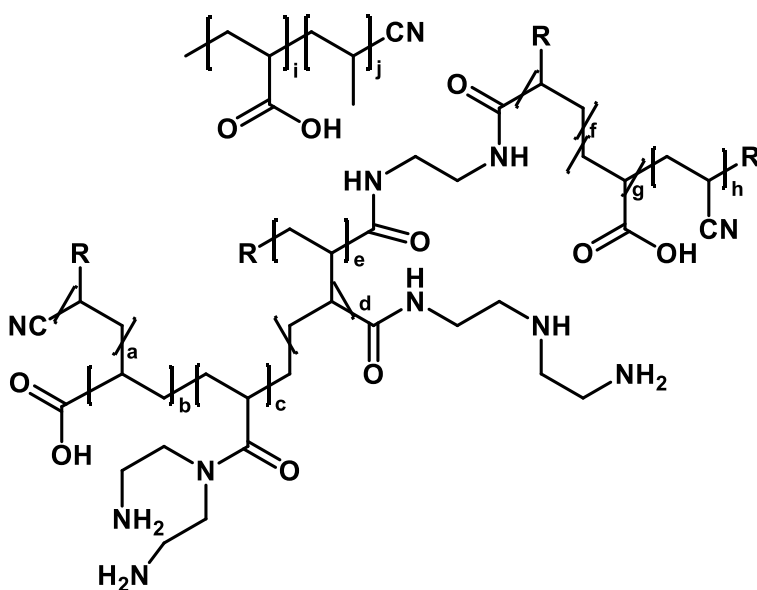
Gapeev i wsp. (Gapeev et al., 2012) w 2012 roku opisali wiązanie kationów niklu i miedzi ze ścieków galwanicznych przez komercyjny poliamfolit aminofosfonowy (Purolite S950) (Schemat 46.).



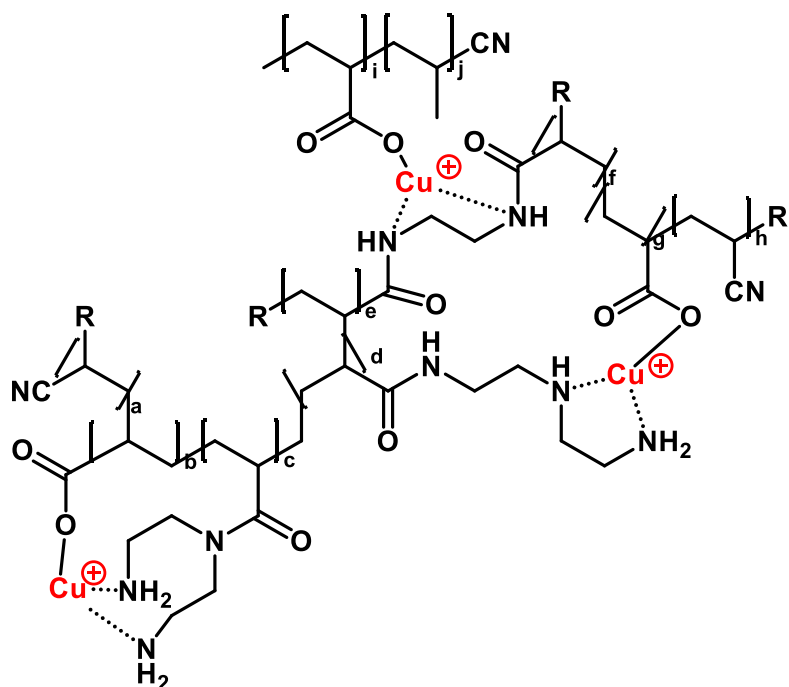
Schemat 46. Struktura komercyjnego poliamfolitu aminofosfonowego PuroLite S950.

Autorzy opisali zastosowanie tego poliamfolitu w procesie umożliwiającym separację kationów miedzi i niklu.

Vasil'yeva i wsp. (Vasil'yeva et al., 2019) opisali syntezę sorbentu poliamfolitowego z włókien poliakrylonitrylowych w sekwencji reakcji polegających na aminolizie tych włókien, a następnie częściowej hydrolizie podstawników CN do COOH. Według autorów te poliamfolity mają następującą strukturę (Schemat 47ab.).



Schemat 47a. Struktura poliamfolitu z włókien poliakrylonitrylowych według Vasil'yeva i wsp. (2019).



Schemat 47b. Wiązanie miedzi przez poliamfolit według Vasil'eva i wsp. (2019).

Opisane poliamfolity są przeznaczone do wiązania jonów metali „ciężkich”.

Podsumowując, badanie stanu techniki wykazało, że zastosowanie poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego jako sorbentów kationów metali nie jest opisane w literaturze patentowej. Ponadto w żadnych z patentów dostępnych w Chemical Abstracts i Espacenet nie opisano też innych zastosowań tych poliamfolitów. Z badań wynika, że są znane poliamfolity aminometylofosfonowe przeznaczone jako sorbenty kationów metali, które wiązały te jony z dużą wydajnością. Jednakże większość z tych poliamfolitów otrzymuje się w wyniku wieloetapowych procesów, na przykład funkcjonalizacji komercyjnych produktów takich jak kopolimery styrenu i diwinylobenzenu lub ich pochodnych. Natomiast opisane w dokumentach patentowych syntezy poliamfolitów są opisane w skali gramowej. Z dokumentów patentowych wynika, że te poliamfolity nie są przeznaczone do stosowania w skali przemysłowej, a raczej do badań laboratoryjnych na przykład w chemii analitycznej. Ta sytuacja jest prawdopodobnie wynikiem wysokich kosztów produkcji tych związków.

3.6. PRZEGLĄD RYNKU POLIAMFOLITÓW

W Internecie nie znaleziono informacji dotyczących rynku poliamfolitów. Również w bazie danych EMIS Intelligence (EMIS Intelligence, 2023) obejmującej rynki europejskie nie ma informacji dotyczących poliamfolitów. Dlatego przeszukano w Internecie informacje dotyczące rynku produktów pokrewnych zwłaszcza scavengerów⁷ jonów metali (ang. *metal scavenger*) i wymiennicy jonowych. Rynek scavengerów jonów metali według raportu QY Research Inc. (QY Research, 2023b) był wart około 18.5 mln USD w 2022 roku. Analitycy rynku przewidują wzrost tej wartości do 25 mln USD w roku 2029. Głównymi producentami scavengerów metali są SiliCycle, Johnson Matthey, Sigma-Aldrich (Merck), BASF Catalysts, Thermo Scientific, Phosphonics, Biotage, Fujisilysia Chemical, DPS Inc. Odbiorcami tych produktów są: firmy farmaceutyczne, firmy zajmujące się oczyszczaniem wody i ścieków, przemysł chemiczny, przemysł wydobywczy, i inne. W tabeli 1 zebrano informacje na temat firm posiadających w swojej ofercie poliamfolitowe scavengery metali.

Tabela 1. Producenci scavengerów metali.

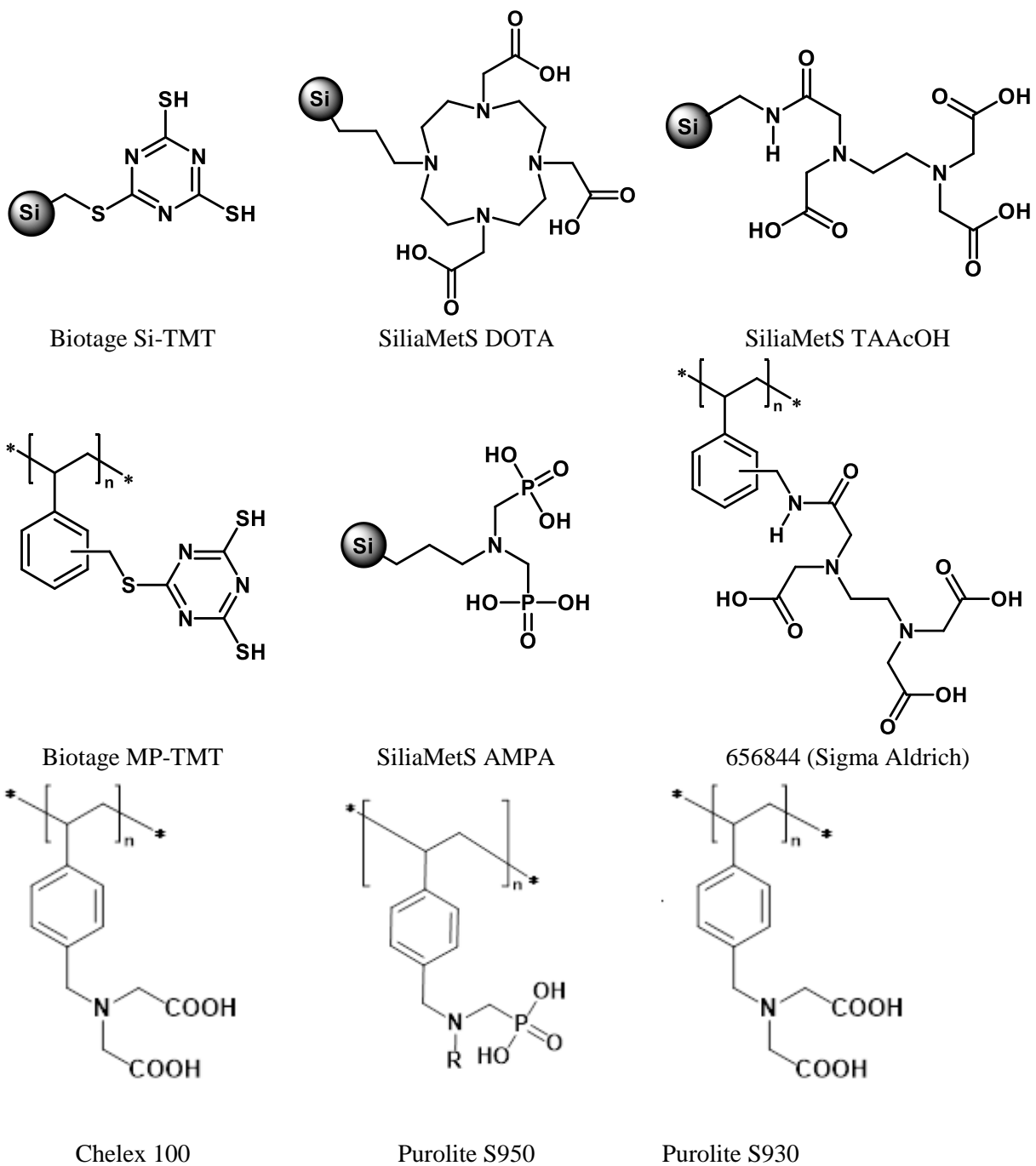
Firma	Profil	Poliamfolity w ofercie
SiliCycle	Scavengery siloksanowe z szeroką bazą produktów z różnymi podstawnikami	SiliaMetS AMPA (aminofosfonowa), SiliaMetS DMT (merkaptotriazynowa), SiliaMetS DOTA (aminokarboksylowa), SiliaMetS TAAcOH (aminokarboksylowa), SiliaMetS TAAcONa (aminokarboksylowa)
Johnson Matthey	Scavengery siloksanowe z różnymi podstawnikami.	Brak danych
Sigma-Aldrich (Merck)	Scavengery i wymiennicze jonowe, siloksanowe i polistyrenowe.	656844 (aminokarboksylowa), 900680 (merkaptotriazynowa), Chelex 100 (aminokarboksylowa)
BASF Catalysts	W ofercie scavengery na bazie węgla aktywnego.	Brak danych
Phosphonics	Scavengery siloksanowe z szeroką bazą produktów z różnymi podstawnikami	Phos-09 (aminofosfonowy), Phos-08 (aminomocznikowy)
Biotage	Scavengery siloksanowe i polistyrenowe.	Biotage Si-TMT – palladium scavenger (merkaptotriazynowa), Biotage MP-TMT – scavenger/reagent (merkaptotriazynowa)

Jednak zgodnie z raportem C. Barnes & Co. (Barnes Reports - Global Research, 2023) rynek wymiennicy jonowych jest znacznie większy i jego wartość w 2022 roku przekroczyła 1,5 mld USD. Analitycy rynku prognozują dalszy wzrost jego wartości. Głównymi producentami wymiennicy jonowych są Dow, Lanxess, Purolite (Ecolab), Mitsubishi Chemical, ResinTech, Sumitomo Chemical, Evoqua, Thermax, Ionic Systems, Toronto Water Treatment Technologies, Sunresin New Materials, Zhejiang Zhengguang, Shanghai Kaiping Resin, Suqing Group, Zibo Dongda Chemical (QY Research, 2023a). Żywice jonowymienne są stosowane głównie w przemysłowym oczyszczaniu wody i ścieków; w separacji metali (na przykład w przemyśle materiałów jądrowych); farmacji, elektronice, przemyśle spożywczym, biomedycynie i innych sektorach.

Spśród wielu komercyjnie dostępnych scavengerów metali i wymiennicy jonowych dostępnych na rynku tylko nieliczne materiały mają poliamfolityczną strukturę. Najczęściej występującymi grupami

⁷ Ponieważ nie ma precyzyjnego tłumaczenia słowa scavenger w polskiej nomenklaturze chemicznej, w tej pracy stosuje się oryginalną pisownię tego słowa. Według Wikisłownika języka angielskiego (Wikisłownik, 2023) rzeczownik ten oznacza w chemii substancję/materiał stosowaną/y do usuwania zanieczyszczeń z roztworów. Ta definicja jest właściwie uproszczoną definicją IUPAC (“scavenger” 2014).

funkcyjnymi w tych materiałach są grupy iminodiocetowa ($N-(CH_2COOH)_2$) lub aminometylofosfonowa ($>NCH_2PO_3H_2$). Na schemacie 48. przedstawiono struktury handlowych scavengerów metali.



Schemat 48. Struktury handlowych poliamfolitów według producentów.

Zastosowanie komercyjnych poliamfolitów zawierających fragment kwasu iminodiocetowego zostało opisane w wielu publikacjach (Stala et al., 2021), głównie jako scavengery jonów metali. Na przykład Chelex 100 stosowany był w usuwaniu i odzyskiwaniu szerokiego spektrum jonów metali, w tym jonów metali ziem rzadkich. W tabeli 2. przedstawiono komercyjne materiały jonowymiennie posiadające w swojej budowie fragmenty kwasu iminodiocetowego opisane w publikacjach w latach 2000-2020.

Poliamfolyty aminometylofosfonowe są również dostępne na rynku. Te poliamfolyty są opisane w literaturze (Stala et al., 2021), również jako scavengery metali. W tabeli 3. przedstawiono komercyjne poliamfolyty zawierające w swojej strukturze fragmenty $>NCH_2PO_3H_2$ opisane w literaturze w latach 2000-2020.

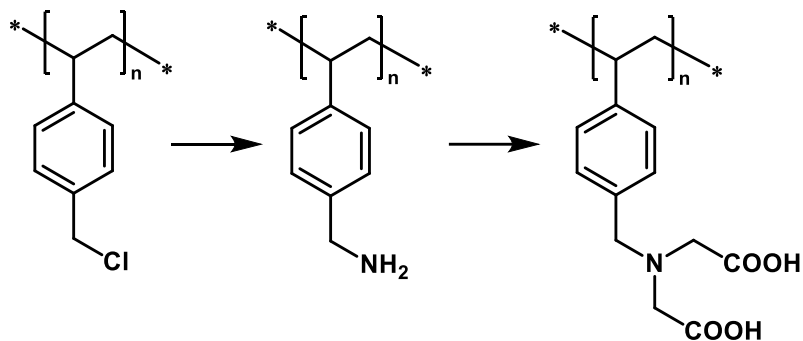
Tabela 2. Poliamfolyty handlowe zawierające fragmenty aminokarboksyłowe i ich pojemności jonowe.

Sorbent	Kation	Pojemność jonowa	Pojemność jonowa	Literatura
		[mmol g ⁻¹]	[mg g ⁻¹]	
Amberlite IRC 718	Ni ²⁺	2.3	135	(Noureddine et al., 2008)
	Zn ²⁺	2.22	145	
	Cu ²⁺	2.52	160	
	Fe ²⁺	5.37	300	
Amberlite IRC 718	Pt(VI)	1.03	201	(Hubicki et al., 2012)
Amberlite IRC 747	RRE	N/A	62	(Hérès et al., 2018)
Amberlite IRC 748	Cr ³⁺	0.45	23	(Cavaco et al., 2009)
	Zn ²⁺	1.32	90	(Jafarli & Abbasov, 2017)
	Pb ²⁺	1.33	275	
Chelex 100	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	N/A	N/A	(Alvarez et al., 2004)
	Cu ²⁺	2	127	(M. Pesavento & Alberti, 2000; Maria Pesavento et al., 2000, 2002, 2003)
	Al ³⁺	2	54	
	Cd ²⁺	0.74	83	(Garg et al., 2011)
	Ni ²⁺	0.85	50	
Diaion CR 11	Zn ²⁺	0.89	58	(Jafarli & Abbasov, 2017)
	Pb ²⁺	0.89	185	
	Cr ³⁺	0.48	25	(Cavaco et al., 2009)
Lewatit TP 207	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	N/A	N/A	(Alvarez et al., 2004)
	Mn ²⁺	2.57	141	(Coşkun et al., 2016)
	La(III)	0.86	115	(Esma et al., 2014)
Lewatit TP 208	Mg ²⁺	1.6	39	(Zhang et al., 2019)
	Ca ²⁺	1.65	66	
Purolite S930	Co ²⁺	0.35	21	(Kaušpèdiene et al., 2003)
	Fe ²⁺	4.26	238	(Popa et al., 2011)
	Co ²⁺	0.17	10	(Deepatana et al., 2006; Deepatana & Valix, 2008)
	Ni ²⁺	0.24	14	
Purolite S930 Plus	Cu ²⁺	1.53	97	(Bleotu et al., 2015)

Tabela 3. Poliamfolity handlowe zawierające fragmenty aminometylofosfonowe i ich pojemności jonowe.

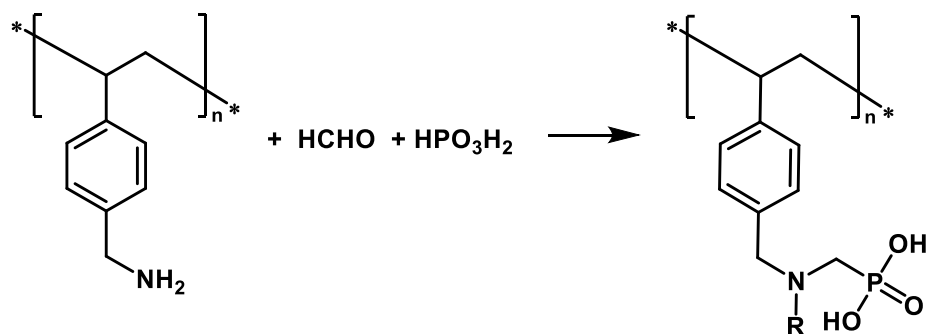
Sorbent	Kation	Pojemność jonowa	Pojemność jonowa	Literatura
		[mmol g ⁻¹]	[mg g ⁻¹]	
Amberlite IRC 747	Mg ²⁺	1.81	44	(Zhang et al., 2019)
	Ca ²⁺	1.72	69	
Lewatit TP 260	Mn ²⁺	2.33	128	(Coşkun et al., 2016)
	La(III)	0.76	106	(Esmā et al., 2014)
	RRE	N/A	64	(Hérès et al., 2018)
	Mg ²⁺	1.4	34	(Zhang et al., 2019)
	Ca ²⁺	1.47	59	
Purolite S940	U(VI)	0.04	9	(Petersková et al., 2012)
	Cu ²⁺	1.77	112	(Kiefer & Höll, 2001a)
	Ni ²⁺	1.82	107	
	Zn ²⁺	1.64	107	
	Cd ²⁺	1.46	164	
	Co ²⁺	1.65	97	
	Ca ²⁺	1.7	68	
Purolite S950	Co ²⁺	0.2	12	(Deepatana et al., 2006; Deepatana & Valix, 2008)
	Ni ²⁺	0.27	16	(Kiefer & Höll, 2001a, 2001b)
	Cu ²⁺	2.37	151	
	Ni ²⁺	2.24	131	
	Zn ²⁺	2.03	133	
	Cd ²⁺	2	225	
	Co ²⁺	2.16	127	
	Ca ²⁺	2.2	88	

W dokumentacji technicznej firm nie ma informacji dotyczących syntezy tych poliamfolitów, ale z ich struktur i danych literaturowych można przypuszczać, że poliamfolity zawierające fragmenty -N(CH₂COOH)₂ są syntezowane przez funkcjonalizację aminometylowanego polistyrenu kwasem chlorooctowym (Schemat 49.).



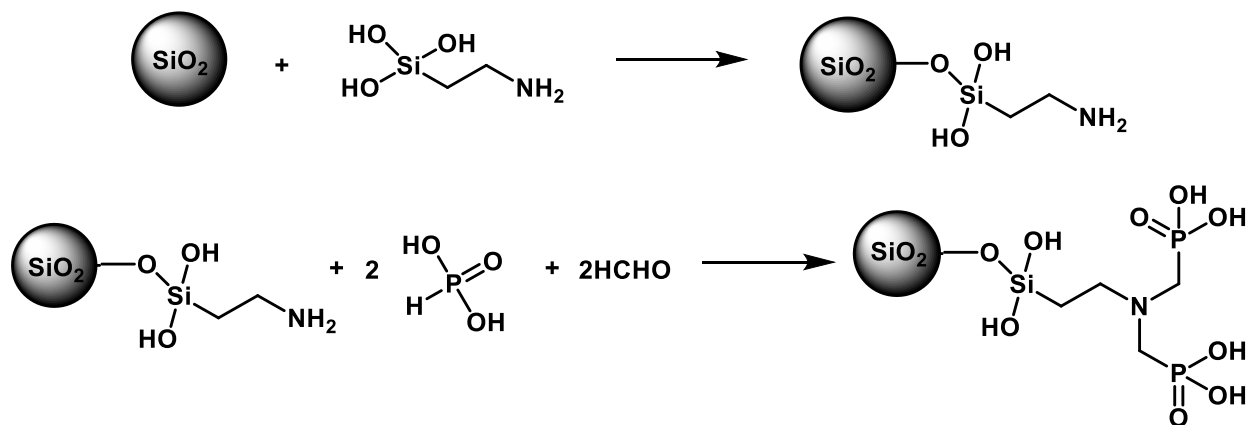
Schemat 49. Synteza poliamfolitów aminokarboksylowych z aminometylowanego polistyrenu.

Natomiast poliamfolity zawierające fragment strukturalny >NCH₂PO₃H₂ są najprawdopodobniej otrzymywane w reakcji aminometylowania kwasu fosfonowego formaldehydem i polistyrenem zawierającym grupy metyloaminowe (Schemat 50.).



Schemat 50. Synteza poliamfolitów aminofosfonowych. R= H, CH₂PO(OH)₂

Poliamfolyty siloksanowe zawierające fragmenty >NCH₂PO₃H₂ lub >NCH₂COOH są otrzymywane w reakcji funkcjonalizowania krzemionki odpowiednimi pochodnymi 3-aminopropylotrihydroksysilanu na przykład:



Schemat 51. Synteza poliamfolitów siloksanowych.

Podsumowując, rynek poliamfolitów jest niewielki i są one stosowane głównie jako reagenty analityczne lub do usuwania jonów metali w niewielkiej skali. Prawdopodobnie przyczyną tego jest wysoki koszt syntezy tych związków. Na rynku nie ma poliamfolitów aminometylofosfinowych zawierających fragmenty strukturalne >NCH₂P(O)(OH)CH₂N<.

3.7. PODSUMOWANIE STANU WIEDZY

Z badań literaturowych wynika, że poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i polialkilenopoliamin nie są stosowane do wiązania kationów metali. W Chemical Abstracts znaleziono niewiele dokumentów dotyczących poliamfolitów aminofosfinowych, z których większość (12 z 14) to patenty, które dotyczyły tylko syntezy tych poliamfolitów w reakcji kwasu fosfinowego z formaldehydem różnymi związkami z podstawnikiem aminowym.

Natomiast zastosowanie innych poliamfolitów (zwłaszcza zawierających podstawniki $>NCH_2COOH$, $>NCH_2PO_3H_2$) do wiązania kationów metali było znane od lat 60-tych XX wieku. Następnie liczba prac dotyczących tych zastosowań zmalała. Powodem tego były prawdopodobnie złożone procedury syntezy tych poliamfolitów i brak konieczności zastąpienia już dostępnych na rynku scavengerów kationów.

Badanie stanu techniki przy użyciu Chemical Abstracts i Espacenet potwierdziło, że zastosowanie poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego jako sorbentów kationów metali nie jest opisane w literaturze patentowej. Ponadto z dostępnych rekordów w bazach patentowych wynika, że niektóre poliamfolity aminometylofosfonowe są przeznaczone do wiązania kationów metali, jednakże ich synteza jest złożona i kosztowna. Skala syntez tych i innych poliamfolitów opisanych w patentach wskazuje, że są to związki przeznaczone raczej do badań laboratoryjnych, a nie do zastosowań przemysłowych. Do podobnych wniosków prowadziło badanie rynku poliamfolitów i scavengerów metali.

Natomiast poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i polialkilenopoliamin, są bardzo łatwe do syntezy, nie wymagają złożonych procesów i operacji jednostkowych, a substraty do ich wytwarzania produkowane są na skalę przemysłową. Fragmenty strukturalne tych poliamfolitów są podobne do fragmentów strukturalnych $>NCH_2PO_3H_2$, które są obecne w skutecznych scavengerach kationów metali. Biorąc pod uwagę powyższe informacje, uznano za zasadne podjęcie tematu, który wykazałby, że poliamfolity pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego można otrzymać w prostych syntezach w skali laboratoryjnej i zastosować je do wiązania wybranych kationów metali.

CZEŚĆ BADAWCZA

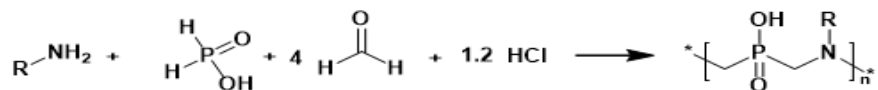
4. WYNIKI I DYSKUSJA WYNIKÓW

4.1. SYNTEZY POLIAMFOLITÓW POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH

Przeprowadzono szereg syntez w celu uzyskania poliamfolitów w formie stałej, możliwych do zastosowania jako sorbenty kationów metali. Jako substraty wybrano tanie i łatwo dostępne surowce na przykład 1,6-diaminoheksan produkowany na dużą skalę dla przemysłu włókienniczego i polimerów, bis(heksametyleno)triaminę, która jest produktem ubocznym produkcji 1,6-diaminoheksanu i inne. Dodatkowo zastosowano funkcjonalizowane aminy w celu sprawdzenia, czy wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych do struktury poliamfolitów poprawi ich właściwości. W wyniku tych syntez otrzymano 19 poliamfolitów.

4.1.1. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego

Synteza żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego została wykonana w reakcji poliamin, w której na mol kwasu fosfinowego stosuje się 2 mole grup >NH zawartych w poliaminie i co najmniej 2 mole formaldehydu, wobec katalitycznej ilości kwasu chlorowodorowego, w temperaturze około 374 K przez 2 godziny. Proces ten można zilustrować na przykładzie aminy pierwszorzędowej (Schemat 52.).



Schemat 52. Aminometylowanie kwasu fosfinowego aminą pierwszorzędową.

Stosując 1,6-diaminoheksan, bis(heksametyleno)triaminę i bis(3-aminopropyl)aminę, otrzymano w ten sposób poliamfolity aminometylofosfinowe w postaci nierozpuszczalnych żeli. Na widmach ^{31}P i ^1H NMR roztworów pobranych z żeli, stosunek sygnału do szumu wynosi od 5-10. To znaczy, że w roztworze pozostały tylko śladowe ilości związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego poliamfolitu. Przy dużym powiększeniu na widmach widać sygnały od śladowych ilości kwasu fosforowego, kwasu fosfonowego i niewielkie ilości oligomerycznych związków polimerycznych z fragmentami fosfinowymi.

Po odmyciu kwasu chlorowodorowego i nadmiarowego formaldehydu, a następnie wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe w postaci proszku o nieregularnym uziarnieniu, o barwie od jasnożółtej do ciemnobrunatnej. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 4, a struktury przedstawiono w załączniku 1.

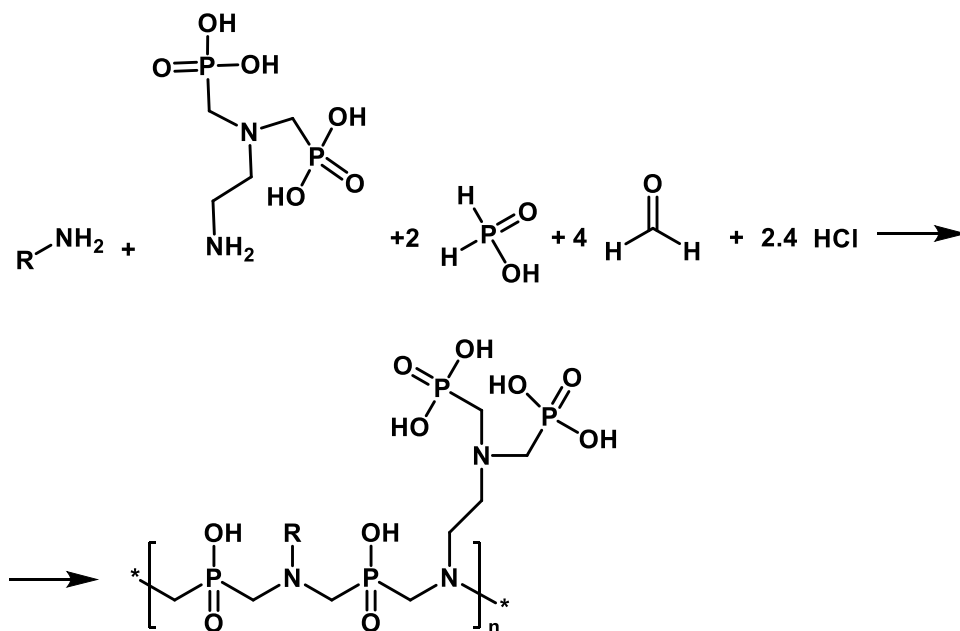
Tabela 4. Podsumowanie informacji o otrzymanych poliamfolitach aminometylofosfinowych z poliamin, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Kod produktu	Amina*	Liczność -N< [mol/kg]	Liczność >P(O)OH [mol/kg]	Masa molowa [g/mol]	Stopień przereagowania $\text{H}_2\text{PO}_2\text{H}$	Postać
[950]	BHMTA	5,6	6,7	894,9	1,00	proszek
[002]	1,6DAH	6,7	6,7	296,2	0,98	proszek
[008]	BAPA	8,4	7,0	712,5	0,77	proszek

*BHMTA – bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH – 1,6-diaminoheksan, BAPA – bis(3-aminopropyl)amina.

4.1.2. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych pochodnymi kwasu aminometylofosfonowego

Synteza żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, częściowo N-metylofosfonowanych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego została wykonana w reakcji poliamin, w której na mol kwasu fosfinowego stosuje się 2 mole grup >NH zawartych w poliaminie i poliaminie z fragmentami kwasu aminometylofosfonowego i co najmniej 2 mole formaldehydu, wobec katalitycznej ilości kwasu chlorowodorowego, w temperaturze około 374 K przez 2 godziny. Proces ten można zilustrować na przykładzie aminy pierwszorzędowej i N,N-bis(fosfonometylowanej) etylenodiaminy (Schemat 53.).



Schemat 53. Aminometylowanie kwasu fosfinowego aminą pierwszorzędową i N,N-bis(fosfonometylowaną) etylenodiaminą.

Stosując 1,6-diaminoheksan, bis(heksametyleno)triaminę, bis(3-aminopropyl)aminę i ich częściowo N-metylofosfonowane pochodne otrzymano w ten sposób poliamfolity, aminometylofosfinowe zawierające fragmenty aminometylofosfonowe, w postaci nierozpuszczalnych żeli. Na widmach ³¹P i ¹H NMR roztworów pobranych z żeli, stosunek sygnału do szumu wynosi od 5-10. To znaczy, że w roztworze pozostały tylko śladowe ilości związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego poliamfolitów. Przy dużym powiększeniu na widmach widać sygnały od śladowych ilości kwasu fosforowego, kwasu fosfonowego, niewielkie ilości oligomerycznych związków polimerycznych z fragmentami fosfinowymi oraz oligomerycznych związków polimerycznych z fragmentami fosfonowymi.

W przypadku preparatów [003] i [015] po odmyciu kwasu chlorowodorowego i nadmiarowego formaldehydu, a następnie wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe zawierające fragmenty aminometylofosfonowe w postaci proszku o nieregularnym uziarnieniu, o barwie od jasnożółtej do ciemnobrunatnej. Natomiast preparaty [006] i [006] odparowano na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia pozostałości chlorowodoru i nadmiarowego formaldehydu. Po wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe zawierające fragmenty aminometylofosfonowe w postaci miodowatych olejów o barwie od jasnożółtej po ciemnopomarańczową. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5, a struktury przedstawiono w załączniku 1.

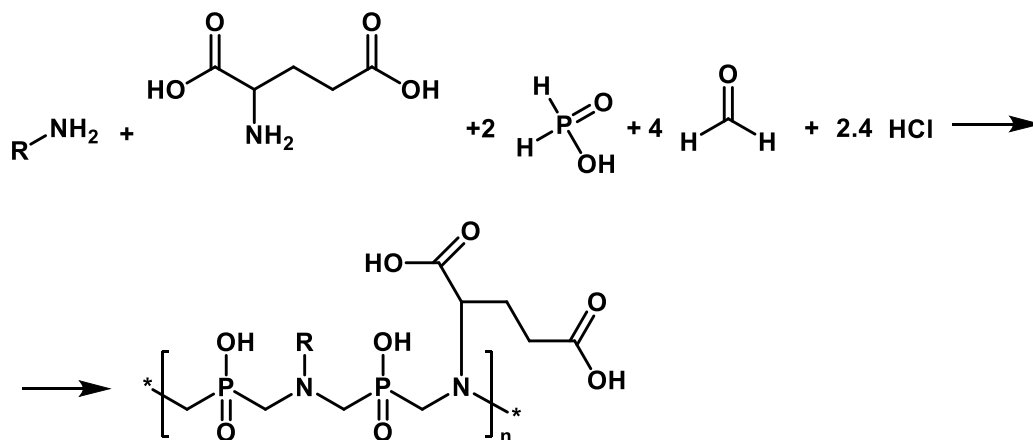
Tabela 5. Podsumowanie informacji o otrzymanych poliamfolitach aminometylofosfinowych z poliamin, częściowo N-metylofosfonowanych poliamin, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Kod produktu	Amina*	Liczność -N< [mol/kg]	Liczność >P(O)OH [mol/kg]	Liczność -P(O)(OH) ₂ [mol/kg]	Masa molowa [g/mol]	Stopień przereagowania H ₂ PO ₂ H	Postać
[006]	1,6DAH	4,9	3,7	2,5	812,6	1,0	olej
[003]	BHMTA	6,1	4,0	2,0	978,8	1,0	proszek
[005]	BHMTA	5,6	2,8	3,7	1076,8	1,0	olej
[015]	BAPA	3,8	2,6	1,3	1561,8	1,0	proszek

*/ BHMTA – bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH – 1,6-diaminoheksan, BAPA – bis(3-aminopropyl)amina.

4.1.3. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami aminokarboksyłowymi

Synteza żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, kwasów aminokarboksylowych i kwasu dimetylofosfinowego została wykonana w reakcji poliamin, w której na mol kwasu fosfinowego stosuje się 2 mole grup >NH zawartych w poliaminie i kwasach aminokarboksylowych, i co najmniej 2 mole formaldehydu, wobec katalitycznej ilości kwasu chlorowodorowego, w temperaturze około 374 K przez 2 godziny. Proces ten można zilustrować na przykładzie aminy pierwszorzędowej i kwasu glutaminowego (Schemat 54.).



Schemat 54. Aminometylowanie kwasu fosfinowego aminą pierwszorzędową i kwasem glutaminowym.

Stosując 1,6-diaminoheksan, bis(heksametyleno)triaminę, bis(3-aminopropyl)aminę i kwas glutaminowy lub lizynę otrzymano w ten sposób poliamfolity, aminometylofosfinowe zawierające fragmenty strukturalne kwasów aminokarboksylowych, w postaci nierozpuszczalnych żeli. Na widmach ³¹P i ¹H NMR roztworów pobranych z żeli, widać sygnały od śladowych ilości związków fosforu. To znaczy, że w roztworze pozostały tylko śladowe ilości związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego poliamfolitów. Przy dużym powiększeniu na widmach widać sygnały od kwasu fosforowego, kwasu fosfonowego, niewielkie ilości oligomerycznych związków polimerycznych z fragmentami fosfinowymi.

Po odmyciu kwasu chlorowodorowego i nadmiarowego formaldehydu, a następnie wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe zawierające fragmenty kwasów aminokarboksylowych w postaci proszku o nieregularnym uziarnieniu, o barwie od jasnożółtej do ciemnopomarańczowej. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 6, a struktury przedstawiono w załączniku 1.

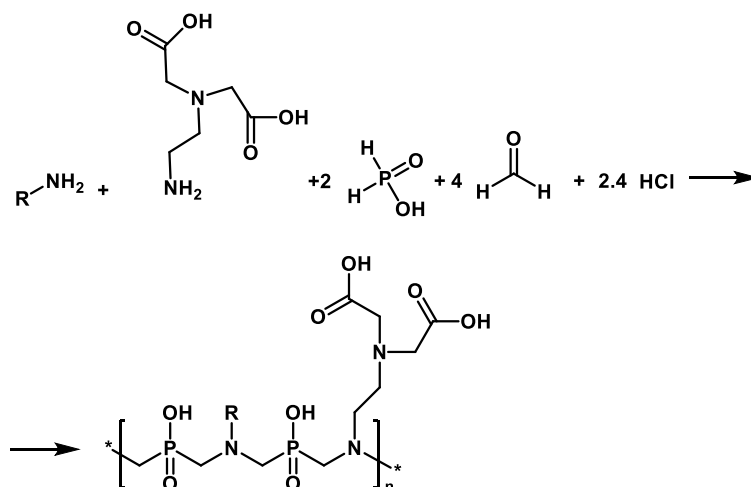
Tabela 6. Podsumowanie informacji o otrzymanych poliamfolitach aminometylofosfinowych z poliamin, kwasów aminokarboksylowych, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Kod produktu	Amina+ aminokwas*	Liczność -N< [mol/kg]	Liczność >P(O)OH [mol/kg]	Liczność -COOH [mol/kg]	Masa molowa [g/mol]	Stopień przereagowania H ₂ PO ₂ H	Postać
[017]	1,6DAH, Lys	6,4	6,4	1,6	622,5	1,0	proszek
[016]	BHMTA, Lys	6,4	5,7	1,3	1561,4	1,0	proszek
[018]	BAPA, Lys	7,1	6,4	1,4	1407,0	1,0	proszek
[019]	BHMTA, Lys	6,3	5,8	1,8	2227,8	1,0	proszek
[020]	1,6-DAH, Lys	6,1	6,1	2,0	976,8	1,0	proszek
[021]	BAPA, Lys	7,5	6,9	2,1	1875,5	1,0	proszek
[022]	BHMTA, Glu	6,2	5,3	1,8	1148,0	1,0	proszek
[028]	1,6-DAH, Glu	6,0	6,0	2,4	844,7	1,0	proszek
[029]	BAPA, Glu	7,7	6,7	1,0	1038,7	1,0	proszek
[013]	1,6-DAH, Lys	6,4	7,2	0,9	1102,7	1,0	proszek
[014]	BAPA, Lys	7,7	6,7	1,0	1038,7	1,0	proszek

*/ BHMTA – bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH – 1,6-diaminoheksan, BAPA – bis(3-aminopropyl)amina, Lys – lizyna, Glu – kwas glutaminowy.

4.1.4. Syntezy żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami poliaminopolikarboksyłowymi

Synteza żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, kwasów poliaminopolikarboksylowych i kwasu dimetylofosfinowego została wykonana w reakcji poliamin, w której na mol kwasu fosfinowego stosuje się 2 mole grup >NH zawartych w poliaminie i kwasach poliaminopolikarboksylowych i co najmniej 2 mole formaldehydu, wobec katalitycznej ilości kwasu chlorowodorowego, w temperaturze około 374 K przez 2 godziny. Proces ten można zilustrować na przykładzie aminy pierwszorzędowej i częściowo N-karboksymetylowanej etylenodiaminy (Schemat 55.).



Schemat 55. Aminometylowanie kwasu fosfinowego aminą pierwszorzędową i biskarboksymetylowaną etylenodiaminą.

Stosując 1,6-diaminoheksan, bis(heksametyleno)triaminę, bis(3-aminopropyl)aminę i ich częściowo N-karboksymetylowane pochodne otrzymano w ten sposób poliamfolity, aminometylofosfinowe zawierające

fragmenty strukturalne kwasów poliaminopolikarboksylowych, w postaci nierozpuszczalnych żeli lub rozpuszczalnych olejów. Na widmach ^{31}P i ^1H NMR roztworów pobranych z żeli, widać sygnały od śladowych ilości związków fosforu. To znaczy, że w roztworze pozostały tylko śladowe ilości związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego poliamfolitów. Przy dużym powiększeniu na widmach widać sygnały od kwasu fosforowego, kwasu fosfonowego, niewielkie ilości oligomerycznych związków polimerycznych z fragmentami fosfinowymi.

W przypadku preparatów [033] i [036] po odparowaniu kwasu chlorowodorowego i nadmiarowego formaldehydu, a następnie wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe zawierające fragmenty kwasów poliaminopolikarboksylowych w postaci olejów o barwie od żółtej do pomarańczowej. Natomiast w przypadku preparatów [026], [032] i [027] po odmyciu kwasu chlorowodorowego i nadmiarowego formaldehydu, a następnie wysuszeniu otrzymuje się poliamfolity aminometylofosfinowe zawierające fragmenty kwasów poliaminopolikarboksylowych w postaci proszku o nieregularnym uziarnieniu, o barwie od jasnożółtej do pomarańczowej. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 7, a struktury przedstawiono w załączniku 1.

Tabela 7. Podsumowanie informacji o otrzymanych poliamfolitach aminometylofosfinowych z poliamin, kwasów poliaminopolikarboksylowych, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Kod produktu	Amina*	Liczność -N< [mol/kg]	Liczność >P(O)OH [mol/kg]	Liczność -COOH [mol/kg]	Masa molowa [g/mol]	Stopień przereagowania $\text{H}_2\text{PO}_2\text{H}$	Postać
[026]	BHMTA	6,6	4,4	2,2	453,5	1,0	proszek
[033]	1,6-DAH	5,7	2,8	5,7	352,4	1,0	olej
[036]	BAPA	8,1	5,4	2,7	369,3	1,0	olej
[032]	1,6-DAH	6,5	4,8	3,2	618,5	1,0	proszek
[027]	BHMTA	6,4	3,2	4,2	933,0	1,0	proszek

*/ BHMTA – bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH – 1,6-diaminoheksan, BAPA – bis(3-aminopropyl)amina.

4.2. OCENA ZDOLNOŚCI ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO, ORAZ ICH POCHODNYCH, DO WIĄZANIA KATIONÓW METALI

Ocena żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych została wykonana na podstawie wyników miareczkowania kolorymetrycznego próbek tych żywic roztworem chlorku miedzi(II). Pojemność jonową badanych poliamfolitów oznaczano metodą miareczkowania kolorymetrycznego.

Do badań wybrano poliamfolity otrzymane w wyniku aminometylowania kwasu fosfinowego poliaminami i innymi związkami zawierającymi grupy -NH, o kodach [001], [002], [003], [008], [011], [013], [014], [015], [016], [017], [018], [019], [020], [021], [022], [026], [027], [028] i [032], których syntezy zostały opisane w rozdziale 6.2. – 6.5., a struktury przedstawiono w załączniku 1. W badaniach przesiewowych jako materiały referencyjne zastosowano Lewatit S100 i Purolite S950. Badania przeprowadzono dla poliamfolitów i materiałów referencyjnych w formie surowej, zwitterjonowej i w formie soli sodowej.

4.2.1. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie surowej

Badane poliamfolity w formie surowej wiążą kationy Cu(II). Wyniki dla wszystkich poliamfolitów zamieszczono w tabeli Z1 w załącznikach. Najsilniejsze właściwości wiązania miedzi zaobserwowano dla poliamfolitów [008], [002], [016], [015] i [020]. Podczas wiązania kationów miedzi(II) zaobserwowano obniżenie pH roztworu do 3,0, co mogło utrudniać dalsze wiązanie kationów miedzi(II). Zielonkawa barwa poliamfolitów, która pojawiła się podczas wiązania kationów miedzi(II) wskazuje na obecność Cl⁻ jako liganda, który może dodatkowo przeszkadzać w wiązaniu jonów. W tabeli 8. przedstawiono wyniki dla pięciu poliamfolitów w formie surowej wykazujących najwyższą zdolność wiązania kationów miedzi.

Tabela 8. Zdolność wiązania kationów miedzi(II) wybranych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego (pH=4,5, brak buforu).

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup >N- [mmol/g]	Grup >PO ₂ H [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Purolite S950	Produkt komercyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,40
[008]	BAPA+2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	8,40	7,00	-	0,33
[002]	1,6-DAH + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	6,70	-	0,28
[015]	BAPA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	3,80	2,60	1,30	0,25
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	5,70	1,30	0,25
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00	0,25

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru.

W prawdzie żaden z badanych surowych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego nie wykazywał zdolności wiązania wyższej niż materiał referencyjny (handlowy Purolite S950), jednak wykazywały one zbliżoną zdolność wiązania kationów miedzi(II). Najwyższe zdolności wiązania wykazywały poliamfolity o wysokiej liczności grup fosfinowych w strukturze, natomiast zawartość grup aminowych nie miała znaczącego wpływu na zdolność wiązania. Ponadto poliamfolity z 1,6-diaminoheksanu i bis(heksametyleno)triaminy miały wyższą zdolność wiązania

kationów miedzi niż poliamfolity z bis(aminopropylo)aminy. Jest to prawdopodobnie związane z koniecznością oddzielenia odpowiednio długim łańcuchem alifatycznym grup funkcyjnych, dzięki czemu nie oddziałują one między sobą. Zdolność wiązania badanych poliamfolitów niższa od zdolności wiązania Purolite S950 nie przekreśla jednak możliwości stosowania tych poliamfolitów do wiązania kationów metali, ze względu na znacznie mniej skomplikowaną metodę syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego.

4.2.2. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie zwitterjonowej

Badane poliamfolity w formie zwitterjonowe wiążą kationy miedzi(II). Wyniki dla wszystkich poliamfolitów zamieszczono w tabeli Z2 w załącznikach. Najsilniejsze właściwości wiązania miedzi zaobserwowano dla poliamfolitów [013], [016], [020], [017] i [019]. Podczas wiązania kationów miedzi(II) zaobserwowano obniżenie pH roztworu do 3,0, co mogło utrudniać dalsze wiązanie kationów miedzi(II). Podczas wiązania jonów miedzi(II) na poliamfolitach aminofosfinowych w formie zwitterjonowej nie zaobserwowano zielonkawego zabarwienia, które wskazywało na obecność chlorowodoru w surowych poliamfolitach aminofosfinowych. W tabeli 9. przedstawiono wyniki pięciu poliamfolitów w formie zwitterjonowej wykazujących najwyższą zdolność wiązania kationów miedzi.

Tabela 9. Zdolność wiązania kationów miedzi(II) wybranych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego w formie zwitterjonowej (pH=4,5, brak buforu).

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup >N- [mmol/g]	Grup >PO ₂ H [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Purolite S950	Produkt komercyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,55
[013]	1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	5,4	7,2	0,9	0,40
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,4	5,7	1,3	0,37
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,1	6,1	2,0	0,36
[017]	1,6-DAH + Lys + 4 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,4	6,4	1,6	0,35
[019]	BHMTA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,3	5,8	1,8	0,35

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru.

W prawdzie żaden z badanych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego w formie zwitterjonowej nie wykazywał zdolności wiązania wyższej niż materiał referencyjny (handlowy Purolite S950), jednak różnica pomiędzy zdolnością wiązania badanych poliamfolitów i materiału referencyjnego nie była znaczna. Najwyższe zdolności wiązania wykazywały w większości poliamfolity o wysokiej liczności grup fosfinowych w strukturze. Natomiast zawartość grup aminowych nie miała znaczącego wpływu na zdolność wiązania. Najwyższe zdolności wiązania odnotowano dla poliamfolitów z bis(heksametyleno)triaminy lub 1,6-diaminoheksanu i lizyny. Warto podkreślić, że różnica zdolności wiązania kationów miedzi(II) form surowych i zwitterjonowych nie jest znaczna, dlatego zastosowanie poliamfolitów w formie surowej powinno być bardziej opłacalne, ponieważ nie wymaga dodatkowych operacji i procesów jednostkowych.

4.2.3. Wiązanie kationów miedzi(II) przez poliamfolity w formie soli sodowej

Badane poliamfolity w formie soli sodowych wiążą kationy miedzi(II). Wyniki dla wszystkich poliamfolity zamieszczono w tabeli Z3 w załącznikach. Najsilniejsze właściwości wiązania miedzi zaobserwowano dla poliamfolity [026], [020], [017], [028] i [032]. Podczas wiązania kationów miedzi(II) nie zaobserwowano obniżenia pH roztworu, co umożliwiło związanie znacznie wyższej ilości kationów miedzi(II) w porównaniu do form zwitterjonowych i surowych tych poliamfolity. W tabeli 10. przedstawiono wyniki pięciu poliamfolity w formie soli sodowych wykazujących najwyższą zdolność wiązania kationów miedzi.

Tabela 10. Zdolność wiązania kationów miedzi(II) wybranych poliamfolity pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego (pH=4,5, brak buforu).

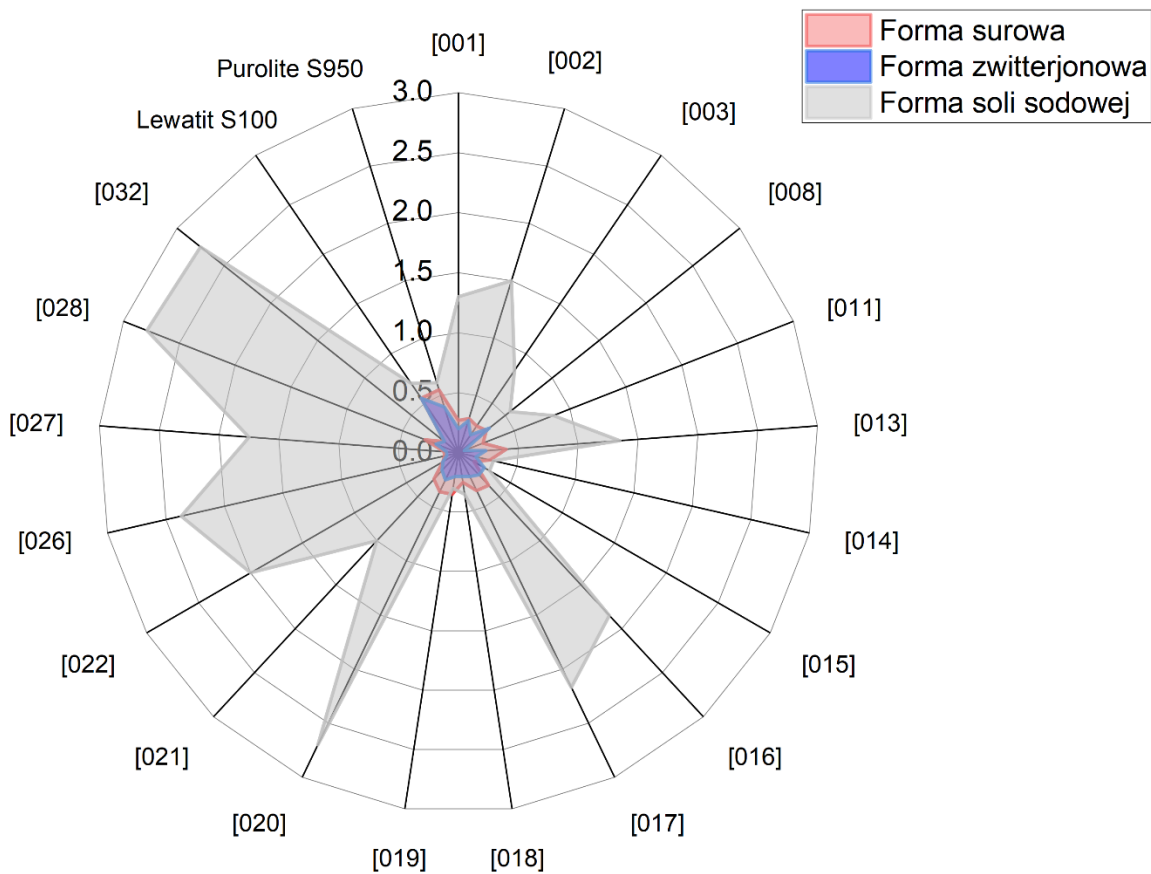
Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup >N- [mmol/g]	Grup >PO ₂ H [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Purolite S950	Produkt komercyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,61
[026]	BHMTA + CAA + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	4,40	2,20	2,37
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00	2,70
[017]	1,6-DAH + Lys + 4 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	6,40	1,60	2,17
[028]	1,6-DAH + 0,5 Glu + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,00	6,00	2,40	2,79
[032]	1,6-DAH + CAA + 1.5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,50	4,80	3,20	2,75

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru.

Wszystkie z poliamfolity pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego w formie soli sodowych wykazywały wyższą zdolność wiązania niż materiał referencyjny (handlowy Purolite S950 w formie soli sodowej). Najwyższe zdolności wiązania wykazywały poliamfolity o wysokiej liczności grup fosfinowych i karboksylowych w strukturze. Natomiast zawartość grup aminowych nie miała znaczącego wpływu na zdolność wiązania kationów miedzi(II). Różnica zdolności wiązania kationów miedzi(II) poliamfolity w formie soli sodowej i w formie surowej lub zwitterjonowej jest znaczna, jednak wytwarzanie formy soli sodowej wymaga wprowadzenia dodatkowych operacji i procesów jednostkowych, co wiąże się z wyższymi kosztami. Jednakże, poliamfolity w formie soli sodowej można zastosować jako nieregenerowalne scavengery jonowe o wysokiej pojemności.

Podsumowując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że wszystkie badane poliamfolity w formie surowej, w formie zwitterjonowej i w formie soli sodowej wiążą kationy miedzi(II). Najlepszymi poliamfolity do wiązania kationów miedzi(II) okazały się poliamfolity z bis(heskametyleno)triaminy lub 1,6-diaminoheksanu z dodatkiem lizyny w formie soli sodowej i formie zwitterjonowej oraz poliamfolity z bis(3-aminopropyl)aminy w formie surowej. Z badań wynika, że znaczący wpływ na zdolność wiązania kationów miedzi ma przede wszystkim liczność grup fosfinowych, wraz ze wzrostem liczności grup fosfinowych zdolność wiązania kationów miedzi(II) wzrasta. Natomiast nie zaobserwowano wyraźnego związku pomiędzy licznością grup aminowych, a zdolnością wiązania kationów miedzi(II). Długość łańcuchów alifatycznych pomiędzy podstawnikami ma znaczny wpływ na zdolność wiązania kationów miedzi(II). Co prawda żaden z badanych poliamfolity nie miał pojemności jonowej takiej jak handlowy poliamfolity Purolite S950 (Wykres 2.), jednak poliamfolity pochodne poliamin i kwasu

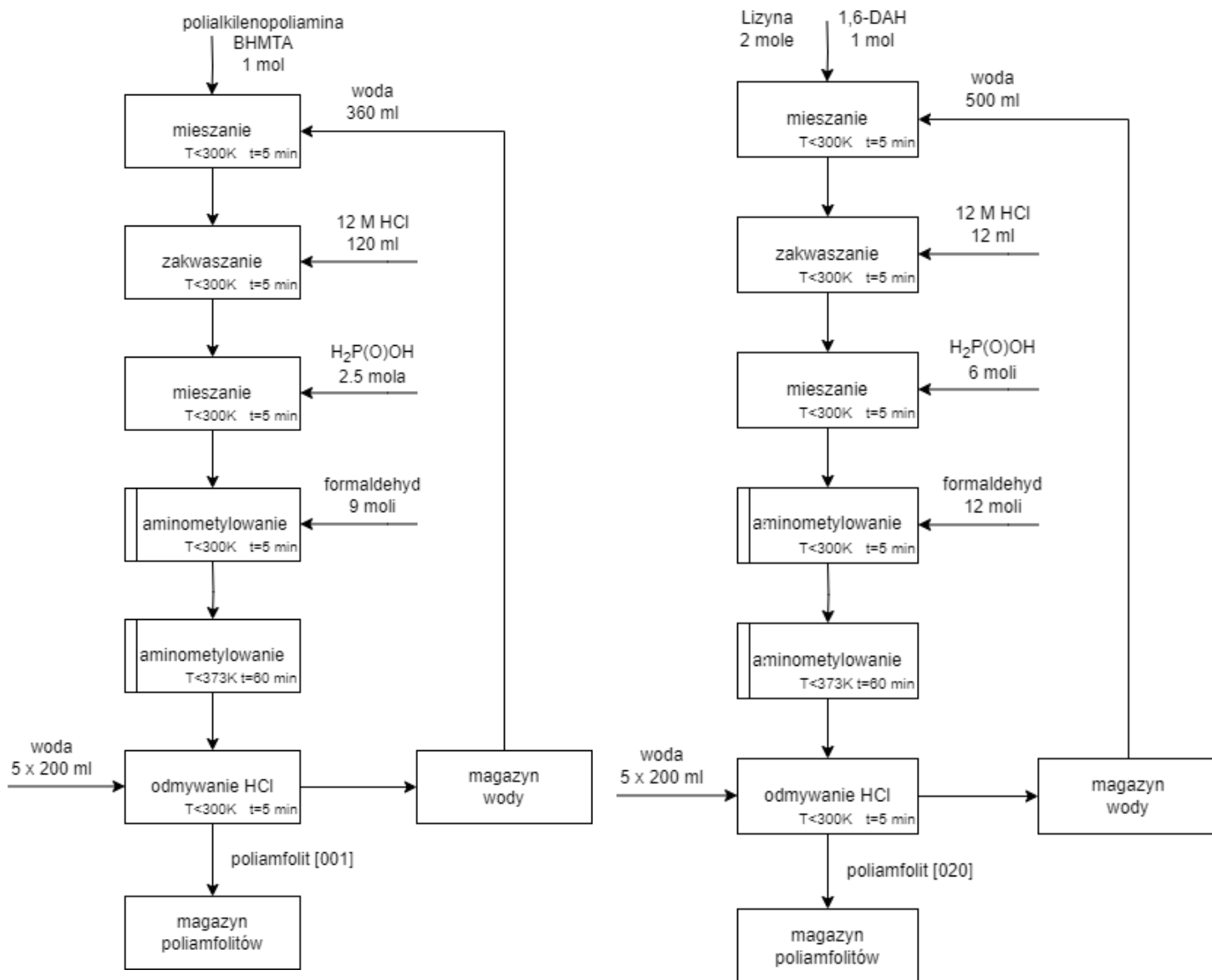
dimetylofosfinowego syntezuje się znacznie łatwiej niż ten produkt handlowy. Przekształcanie poliamfolitów z formy surowej do soli sodowej lub formy zwitterjonowej może mieć pewne uzasadnienie, jednak może nie być korzystne, z powodu dodatkowych operacji i procesów jednostkowych. Wytypowanie najlepszych poliamfolitów do badań nie jest możliwe jedynie na podstawie uzyskanych wyników dotyczących zdolności wiązania kationów miedzi(II), dlatego też wybór poliamfolitów do dalszych badań będzie dokonany na podstawie analizy kosztów materiałowych.



Wykres 2. Pojemność jonowa [mmol/g] wszystkich trzech form syntezowanych 19 poliamfolitów i handlowych produktów Lewatit S100 i Purolite S950.

4.3. ANALIZA KOSZTÓW I WYBÓR ŻYVIC POLIAMFOLITOWYCH DO STOSOWANIA

Wybór poliamfolitów do dalszych badań tylko na podstawie wyników opisanych w rozdziale 4.2. jest trudny, a wręcz niemożliwy ze względu na zbliżone pojemności jonowe tych poliamfolitów. Dlatego wyboru dokonano na podstawie analizy kosztów materiałowych, które w głównej mierze są odpowiedzialne za całkowity koszt wytworzenia produktów. W rzeczywistości koszt produktu determinowany jest przez koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne i koszty materiałowe. Jednak biorąc pod uwagę technologię wytwarzania poliamfolitów (Schemat 56.), można zauważyć, że do syntezy wszystkich poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego stosuje się identyczne, a do tego bardzo proste procesy i operacje jednostkowe, a także aparaturę.



Schemat 56. Schemat ideowy syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego na przykładzie poliamfolitu [001] i [020].

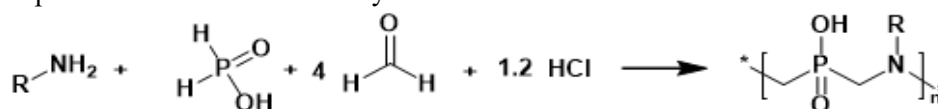
Wobec tego koszty inwestycyjne i koszty eksploatacyjne są przeważnie niższe od kosztów materiałowych. Uznano zatem, że do porównania kosztów syntezy wybranych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego wystarczy porównać koszty wynikające z cen surowców (Tabela 11.).

Tabela 11. Zestawienie cen surowców według katalogów dystrybutorów odczynników chemicznych.

Substancja	Opakowanie	Cena EUR/opakowanie	Cena EUR/kg	Cena EUR/mol	Producent
1,6-diaminoheksan	2,50 kg	225,00	90,00	10,44	Thermo Fisher
Bis(heksametyleno)triamine	0,40 kg	91,82	229,55	49,47	TCI
Lizyna (chlorowodorek)	5,00 kg	202,00	40,40	7,68	Thermo Fisher
Paraformaldehyd	10,00 kg	295,00	29,50	0,88	Thermo Fisher
Kwas chlorowodorowy (37%)	235,00 kg	941,00	4,00	0,40	Thermo Fisher
Kwas fosfinowy (50%)	1 L	218,00	174,40	22,96	Thermo Fisher

Ceny reagentów do syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego, pochodzą z katalogów on-line firm Acros Organics, Sigma Aldrich, Thermo Fisher z dnia 18.10.2023 roku.

Jak opisano w rozdziale 4.1., synteza poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin, kwasu dimetylofosfinowego i innych związków zawierających podstawniki NH polega na reakcji aminometylowania (Schemat 57.) kwasu fosfinowego polialkilenopoliaminami, innymi związkami zawierającymi podstawniki NH i formaldehydem.



Schemat 57. Aminometylowanie kwasu fosfinowego aminą pierwszorzędową.

Obliczeń kosztów materiałowych dokonano na podstawie stechiometrii reakcji, a do obliczeń wybrano poliamfolity, których zdolność wiązania była najwyższa dla formy surowej lub zwitterjonowej (Tabela 12.). Odrzucono poliamfolity z fragmentami kwasów aminofosfonowych i iminodiectowych, ze względu na brak zasadności ekonomicznej tych modyfikacji, między innymi przez konieczność syntezy itermediatów do tych reakcji.

Tabela 12. Poliamfolity wybrane do analizy techniczno-ekonomicznej.

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup -N< [mmol/g]	Grup >P(O)OH [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]
[001]	BHMTA + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	5,60	-
[002]	1,6-DAH + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	6,70	-
[013]	1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	5,40	7,20	0,90
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	5,70	1,30
[019]	BHMTA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,30	5,80	1,80
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00

Wyniki zebrano w tabelach, osobno dla każdego poliamfolitu. Do obliczeń przyjęto ceny 20-krotnie niższe niż odczynnikowe, producenci nie udzielili informacji o cenach hurtowych tych surowców, zwłaszcza że

większość surowców to substancje produkowane na dużą skalę i łatwo dostępne (1,6-diaminoheksan, lizyna, kwas fosfinowy, formaldehyd).

Synteza poliamfolitu z bis(heksametyleno)triminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu [001]

Tabela 13. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z bis(heksametyleno)triminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu [001].

Koszty materiałowe [001]							
		BHMTA	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	H ₂ O	PA [001] */
M	kg/kmol	215,43	66	30	36	18	894,9
n	kmol	2	5	10	2	56	1
Koszt	EUR/kg	229,55	174,4	29,5	4	0	9,24
	EUR/kmol	49470	22960	880	400	0	8270,70

*/dotyczy meru poliamfolitu [001]

Synteza poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu [002]

Tabela 14. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu [002].

Koszty materiałowe [002]							
		1,6-DAH	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	H ₂ O	PA [002] */
M	kg/kmol	116,2	66	30	36	18	269,2
n	kmol	1	2	4	1	40	1
Koszt	EUR/kg	90	174,4	29,5	4	0	6,87
	EUR/kmol	49470	22960	880	400	0	1849,14

*/dotyczy meru poliamfolitu [002]

Synteza poliamfolitu z bis(heksametyleno)triminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [013]

Tabela 15. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z bis(heksametyleno)triminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [013].

Koszty materiałowe [013]								
		BHMTA	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	Lys	H ₂ O	PA [013] */
M	kg/kmol	116,2	66	30	36	182,5	18	1102,7
n	kmol	2	6	12	0	1	40	1
Koszt	EUR/kg	90	174,4	29,5	0	40,4	0	4,89
	EUR/kmol	10440	22960	880	400	7680	0	5387,77

*/dotyczy meru poliamfolitu [013]

Synteza poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [016]

Tabela 16. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [016].

Koszty materiałowe [016]								
		1,6-DAH	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	Lys	H ₂ O	PA [016] */
M	kg/kmol	215,43	66	30	36	182,5	18	1561,4
n	kmol	2	9	18	1	2	40	1
Koszt	EUR/kg	229,55	174,4	29,5	144	40,4	0	7,63
	EUR/kmol	10440	22960	880	400	7680	0	11907,08

*/dotyczy meru poliamfolitu [016]

Synteza poliamfolitu z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [019]

Tabela 17. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [019].

Koszty materiałowe [019]								
		BHMTA	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	Lys	H ₂ O	PA [019] */
M	kg/kmol	215,43	66	30	36	182,5	18	1561,4
n	kmol	2	13	26	1	4	40	1
Koszt	EUR/kg	229,55	174,4	29,5	144	40,4	0	9,80
	EUR/kmol	10440	22960	880	400	7680	0	15300,46

*/dotyczy meru poliamfolitu [019]

Synteza poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [020]

Tabela 18. Koszt materiałów do syntezy poliamfolitu z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [020].

Koszty materiałowe [020]								
		1,6-DAH	H ₂ P(O)OH	HCHO	HCl	Lys	H ₂ O	PA [020] */
M	kg/kmol	116,2	66	30	36	182,5	18	976,8
n	kmol	1	6	12	0	2	40	1
Koszt	EUR/kg	90	174,4	29,5	0	40,4	0	5,36
	EUR/kmol	10440	22960	880	400	7680	0	5233,52

*/dotyczy meru poliamfolitu [020]

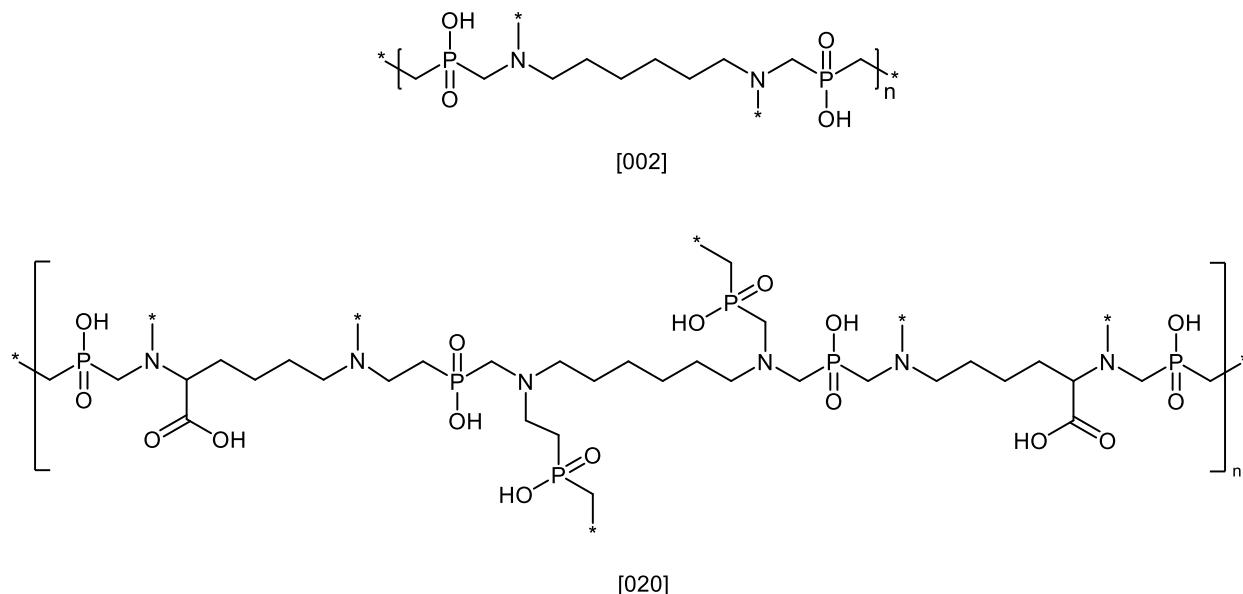
Wyniki zestawiono w tabeli 19. Podsumowując, najkorzystniej ekonomicznie byłoby produkować poliamfolit z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu [002] lub poliamfolit z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu [020]. Poliamfolity [002] i [020] wykazują najlepszą wydajność wiązania kationów miedzi(II). W przypadku formy sodowej dla poliamfolitu [020] koszt związania 0,5 mola miedzi wynosi 1 EUR, przy założeniu, że materiał nie będzie regenerowany. Dlatego do dalszych badań wybrano poliamfolit [020] i jego pochodną [002] nie zawierającą lizyny w celu porównania ich właściwości.

Tabela 19. Zestawienie kosztów materiałowych dla syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin, kwasu didmetylofosfinowego i innych związków zawierających grupy NH.

	Koszt		Zdolność wiązania kationów miedzi(II)					
			forma surowa		forma zwitterjonowa		forma soli sodowej	
	[EUR/kg]	[EUR/kmol]	[mol/kg]	[mol/EUR]	[mol/kg]	[mol/EUR]	[mol/kg]	[mol/EUR]
[001]	9,24	8270,70	0,20	0,022	0,27	0,029	1,30	0,141
[002]	6,87	1849,14	0,28	0,041	0,30	0,044	1,50	0,218
[013]	4,89	5387,77	0,23	0,047	0,40	0,082	1,35	0,276
[016]	7,63	11907,08	0,25	0,033	0,37	0,048	1,85	0,242
[019]	9,80	15300,42	0,20	0,020	0,35	0,036	0,30	0,031
[020]	5,36	5233,52	0,25	0,047	0,36	0,067	2,70	0,504

4.4. ZASTOSOWANIE I REGENERACJA ŻYVIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH

Do badań wybrano poliamfolity [002] i [020], których syntezy zostały opisane w rozdziale 6.2 – 6.5., a struktury przedstawiono na Schemacie 57.



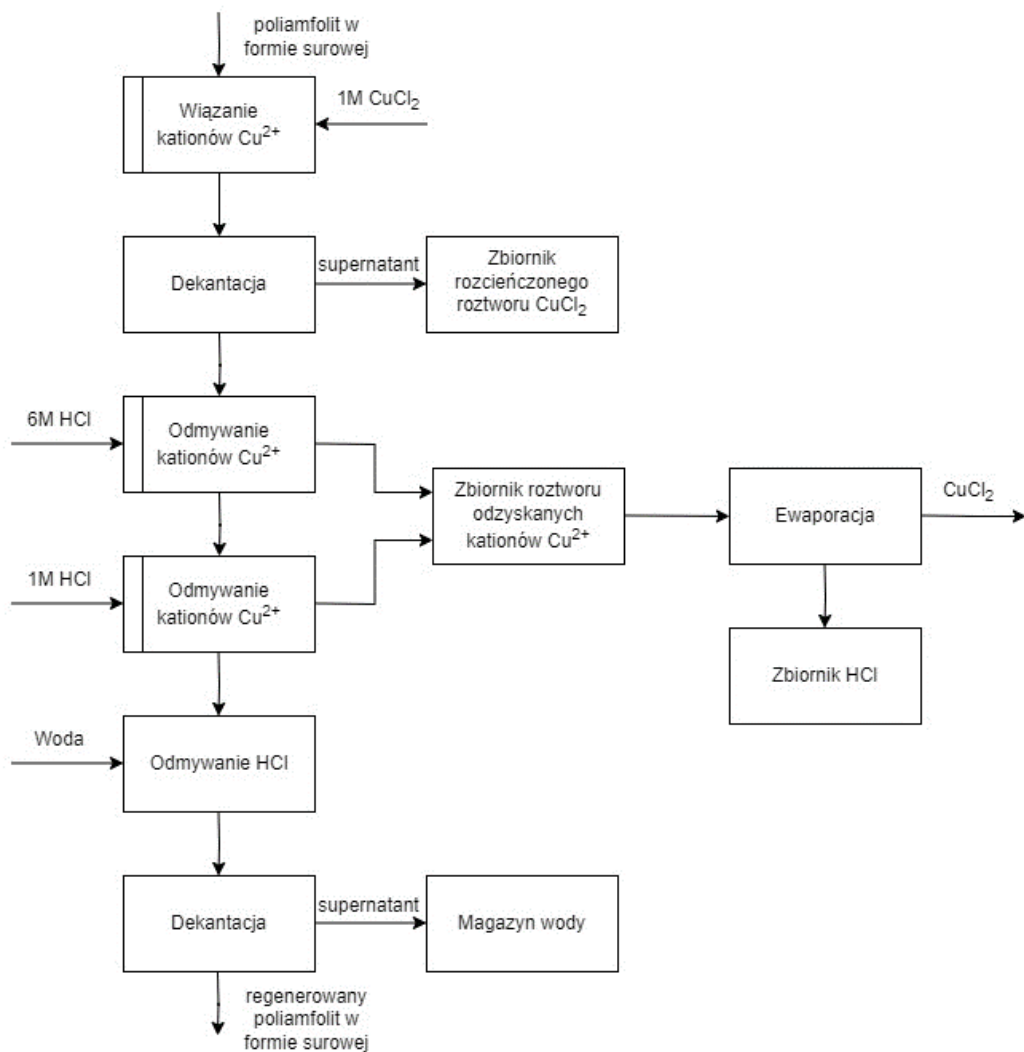
Schemat 57. Struktury poliamfolitów [002] i [020].

Zdolność wiązania kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów została wykonana w następującej sekwencji procesów i operacji jednostkowych. W pierwszym etapie równo molową ilość roztworu kationów miedzi(II) związano na poliamfolicie. W drugim etapie z poliamfoliu odmyto kationy miedzi(II) 6M kwasem chlorowodorowym, przemyto 1M kwasem chlorowodorowym, a następnie żywice przemywano wodą dejonizowaną i regenerowano do formy zwitterjonowej lub formy soli sodowej lub wprost zwracano do procesu.

W połączonych roztworach zawierających odzyskane katony miedzi(II) oznaczano stężenie metodą kolorymetryczną i metodą kuprizonową.

4.4.1. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie surowej

Poliamfolity [002] i [020] wiążą kationy miedzi i są łatwe do regeneracji kwasem chlorowodorowym. Schemat ideowy procesu wiązania kationów miedzi na wybranych poliamfolitach i regeneracji tych poliamfolitów w formie surowej przedstawiono na schemacie 58.



Schemat 58. Schemat ideowy wiązania kationów miedzi(II) i regeneracji poliamfolitów w formie surowej.

W tabeli 20. przedstawiono wyniki oznaczeń liczności odzyskanych kationów miedzi(II) oraz obliczoną zdolność wiązania kationów miedzi(II).

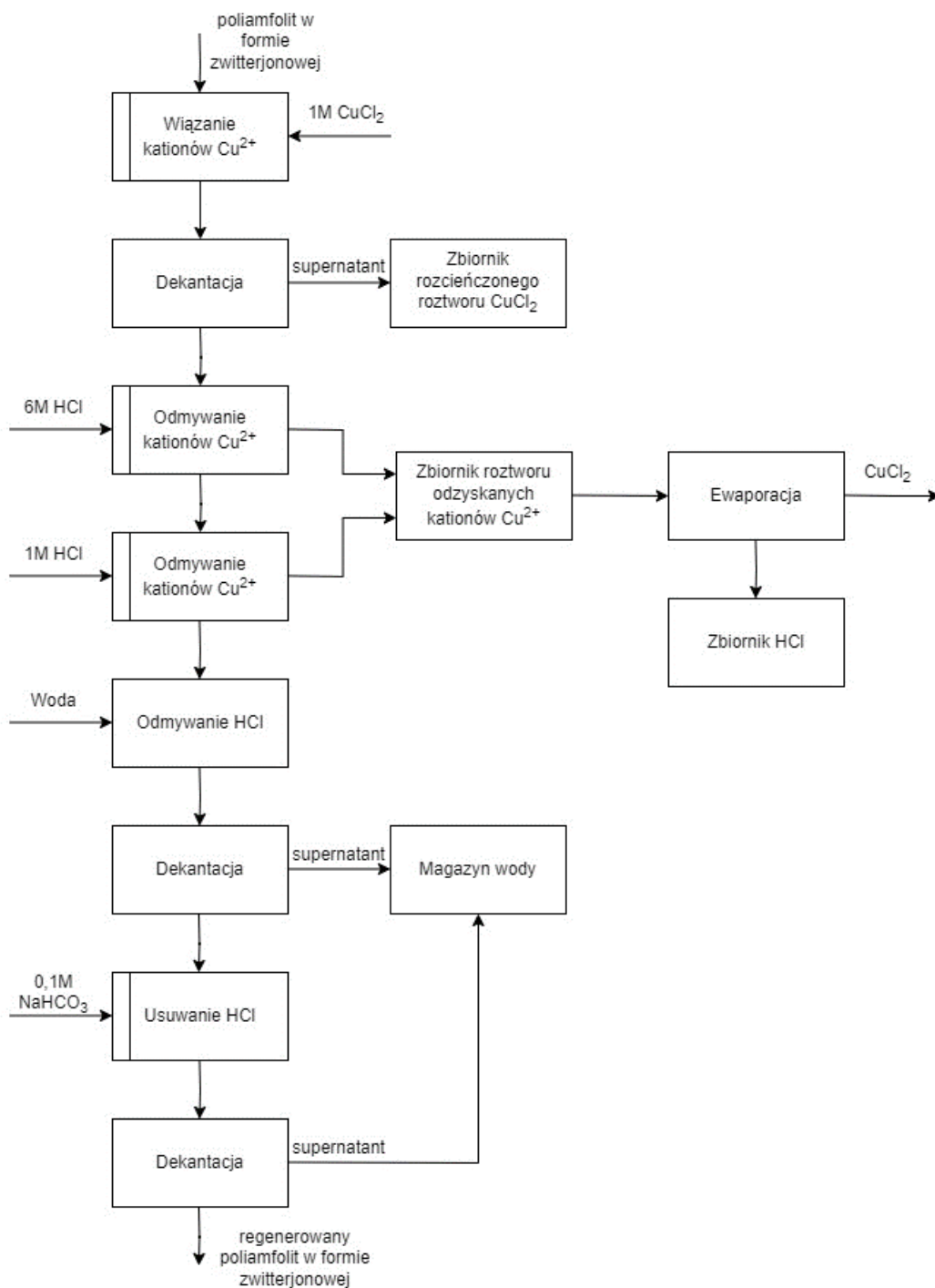
Tabela 20. Odzysk kationów miedzi(II) związanych na poliamfolitach [002] i [020] w formie surowej.

Cykl	Zdolność wiązania kationów miedzi(II) [mmol/g]		Liczność odzyskanych kationów miedzi(II) [mmol]	
	[002]	[020]	[002]	[020]
1	0,27	0,24	0,56	0,45
2	0,26	0,22	0,52	0,44
3	0,26	0,23	0,52	0,45
4	0,26	0,22	0,52	0,44

Wyniki wskazują, że po pierwszym cyklu nieznacznie spada zdolność wiązania kationów miedzi(II).

4.4.2. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfoliów w formie zwitterjonowej

Poliamfolity [002] i [020] w formie zwitterjonowej wiążą kationy miedzi i są łatwe do regeneracji kwasem chlorowodorowym i roztworem wodorowęglanu sodu. Schemat ideowy procesu wiązania kationów miedzi na wybranych poliamfolitach i regeneracji tych poliamfoliów w formie zwitterjonowej przedstawiono na schemacie 59.



Schemat 59. Schemat ideowy wiązania kationów miedzi(II) i regeneracji poliamfoliów w formie zwitterjonowej.

W tabeli 21 przedstawiono wyniki oznaczeń liczności odzyskanych kationów miedzi(II) oraz obliczoną zdolność wiązania kationów miedzi(II).

Tabela 21. Odzysk kationów miedzi(II) związanych na poliamfolitach [002] i [020] w formie zwitterjonowej. Obliczona zdolność wiązania kationów miedzi poliamfolitów [002] i [020].

Cykl	Zdolność wiązania kationów miedzi(II) [mmol/g]		Liczność odzyskanych kationów miedzi(II) [mmol]	
	[002]	[002]	[002]	[020]
1	0,29	0,39	0,58	0,77
2	0,26	0,36	0,52	0,71
3	0,26	0,35	0,52	0,70
4	0,26	0,36	0,52	0,71

Wyniki wskazują, że po pierwszym cyklu nieznacznie spada zdolność wiązania kationów miedzi(II).

4.4.3. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie soli sodowej

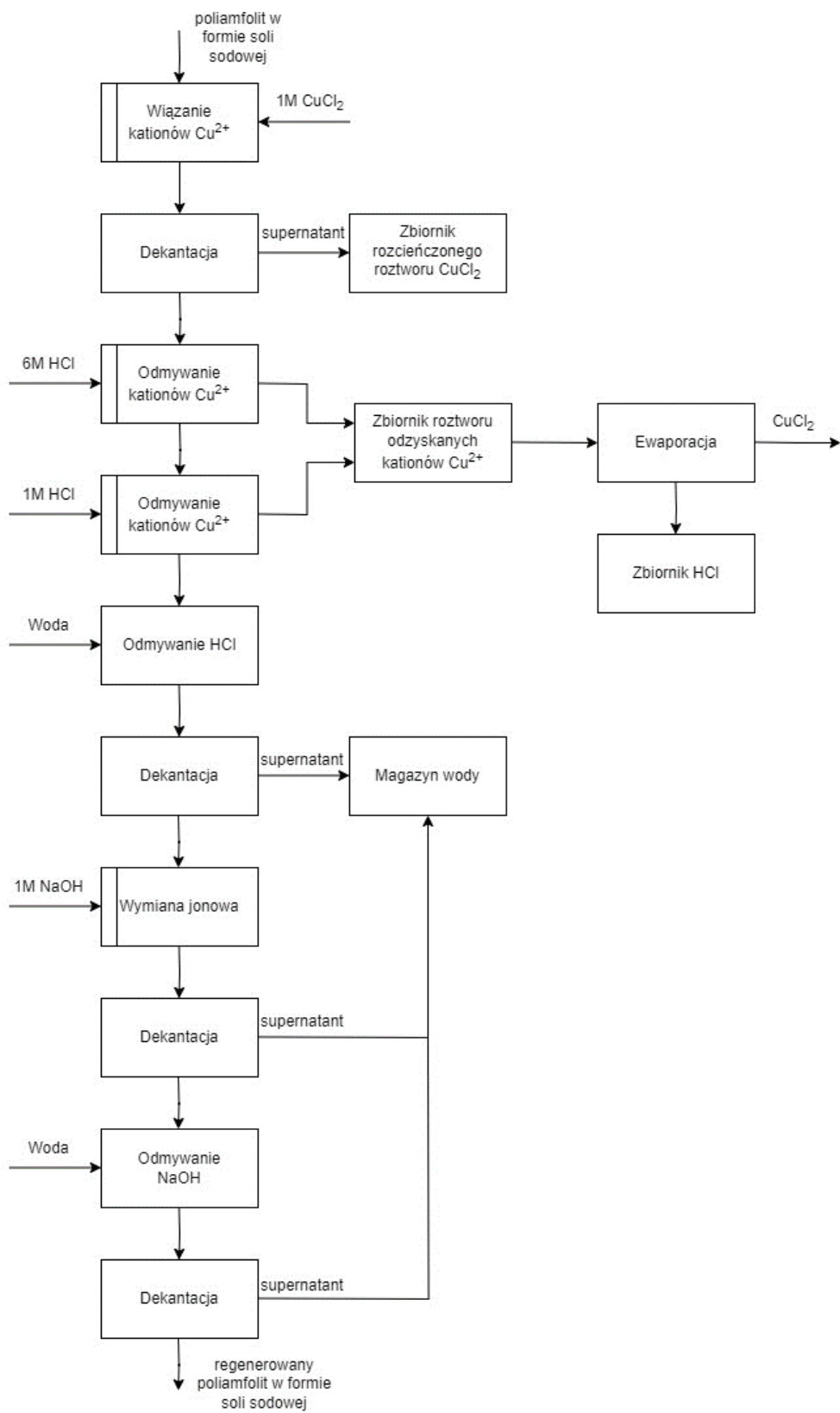
Poliamfolity [002] i [020] w formie soli sodowej wiążą kationy miedzi i są łatwe do regeneracji kwasem chlorowodorowym i roztworem wodorotlenku sodu. Schemat ideowy procesu wiązania kationów miedzi na wybranych poliamfolitach i regeneracji tych poliamfolitów w formie soli sodowej przedstawiono na schemacie 60.

W tabeli 22 przedstawiono wyniki oznaczeń liczności odzyskanych kationów miedzi(II) oraz obliczoną zdolność wiązania kationów miedzi(II).

Tabela 22. Odzysk kationów miedzi(II) związanych na poliamfolitach [002] i [020] w formie soli sodowej. Obliczona zdolność wiązania kationów miedzi poliamfolitów [002] i [020].

Cykl	Zdolność wiązania kationów miedzi(II) [mmol/g]		Liczność odzyskanych kationów miedzi(II) [mmol]	
	[002]	[002]	[002]	[020]
1	0,75	2,67	1,50	5,33
2	0,65	2,25	1,30	4,50
3	0,63	2,25	1,25	4,46
4	0,63	2,25	1,25	4,50

Podsumowując, wszystkie badane poliamfolity w formie surowej, w formie soli sodowej i w formie zwitterjonowej dobrze wiążą kationy miedzi(II), są łatwe do regeneracji i mogą być ponownie użyte. Poliamfolity w formie soli sodowej bardzo dobrze nadają się do wiązania kationów miedzi(II) z rozmaitych roztworów odpadowych. Z roztworów zawierających odzyskane kationy miedzi, można łatwo odzyskać chlorek miedzi(II) i kwas chlorowodorowy.



Schemat 60. Schemat ideowy wiązania kationów miedzi(II) i regeneracji poliamfolitów w formie soli sodowej.

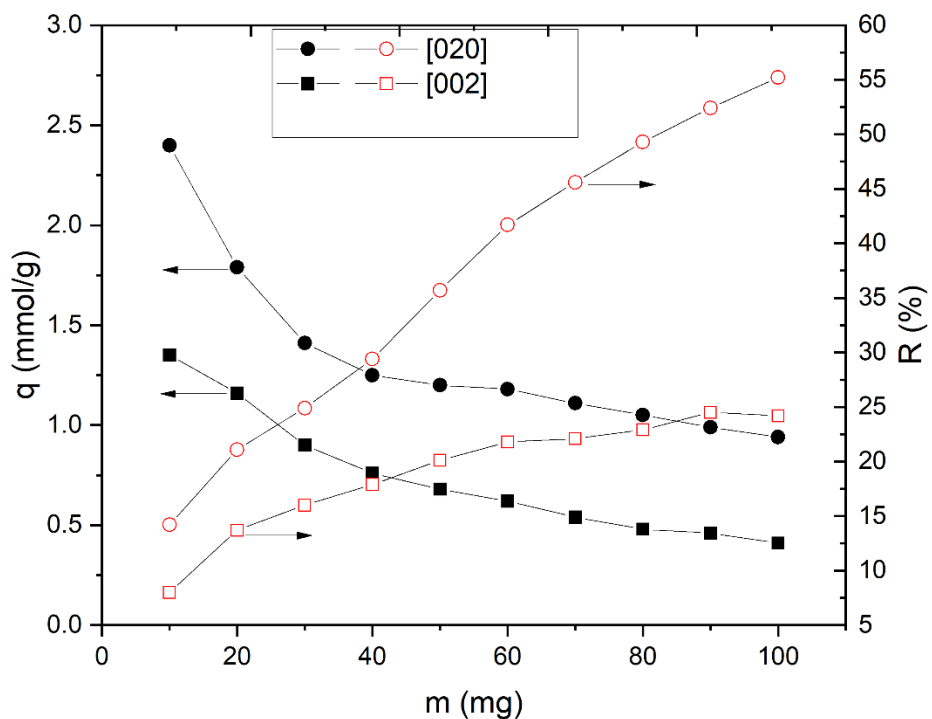
4.5. WPLYW NAWAŻKI POLIAMFOLITU NA WIĄZANIE KATIONÓW MIEDZI(II)

Do eksperymentu wybrano poliamfolity [002] i [020] oraz kationy miedzi(II). Wpływ wielkości naważki na proces wiązania jonów został przeprowadzony w następujący sposób: do poliamfolitu (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg) dodawano 10 ml roztworu zawierającego kationy miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm³, pH roztworu ustalono na 4.5 przy użyciu bufora octanowego, mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298 K. Następnie poliamfolity odwirowano i pobrano próbki roztworów z nad poliamfolitów w celu zmierzenia stężenia końcowego kationów miedzi(II). Stężenie kationów miedzi(II) analizowano metodą AAS. Na podstawie stężeń końcowych obliczono pojemność jonową (q) i usunięcie kationów miedzi(II) (R). Wyniki zestawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Pojemności jonowe poliamfolitów [002] i [020] dla kationów miedzi(II) oraz usunięcie kationów miedzi(II).

Kod	m [mg]	C _{eq} [mg/dm ³]	C ₀ [mg/dm ³]	q [mg/g]	q [mmol/g]	R [%]
[002]	10,0	920,2	1000	79,8	1,35	8,0
	20,0	863,0	1000	68,5	1,16	13,7
	30,0	840,0	1000	53,3	0,90	16,0
	40,0	820,7	1000	44,8	0,76	17,9
	50,0	798,6	1000	40,3	0,68	20,1
	60,0	782,1	1000	36,3	0,62	21,8
	70,0	778,9	1000	31,6	0,54	22,1
	80,0	771,4	1000	28,6	0,48	22,9
	90,0	755,1	1000	27,2	0,46	24,5
	100,0	758,0	1000	24,2	0,41	24,2
[020]	10,0	858,4	1000	141,6	2,40	14,2
	20,0	789,1	1000	105,5	1,79	21,1
	30,0	750,5	1000	83,2	1,41	24,9
	40,0	706,0	1000	73,5	1,25	29,4
	50,5	643,1	1000	70,7	1,20	35,7
	60,0	582,5	1000	69,6	1,18	41,7
	70,0	543,6	1000	65,2	1,11	45,6
	80,0	506,9	1000	61,6	1,05	49,3
	90,0	476,1	1000	58,2	0,99	52,4
	100,0	447,7	1000	55,2	0,94	55,2

Przy maksymalnej badanej naważce 100 mg, usunięcie dla poliamfolitu [020] wynosi 55%, a pojemność jonowa 0,94 mmol/g. Dla naważki o najniższej masie 10 mg dla tego samego poliamfolitu usunięcie wynosi 14%, a pojemność jonowa 2,4 mmol/g. Dla poliamfolitu [002] dla naważki o najwyższej masie usunięcie wynosi 24%, a pojemność jonowa 0,41 mmol/g. Dla najniższej badanej naważki 10 mg dla tego samego poliamfolitu usunięcie wynosi 8%, a pojemność jonowa 1,35 mmol/g. Wyniki wskazują, że poliamfolit [020] lepiej wiąże kationy miedzi(II) niż poliamfolit [002] w tych samych warunkach.



Wykres 3. Pojemność jonowa i usunięcie kationów miedzi(II) w zależności od masy nawózki poliamfolitu [002] i [020] ($V=10$ ml, $pH=4,5$, $c_0=1000$ mg/dm³).

Z wykresu 3. wynika, że wzrost masy nawózki poliamfolitu przy zachowaniu pozostałych parametrów zwiększa związanie kationów miedzi(II). Natomiast pojemność jonowa zmniejsza się wraz ze wzrostem zastosowanej masy sorbentu.

4.6. SELEKTYWNOŚĆ WYBRANYCH POLIAMFOLITÓW POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Selektywność sorbentów jonów metali umożliwia ich stosowanie do procesów separacji kationów metali z roztworów wodnych, na przykład z recyklingu baterii litowo-jonowych. Selektywne poliamfolity może mieć zastosowanie w analizie chemicznej. Zróżnicowane powinowactwo niektórych jonów do poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego zostało opisane w zgłoszeniu patentowym (Stala et al., 2022b) dotyczącym sposobu usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych. W tym zgłoszeniu poliamfolity otrzymane z polialkilenopoliamin wiązały kationy miedzi(II), kobaltu(II), niklu(II) i ołowiu(II) z roztworów zawierających poszczególne kationy lub ich mieszaniny. Poliamfolity w formie surowej wykazywały zróżnicowane powinowactwo do poszczególnych kationów, na przykład: poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy wiązał kationy miedzi(II) i ołowiu(II), ale nie wiązał kationów kobaltu(II) i niklu(II) z roztworu zawierającego mieszaninę tych kationów; a poliamfolit z tetraetylenopentaminy wiązał kationy miedzi(II), niklu(II) i ołowiu(II), ale nie wiązał kationów kobaltu(II) z roztworu zawierającego mieszaninę tych kationów.

Do badań selektywności wybrano poliamfolity [002] i [020] oraz kationy miedzi(II), kobaltu(II) i niklu(II). Kationy wiązano z roztworu zawierającego po 333 mg/dm³ tych kationów. Poliamfolit [002] w zakresie pH 1–5 słabo wiąże kationy kobaltu(II) i niklu(II), stężenie kobaltu(II) spada z 333 mg/dm³ do około 300 mg/dm³, a stężenie niklu(II) spada z 333 mg/dm³ do około 300 mg/dm³. Kationy miedzi w zakresie pH 3–5 są dobrze wiązane przez poliamfolit [002], stężenie miedzi(II) spada z 333 mg/dm³ do około 100 mg/dm³. Poliamfolit [020] w zakresie pH 1–5 również słabo wiąże kationy kobaltu(II) i niklu(II), stężenie kobaltu(II) spada z 333 mg/dm³ do około 280 mg/dm³, a stężenie niklu(II) spada z 333 mg/dm³ do około 270 mg/dm³. Natomiast kationy miedzi(II) w zakresie pH 3–5 są dobrze wiązane przez poliamfolit [020], stężenie miedzi(II) spada z 333 mg/dm³ aż do około 30 mg/dm³. Wyniki zebrano w tabeli 24.

Tabela 24. Stężenia kationów miedzi(II), niklu(II) i kobaltu(II) w roztworach po procesie wiązania na poliamfolitach [002] i [020] w temperaturze 298 K i różnym pH (pH=1, 2, 3, 4, 5, V=10 ml, m_{PA}=40 mg).

Kod	pH	c _{Co} [mg/dm ³]	c _{Ni} [mg/dm ³]	c _{Cu} [mg/dm ³]
[002]	1	311	309	230
	2	312	307	130
	3	296	292	94
	4	312	307	87
	5	302	290	86
[020]	1	300	299	80
	2	287	282	27
	3	270	263	25
	4	275	266	22
	5	263	250	18

$$c_{0\text{ Cu}}=333\text{ mg/dm}^3, c_{0\text{ Ni}}=333\text{ mg/dm}^3, c_{0\text{ Co}}=333\text{ mg/dm}^3$$

Dla poliamfolitu [020], który wykazywał lepszą zdolność wiązania kationów miedzi w obecności kationów niklu(II) i kobaltu(II), zbadano również wiązanie kationów miedzi(II) w obecności kationów wapnia(II), kobaltu(II) lub niklu(II) w różnym stężeniu. Selektywność wiązania kationów metali zbadano w następujący sposób: do 100 ml roztworu zawierającego 50 mg/dm³ jonów miedzi(II) oraz 50, 250 lub 1000 mg/dm³ jonów wapnia(II), kobaltu(II) lub niklu(II) o pH 4,5, dodano 1,00 g poliamfolitu [020]. Następnie mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298K, poliamfolity odwirowano, pobrano próbki roztworów z nad poliamfolitów, które były analizowane metodą ICP-MS. Wyniki zebrano

w tabeli 25.

Tabela 25. Stężenia kationów miedzi(II), niklu(II) i kobaltu(II) w roztworach po procesie wiązania na poliamfolicie [020] w temperaturze 298 K (pH=4,5, V=100 ml, m_{PA}=1 g).

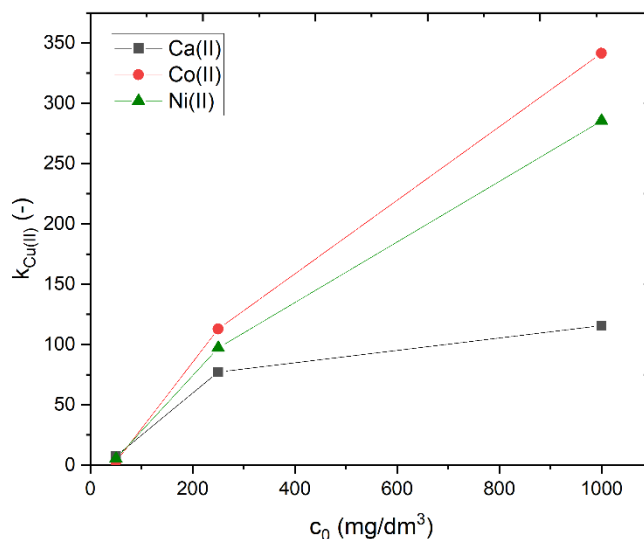
Nr	Ca	Co	Cu	Ni
	c (R) [mg/dm ³] ([%])			
1.1			0,2 (99,6)	1,1 (96,2)
1.2			0,5 (99,0)	131,8 (47,3)
1.3			1,5 (97,0)	902,2 (9,8)
2.1		0,6 (98,8)	0,2 (99,6)	
2.2		130,5 (47,8)	0,4 (99,2)	
2.3		894,8 (10,5)	1,2 (97,6)	
3.1	1,7 (96,6)		0,2 (99,6)	
3.2	89,8 (64,1)		0,3 (99,4)	
3.3	545,2 (45,5)		0,5 (99,0)	

Na podstawie stężeń jonów pozostałych w roztworze obliczono współczynniki rozdziału k , obliczone ze wzoru [2], w którym K_d oznacza stosunek pojemności jonowej poliamfolitu do stężenia równowagowego dla poszczególnych kationów, q_{Me} oznacza pojemność jonowa dla poszczególnych kationów, a C_{eMe} oznacza stężenie równowagowe poszczególnych kationów metali (Giove et al., 2023).

$$K_d = \frac{q_{Me}}{C_{eMe}} \quad [1]$$

$$k = \frac{K_d Me}{K_d Cu} \quad [2]$$

Obliczone współczynniki rozdziału dla kationów miedzi przedstawiono na wykresie 4.



Wykres 4. Współczynniki rozdziału dla kationów miedzi(II) w stężeniu 50 mg/dm³ w obecności kationów wapnia(II), kobaltu(II) i niklu(II) w przedziale stężeń jonów współistniejących między 50-1000 mg/dm³, pH=4,5 dla poliamfolitu [020].

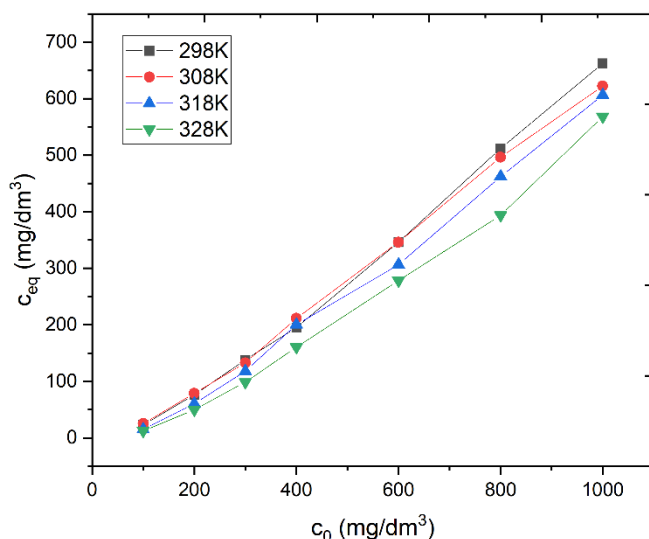
Z tych badań wynika, że poliamfolit [020] z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu wykazuje znaczącą selektywność wobec kationów miedzi(II) w obecności kationów zarówno wapnia(II), jak i kobaltu(II), a także niklu(II), nawet przy stężeniu aż 1000 mg/dm³ tych jonów.

Wprawdzie poliamfolity [002] i [020] nie wiążą kationów miedzi(II) selektywnie, jednak nawet częściowe zróżnicowanie wiązania kationów miedzi przez te sorbenty może być zaletą pozwalającą na zastosowanie ich w wybranych procesach.

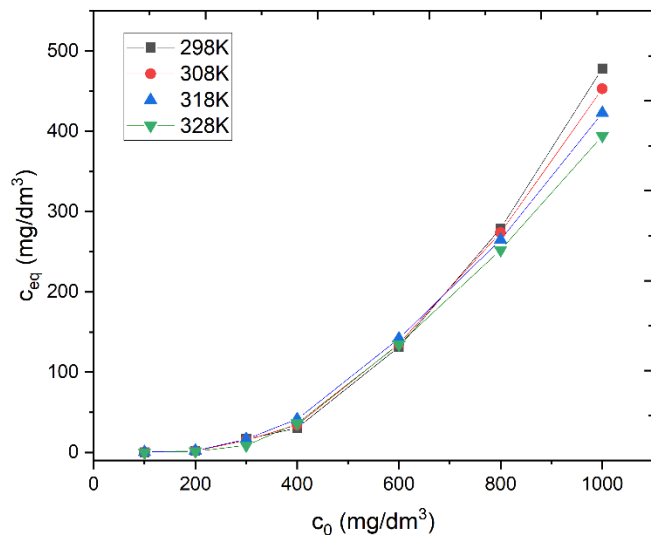
4.7. WPLYW TEMPERATURY I STĘŻENIA KATIONÓW MIEDZI(II) NA WIĄZANIE KATIONÓW MIEDZI(II) NA WYBRANYCH POLIAMFOLITACH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Temperatura i stężenie początkowe są ważnymi parametrami prowadzenia procesu niezbędnymi przy projektowaniu technologii wiązania jonów na sorbentach. Dlatego też zbadano wpływ temperatury na wiązanie kationów miedzi(II) przy różnych stężeniach tych kationów.

Wpływ temperatury i stężenia kationów miedzi(II) na wiązanie kationów miedzi(II) zbadano stosując poliamfolity [002] i [020] i roztwór kationów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm^3 , którego pH ustalono na 4,5 przy pomocy buforu octanowego. Do próbek poliamfolitów [002] lub [020] dodano roztwory kationów miedzi(II) o stężeniu 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800 i 1000 mg/dm^3 . Następnie mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298 K, poliamfolity odwirowano, pobierano próbki roztworów z nad poliamfolitów i analizowano metodą atomowa spektrometrii absorpcyjnej. Eksperymenty powtórzono dla temperatury 308, 318 i 328 K. Wyniki przedstawiono na wykresach 5 i 6.



Wykres 5. Zależność stężenia końcowego kationów miedzi(II) od stężenia początkowego, po procesie wiązania kationów miedzi(II) na poliamfolicie [002] w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10 \text{ ml}$, $m_{PA}=40 \text{ mg}$, $t=24 \text{ h}$)



Wykres 6. Zależność stężenia końcowego kationów miedzi(II) od stężenia początkowego, po procesie wiązania kationów miedzi(II) na poliamfolicie [020] w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000$ mg/dm^3 , $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10$ ml, $m_{\text{PA}}=40$ mg, $t=24$ h)

Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu wiązania kationów miedzi(II) na wybranych poliamfolitach stopień wiązania kationów miedzi(II) rośnie. Poliamfolit [020] wiąże kationy miedzi(II) z wyższą skutecznością niż poliamfolit [002]. Wraz ze wzrostem stężenia początkowego kationów liczność usuniętych kationów miedzi(II) wzrasta dla obydwu poliamfolitów.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono pojemność jonową (q_e) poliamfolitów [002] i [020] dla kationów miedzi(II) i stopień związania (R) zgodnie ze wzorami [3] i [4], gdzie c_0 oznacza stężenie początkowe kationów miedzi(II), c_{eq} oznacza stężenie równowagowe kationów miedzi(II) po 24 godzinach, V oznacza objętość roztworu, a m oznacza masę poliamfolitu. Wyniki przedstawiono w tabelach 26. i 27.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} \quad [3]$$

$$R = \frac{(c_0 - c_{eq})}{c_0} \cdot 100\% \quad [4]$$

Tabela 26. Pojemność jonowa i stopień związania kationów miedzi(II) dla poliamfolitu [002] w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000$ mg/dm^3 , $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10$ ml, $m_{\text{PA}}=40$ mg, $t=24$ h)

c_0 [mg/dm^3]	$q_{298\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{308\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{318\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{328\text{K}}$ [mmol/g]	$R_{298\text{K}}$ [%]	$R_{308\text{K}}$ [%]	$R_{318\text{K}}$ [%]	$R_{328\text{K}}$ [%]
100	0,32	0,30	0,36	0,37	77	74	85	87
200	0,52	0,50	0,57	0,64	62	61	70	75
300	0,70	0,67	0,78	0,84	54	56	61	67
400	0,85	0,79	0,85	1,04	51	47	50	60
600	1,06	1,04	1,23	1,39	42	42	49	54
800	1,24	1,29	1,43	1,69	36	38	42	51
1000	1,45	1,55	1,65	1,83	34	38	39	43

Tabela 27. Pojemność jonowa i stopień związania kationów miedzi(II) dla poliamfolitu [020] w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10 \text{ ml}$, $m_{\text{PA}}=40 \text{ mg}$, $t=24 \text{ h}$)

c_0 [mg/dm^3]	$q_{298\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{308\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{318\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{328\text{K}}$ [mmol/g]	$R_{298\text{K}}$ [%]	$R_{308\text{K}}$ [%]	$R_{318\text{K}}$ [%]	$R_{328\text{K}}$ [%]
100	0,43	0,42	0,41	0,43	100	100	100	100
200	0,84	0,84	0,85	0,84	99	99	99	99
300	1,21	1,20	1,23	1,23	94	95	94	97
400	1,56	1,60	1,52	1,55	92	91	90	91
600	1,94	1,90	1,88	1,95	78	77	76	78
800	2,19	2,23	2,20	2,34	65	66	67	68
1000	2,22	2,25	2,42	2,52	52	55	58	61

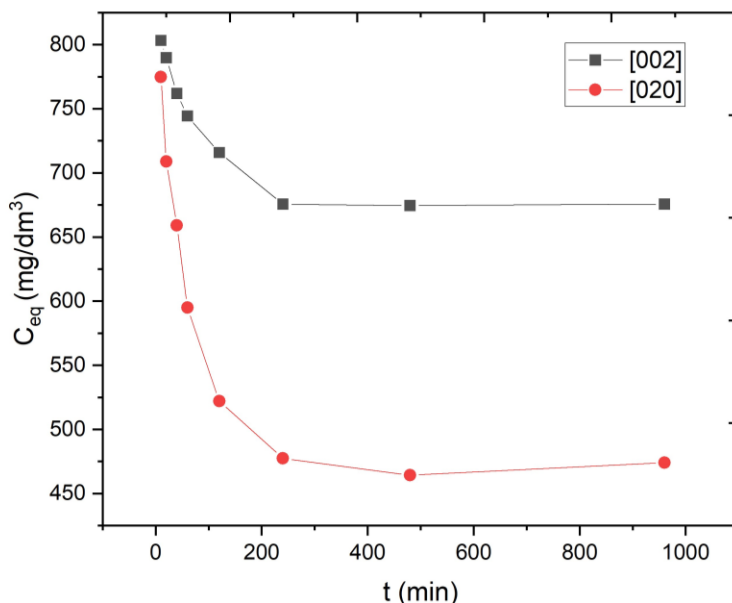
Poliamfolit [020] ma najwyższą pojemność jonową ($q=2,52 \text{ mmol/g}$) w temperaturze 328K przy stężeniu początkowym kationów miedzi(II) 1000 mg/dm^3 . Natomiast poliamfolit [002] ma najwyższą pojemność jonową ($q=1,83 \text{ mmol/g}$) w temperaturze 328K przy stężeniu początkowym kationów miedzi(II) 1000 mg/dm^3 . Warto podkreślić, że dla poliamfolitu [020] i stężeniu kationów miedzi(II) 100 i 200 mg/dm^3 , w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K, usunięcie kationów miedzi(II) (R) wynosiło prawie 100%.

Podobne wnioski zostały sformułowane na podstawie wyników badań w publikacjach przygotowanych podczas badań wstępnych, które dotyczyły wiązania kationów miedzi(II) lub niklu(II) na poliamfolicie [001] (Stala et al., 2022a; Ulatowska et al., 2023) oraz wiązania kationów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) lub (i) ołowiu(II) na innych poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego (Stala et al., 2023). W tych publikacjach również stwierdzono, że podwyższenie temperatury zwiększa efektywność procesu, a najwyższe pojemności jonowe odnotowano dla wiązania kationów metali z roztworów o najwyższych badanych stężeniach.

Podsumowując, poliamfolity [002] i [020] wiążą kationy miedzi(II) w zakresie temperatury 298–328 K. Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze zwiększa efektywność procesu, jednakże może nie mieć uzasadnienia ekonomicznego.

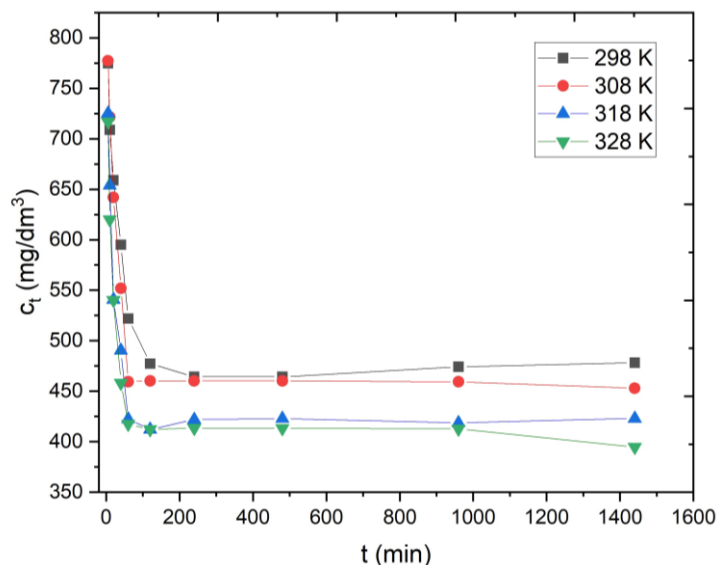
4.8. WPLYW CZASU KONTAKTU SORBENTU I TEMPERATURY NA WIĄZANIE KATIONÓW MIEDZI(II) NA WYBRANYCH POLIAMFOLITACH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Czas kontaktu sorbentu z roztworem wiązanych kationów jest ważnym parametrem potrzebnym przy projektowaniu technologii wiązania kationów metali. Dlatego też zbadano wpływ czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) na wiązanie kationów miedzi(II). Badania te wykonano w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K, na wybranych poliamfolitach [002] i [020], stosując roztwór kationów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm^3 , którego pH ustalono na 4,5 przy pomocy buforu octanowego. Eksperymenty prowadzono w sposób następujący: do próbek poliamfolitu [002] lub [020] dodano roztwory kationów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm^3 . Następnie mieszaniny wytrząsano przez 10, 20, 40, 60, 120, 240, 480, 960, 1440 minut w temperaturze 298 K, poliamfolity odwirowano, pobierano próbki roztworów z nad poliamfolitów i analizowano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Wyniki przedstawiono na wykresie 7.



Wykres 7. Zależność stężenia kationów miedzi(II) od czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) dla poliamfoliów [002] i [020] w temperaturze 298 K. ($c_0=1000 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10 \text{ ml}$, $m_{\text{PA}}=40 \text{ mg}$)

Z tych badań wynika, że wraz ze zwiększeniem czasu kontaktu poliamfolitów z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) stężenie kationów miedzi(II) spada. Poliamfolit [020] wiąże kationy miedzi(II) z wyższą skutecznością niż poliamfolit [002] w temperaturze 298 K. Wobec tego dalsze badania wykonano dla poliamfolitu [020]. Eksperymenty wykonano również dla poliamfolitu [020] w temperaturze 308, 318 i 328 K. Wyniki przedstawiono na wykresie 8.



Wykres 8. Zależność stężenia kationów miedzi(II) od czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) dla poliamfolitu [020] w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000$ mg/dm^3 , $\text{pH}=4,5$, $V=10$ ml, $m_{\text{PA}}=40$ mg)

Stężenie kationów miedzi(II) przestaje znacząco spadać już po około 120 minutach w każdej temperaturze, co oznacza, że poliamfolit [020] jest już nasycony. Jednak w temperaturze poniżej 308 K nasylenie następuje po około 240 minutach. Stopień związania kationów miedzi(II) wzrasta wraz ze wzrostem temperatury o około 10%.

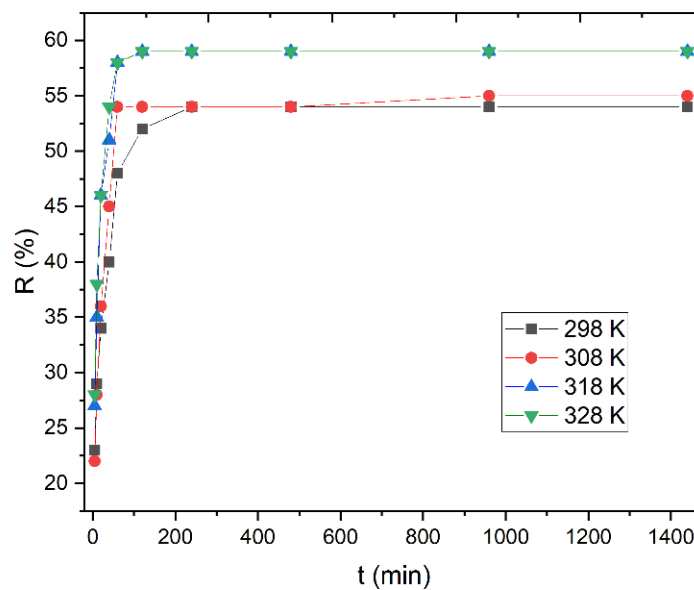
Na podstawie otrzymanych wyników obliczono pojemność jonową (q_t) poliamfolitu [020] dla kationów miedzi(II) i stopień związania (R) zgodnie ze wzorami [5] i [6], w których c_0 oznacza stężenie początkowe kationów miedzi(II), c_t oznacza stężenie kationów miedzi(II) po czasie t , V oznacza objętość roztworu, a m oznacza masę poliamfolitu. Wyniki przedstawiono w tabeli 28. i wykresie 9.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad [5]$$

$$R = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \cdot 100\% \quad [6]$$

Tabela 28. Pojemność jonowa i stopień związania kationów miedzi(II) dla poliamfolitu [020]. ($c_0=1000$ mg/dm^3 , $\text{pH}=4,5$, bufor octanowy, $V=10$ ml, $m_{\text{PA}}=40$ mg)

T [min]	$q_{298\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{308\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{318\text{K}}$ [mmol/g]	$q_{328\text{K}}$ [mmol/g]	$R_{298\text{K}}$ [%]	$R_{308\text{K}}$ [%]	$R_{318\text{K}}$ [%]	$R_{328\text{K}}$ [%]
10	0,95	0,94	1,16	1,20	23	22	27	28
20	1,23	1,18	1,47	1,62	29	28	35	38
40	1,43	1,51	1,92	1,94	34	36	46	46
60	1,72	1,92	2,18	2,27	40	45	51	54
120	2,07	2,25	2,42	2,51	48	54	58	58
240	2,21	2,26	2,42	2,51	52	54	59	59
960	2,21	2,26	2,42	2,52	54	54	59	59
1440	2,21	2,26	2,41	2,51	54	55	59	59



Wykres 9. Stopień związania kationów miedzi(II) od czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) w temperaturze 298, 308, 318 i 328 K. ($c_0=1000 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}=4,5$, $V=10 \text{ ml}$, $m_{\text{PA}}=40 \text{ mg}$)

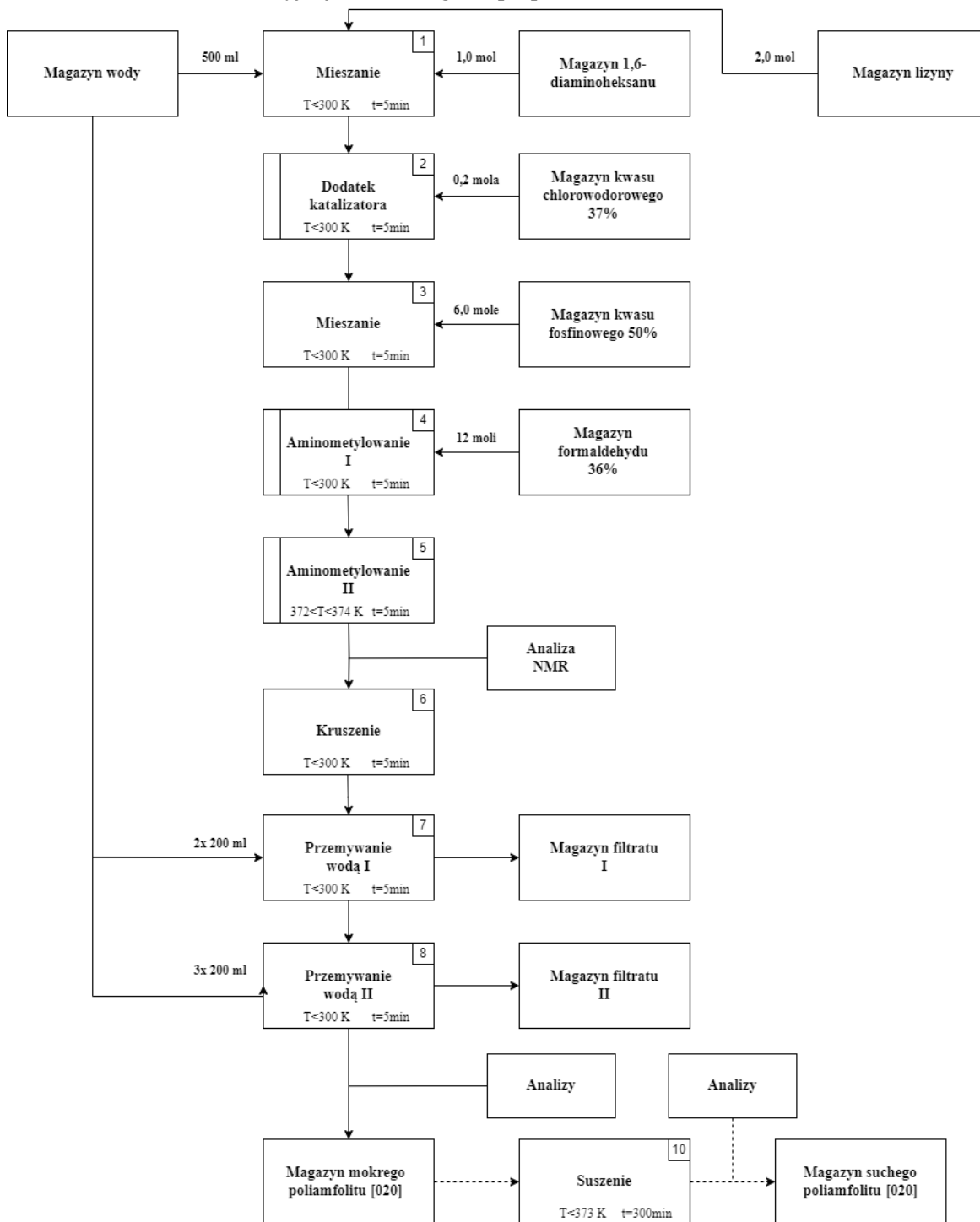
Poliamfolit [020] ma najwyższą pojemność jonową ($q=2,51 \text{ mmol/g}$) w temperaturze 328K po czasie kontaktu 24 godziny. W każdej badanej temperaturze już po 120 minutach stopień wiązania osiąga maksimum. Wzrost temperatury od 298 K do 328 K powoduje zwiększenie pojemności poliamfolitu [020] o około 14%.

Podobne wnioski zostały sformułowane na podstawie wyników badań w publikacjach przygotowanych podczas badań wstępnych, które dotyczyły wiązania kationów miedzi(II) lub niklu(II) na poliamfolicie [001] (Stala et al., 2022a; Ulatowska et al., 2023). W tych publikacjach również stwierdzono, że zwiększenie temperatury zwiększa efektywność procesu, a dłuższy czas kontaktu poliamfolitu z roztworem korzystnie wpływa na stopień związania do czasu w którym poliamfolit jest już nasycony.

Podsumowując, z tych badań wynika zwiększenie czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) i wzrost temperatury korzystnie wpływa na stopień związania miedzi(II) i pojemność jonową poliamfolitu. Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze zwiększa nieznacznie efektywność procesu, więc nie jest uzasadnione ekonomicznie.

4.9. TECHNOLOGIA POLIAMFOLITÓW POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Technologię poliamfolitu [002] przedstawiono na schemacie 61 wykonanym na podstawie syntez tych poliamfolitów w skali laboratoryjnej. Technologię zaproponowano na 1 mol 1,6-diaminoheksanu.

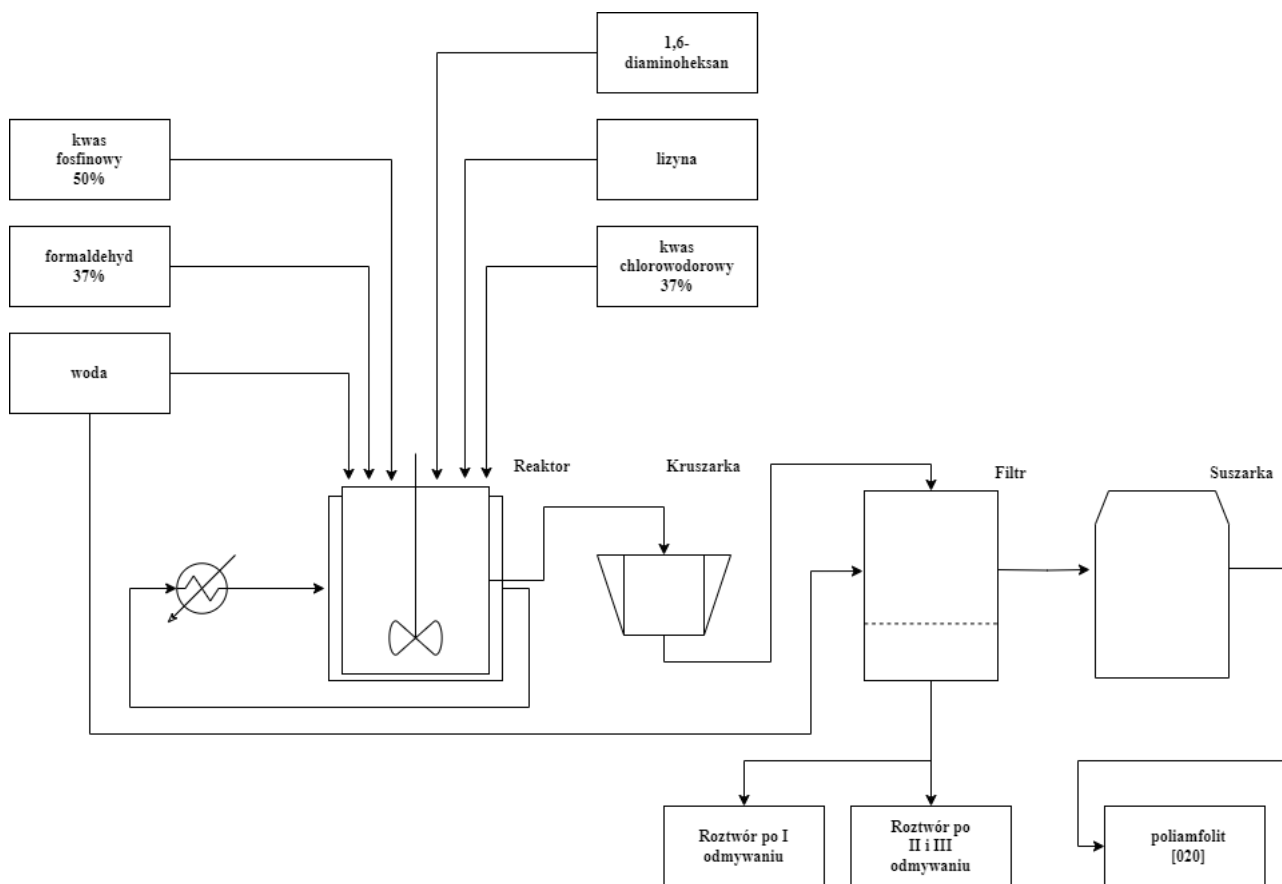


Schemat 61a. Technologia poliamfolitu [020] z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Do reaktora wprowadza się 1,0 mola 1,6-diaminoheksanu, 2,0 mole lizyny 500,0 ml wody i miesza się (1) do rozpuszczenia w temperaturze <math><300\text{ K}</math>. Do mieszaniny dodaje się (2) 0,2 mola kwasu chlorowodorowego jako katalizatora, 6,0 mole kwasu fosfinowego (3) i 12,0 moli formaldehydu (4). Następnie mieszaninę ogrzewa się mieszając (5) do temperatury 373 K, ogrzewanie kontynuuje się przez 60 minut, mieszanie zatrzymuje się w momencie zżelowania mieszaniny. Po zakończeniu reakcji i ostudzeniu zawartości reaktora, poliamfolit przenosi się do kruszarki (6), rozdrobniony poliamfolit przenosi się na filtr i przemywa wodą (7, 8). Po odmywaniu mokry poliamfolit jest magazynowany. Natomiast filtrat jest zbierany i dzielony na frakcje: frakcję pierwszą po pierwszym i drugim przemywaniu i frakcję drugą po trzecim, czwartym i piątym przemywaniu. Mokry poliamfolit może być wysuszony (9) i magazynowany także w formie suchej.

Na schemacie technologii poliamfolitu opisany jest tylko jeden cykl. W każdym następnym cyklu zebrane w magazynach produkty odpadowe można w całości zwracać do następnych cykli uzupełniając je tylko o potrzebne substraty, co wymaga prowadzenia analiz na bieżąco.

Ze schematu i opisanych procedur wynika, że do syntezy wszystkich poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego stosuje się identyczne, a do tego bardzo proste procesy i operacje jednostkowe, a co jest z tym związane także podobną aparaturę (Schemat 61b.).



Schemat 61b. Schemat aparaturowy technologii poliamfolitu [020] z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Do tej technologii wymagana jest następująca aparatura:

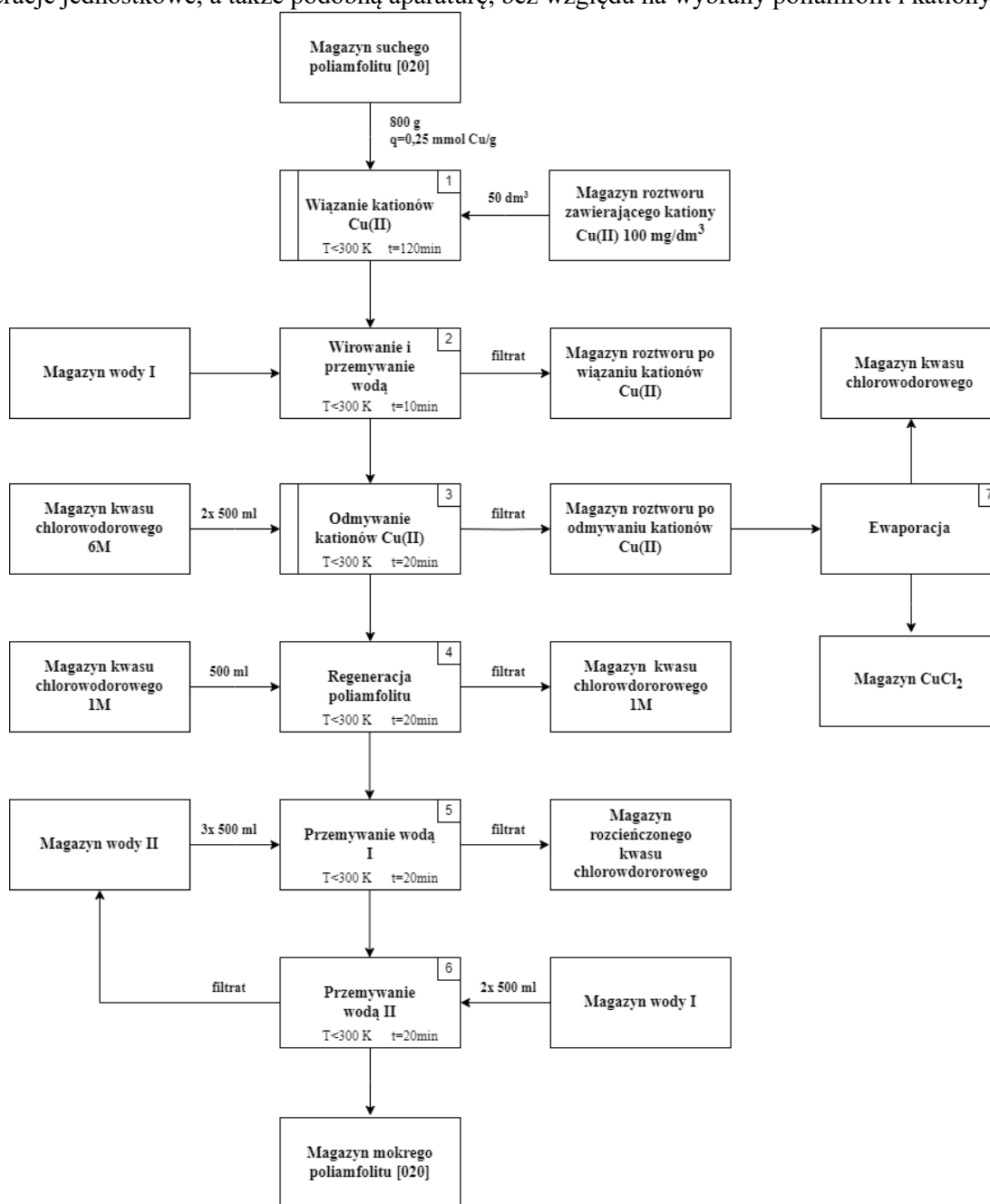
1. Reaktor zaopatrzony w mieszadło kotwicowe, płaszcz grzejny, termometr i chłodnicę zwrotną. Reaktor musi być podłączony absorbera odgazów i skroplin. (1,2,3,4,5)
2. Kruszarka. (6)
3. Filtr lub wirówka filtracyjna. (7,8)
4. Suszarka. Suszarka musi być podłączona do absorbera odgazów i skroplin. (10)

Aparatura wykorzystywana do tej technologii musi być odporna na korozję w warunkach kwasowych. Suszenie poliamfolitu jest opcjonalnym etapem, który może być wprowadzony w celu zmniejszenia kosztów transportu i odzysku wody do kolejnych cykli syntezy. Suszenie nie jest konieczne jeżeli poliamfolit ma być wykorzystany na miejscu.

4.10. TECHNOLOGIA WIĄZANIA KATIONÓW MIEDZI(II) NA POLIAMFOLITACH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Technologię wiązania miedzi(II) na poliamfolicie [020] przedstawiono na schemacie 62. wykonanym na podstawie wiązania miedzi(II) w skali laboratoryjnej. Technologię zaproponowano dla 50 dm³ roztworu zawierającego 100 mg/dm³ kationów miedzi(II).

Podobnie jak w przypadku technologii poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego, w tej technologii również stosuje się identyczne, a do tego bardzo proste procesy i operacje jednostkowe, a także podobną aparaturę, bez względu na wybrany poliamfolit i kationy metali.



Schemat 62. Technologia wiązania kationów miedzi(II) na poliamfolicie [020].

Do reaktora wprowadza się 800 g suchego poliamfolitu [020] w formie surowej o pojemności 0,25 mmol Cu(II)/g i 50 dm³ roztworu zawierającego do 100 mg/dm³ kationów miedzi(II) o pH w zakresie 3–5 i miesza się (1) przez 120 minut w temperaturze 298 K. Następnie roztwór z nad poliamfolitu wiruje się (2) na wirówce filtracyjnej i poliamfolit przemywa się wodą. Poliamfolit ze związanymi kationami miedzi(II) przenosi się do reaktora do którego dodaje się 500,0 ml 6M kwasu chlorowodorowego, miesza się (3) 10 minut w temperaturze 298 K, po czym odwirowuje się poliamfolit na wirówce filtracyjnej, a roztwór odprowadza się do magazynu roztworu miedzi(II). Odmywanie 6M kwasem chlorowodorowym powtarza się. Następnie w podobny sposób prowadzi się odmywanie 1M kwasem chlorowodorowym (4). Poliamfolit przemywa się wodą (5,6) na wirówce filtracyjnej, filtrat jest zbierany i dzielony na frakcje: frakcję pierwszą po pierwszym i drugim przemywaniu wodą i frakcję drugą po trzecim, czwartym i piątym przemywaniu wodą. Mokry poliamfolit przenoszony jest następnie do magazynu mokrego poliamfolitu [020]. Roztwór po odmywaniu kationów miedzi(II) jest zbierany i odparowywany (7). Otrzymuje się uwodniony chlorek miedzi(II) oraz odzyskuje się kwas chlorowodorowy.

Na schemacie technologii wiązania miedzi(II) opisany jest tylko jeden cykl. W każdym następnym cyklu zebrane w magazynach produkty odpadowe można w całości zawracać do następnych cykli uzupełniając je tylko o potrzebne substraty.

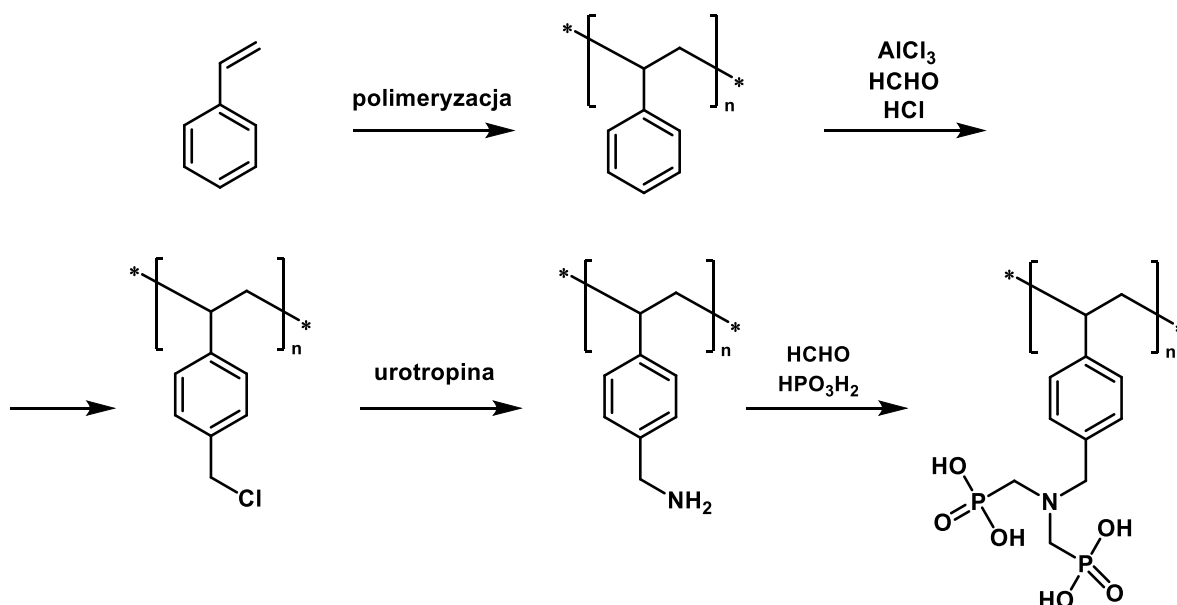
Do tej technologii wymagana jest następująca aparatura:

1. Reaktor zaopatrzony w mieszadło kotwicowe. (1,2)
2. Reaktor zaopatrzony w mieszadło kotwicowe. (3,4)
3. Wirówka filtracyjna lub filtr. (2,3,5,6)
4. Wyparka. (7)

Aparatura wykorzystywana do tej technologii musi być odporna na korozję w warunkach kwasowych.

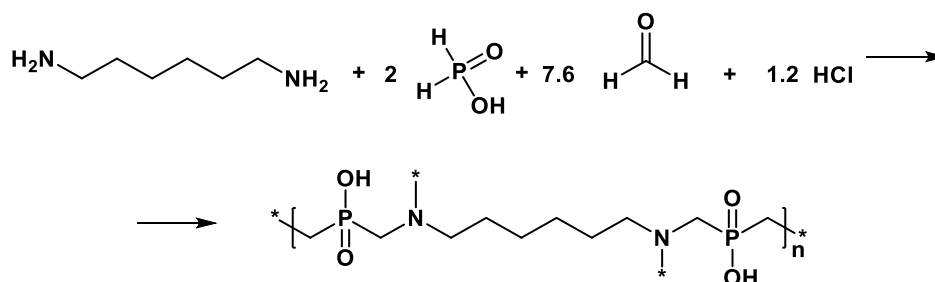
4.11. PORÓWNANIE ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO Z INNYMI SCAVENGERAMI KATIONÓW METALI

Jak wynika z przeglądu literatury, rynek poliamfolitów jest znacznie mniejszy niż rynek żywic jonowymiennych. Wprawdzie producenci oferują wiele poliamfolitów do stosowania jako scavengery kationów metali, jednak są to produkty małotonażowe. Wszystkie produkty handlowe są funkcjonalizowanymi pochodnymi polistyrenu lub polisiloksanu. Te produkty łączy jednak wada – są one trudne do syntezy w skali przemysłowej. Na przykład, synteza poliamfolitu Purolite S950 wymaga wielu procesów jednostkowych (Schemat 63.), z których dwa są szczególnie skomplikowane do realizacji, a mianowicie chlorometylowanie polistyrenu i aminowanie chlorometylowanego polistyrenu.



Schemat 63. Synteza bis(fosfonometylo)aminometylo polistyrenu.

Natomiast poliamfolity pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego są nieporównywalnie łatwiejsze do syntezy (Schemat 64.). Wszystkie substraty (1,6-diaminoheksan, kwas fosfinowy, formaldehyd) są produkowane w dużej skali przemysłowej, wobec tego są łatwo dostępne i tanie. Do tego wszystkie procesy jednostkowe można wykonać w jednym reaktorze.



Schemat 64. Synteza poliamfolitu [002] z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

Jak opisano szczegółowo w rozdziale 1.6. handlowe scavengery kationów metali mają nieco wyższą zdolność wiązania niż poliamfolity pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego. Jednak koszt wytwarzania poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego jest

znacznie niższy. Na przykład, z dokumentacji producenta Purolite S950 wynika, że ten aminometylofosfonowy poliamfolit ma pojemność jonową $q > 0,6$ mmol Ca/g. Natomiast z badań wynika, że pojemność jonowa dla kationów miedzi(II) wynosi około 0,4 mmol/g, a poliamfolit [020] z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu ma pojemność jonową dla kationów miedzi(II) około 0,25 mmol/g. Ta różnica może być z łatwością kompensowana zwiększeniem ilości tańszego poliamfolitu.

Podsumowując, z analizy literaturowej i badań własnych wynika, że poliamfolity pochodne polialkilenopoliainin i kwasu dimetylofosfinowego są lepsze niż jakiegokolwiek inne poliamfolity dostępne na rynku.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Badania opisane w niniejszej pracy skupiały się wokół zagadnień związanych z syntezą i zastosowaniem poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich funkcjonalizowanych pochodnych. W oparciu o zebraną literaturę zauważono, że syntezę tych poliamfolitów są wprawdzie opisane w literaturze patentowej, jednak wciąż brakuje danych dotyczących ich zastosowania jako sorbentów kationów metali. Dlatego istotnym było nie tylko wytworzenie tych poliamfolitów, ale także wykazanie, że mogą one wiązać wybrane kationy metali.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano 19 różnych poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego w reakcji aminometylowania kwasu fosfinowego formaldehydem i polialkilenopoliaminami lub ich funkcjonalizowanymi pochodnymi. Poliamfolity te odpowiednio scharakteryzowano i zastosowano do wiązania kationów miedzi(II).

Badania przesiewowe wykazały, że każdy z wytworzonych poliamfolitów (w formie surowej, zwitterjonowej i soli sodowej) wiąże kationy miedzi(II). Dodatkowo porównano zdolność wiązania kationów miedzi(II) z dwoma handlowymi produktami: Purolite S950 i Lewatit S100. Porównanie wykazało, że poliamfolity w formie surowej i zwitterjonowej wykazywały niższą zdolność wiązania kationów miedzi(II) niż produkty handlowe, natomiast poliamfolity w formie soli sodowej wykazywały wyższą zdolność wiązania tych kationów. W związku z tym, że wszystkie badane poliamfolity wiązały kationy miedzi(II), dokonano analizy kosztów materiałowych w celu wyboru poliamfolitów o najniższym koszcie wytworzenia. Na podstawie tych wyników do dalszych badań wybrano poliamfolit [002] z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu oraz [020] z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu.

W szczegółowych badaniach sorpcyjnych zbadano wpływ temperatury, stężenia kationów miedzi(II) i czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) na zdolność wiązania tych kationów. Wykazano, że badane poliamfolity dobrze wiążą kationy miedzi(II) w zakresie temperatury 298–328 K i w zakresie stężeń kationów miedzi(II) 100-1000 mg/dm³. Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze zwiększa efektywność procesu, jednakże może nie mieć uzasadnienia ekonomicznego. Zwiększenie czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem zawierającym kationy miedzi(II) korzystnie wpływa na stopień wiązania kationów miedzi(II) i pojemność jonową poliamfolitu. Zbadano także selektywność wiązania kationów miedzi(II) w obecności kationów wapnia(II), kobaltu(II) i niklu(II). Wykazano, że poliamfolit z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu wykazuje znaczącą selektywność wobec kationów miedzi(II) w obecności kationów zarówno wapnia(II), jak i kobaltu(II), a także niklu(II), nawet przy stężeniu aż 1000 mg/dm³ tych jonów. Zbadano możliwość regeneracji tych poliamfolitów po wiązaniu kationów miedzi(II). Wykazano, że poliamfolity w formie surowej, w formie soli sodowej i w formie zwitterjonowej dobrze wiążą kationy miedzi(II), są łatwe do regeneracji i mogą być ponownie użyte.

Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej możliwe było zaproponowanie technologii poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego. Technologia ta nie wymaga stosowania skomplikowanych procesów i operacji jednostkowych. Jest prosta w wykonaniu i w jej wyniku otrzymuje się powtarzalne produkty. Można zatem powiedzieć, że przedstawiona technologia poliamfolitów jest gotową procedurą, którą można zastosować w skali półtechnicznej. Ostatnim etapem było zaproponowanie technologii wiązania i odzysku kationów miedzi(II) na poliamfolitach pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego. Technologia ta zakłada, że stosując nadmiar poliamfolitu prowadzi się wiązanie kationów miedzi(II) do całkowitego usunięcia tych kationów,

poliamfolity po użyciu regeneruje się, a z odzyskanych kationów miedzi(II) można otrzymać chlorek miedzi(II).

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Poliamfolity pochodne polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodne można otrzymać w prosty sposób w skali laboratoryjnej i półtechnicznej.
2. Poliamfolity pochodne polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodne skutecznie wiążą kationy miedzi(II).
3. Poliamfolity pochodne polialkilenopoliain i kwasu dimetylofosfinowego spełniają kryteria stawiane sorbentom stosowanym w przemyśle: są tanie, łatwe do syntezy, charakteryzują się wysoką pojemnością jonową, są trwałe i można je regenerować.
4. Przeprowadzone badania stanowią podstawę do dalszego rozwoju technologii poliamfolitów i zastosowania ich do szerszej grupy zanieczyszczeń (takich jak oksyaniony, związki organiczne).

6. PROCEDURY LABORATORYJNE

6.1. MATERIAŁY I METODY ANALITYCZNE

MATERIAŁY

Wykorzystane w badaniach odczynniki wymieniono w tabeli 29a.

Tabela 29a. Odczynniki wykorzystane w badaniach z informacją dotyczącą klasy czystości i nazwą producenta.

Nr	Nazwa (skrót)	Klasa czystości	Producent
1.	1,6-diaminoheksan (1,6-DAH)	cz.d.a.	Sigma Aldrich
2.	bis(heksametyleno)triamina (BHMTA)	techniczny	Sigma Aldrich
3.	bis(3-aminopropyl)amina (BAPA)	techniczny	Sigma Aldrich
4.	paraformaldehyd	cz.d.a.	ThermoFisher
5.	kwasy fosfinowy 50% (H ₂ P(O)OH)	cz.d.a.	ThermoFisher
6.	kwasy fosfonowy (HPO(OH) ₂)	cz.d.a.	POCH
7.	Lizyna (Lys)	cz.d.a.	POCH
8.	kwasy glutaminowy (Glu)	cz.d.a.	POCH
9.	kwasy chlorooctowy	cz.d.a.	POCH
10.	kwasy aminometylofosfonowy (AMPA)	99.9%	PWr
11.	kwasy chlorowodorowy 37%	cz.d.a.	POCH
12.	tlenek propylenu	cz.d.a.	Sigma Aldrich
13.	wodorotlenek sodu	cz.d.a.	POCH
14.	wodorowęglan sodu	cz.d.a.	POCH
15.	chlorek miedzi(II) dihydrat	cz.d.a.	POCH
16.	chlorek kobaltu(II) heksahydrat	cz.d.a.	POCH
17.	chlorek niklu(II) heksahydrat	cz.d.a.	POCH
18.	chlorek wapnia(II) bezwodny	cz.d.a.	POCH
19.	bufor octanowy pH 4.5, 1M	cz.d.a.	Sigma Aldrich
20.	bufor fosforanowy pH 7.4, 1M	cz.d.a.	Sigma Aldrich
21.	kuprizon	cz.d.a.	Sigma Aldrich
22.	Lewatit S100	brak danych	Lenntech
23.	Purolite S950	brak danych	Purolite

METODY ANALITYCZNE

Monitorowanie przebiegu reakcji

Analiza ³¹P i ¹H NMR

Przebieg syntez poliamfolitów i półproduktów monitorowano za pomocą widm ³¹P i ¹H NMR. Pobierano 0,2 ml badanego roztworu i mieszano z 0,4 ml wody w próbówce NMR, następnie do próbówki wprowadzano insert D₂O i mierzono na spektrofotometrze magnetycznego rezonansu jądrowego.

Pomiar stężenia kationów

Stężenie jonów metali oznaczano metodami spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS), atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) lub metodą miareczkowania kolorymetrycznego i metodą kuprizonową.

Miareczkowanie kolorymetryczne

Ciecz zdekantowaną z nad badanej próbki żywicy wiruje się w wirówce laboratoryjnej przez 5 minut przy prędkości obrotowej 4000 obr/min. Po odwirowaniu ciecz dekantuje się ponownie do szklanej probówki i porównuje się barwę roztworu do barwy roztworów odniesienia o znanym stężeniu kationów miedzi(II) (0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60 mmol/dm³). W przypadku pojawienia się niebieskiego zabarwienia zapisuje się wartość stężenia roztworu o barwie zgodnej z barwą badanej próbki.

Spektrofotometryczne oznaczanie miedzi metodą kuprizonową

Do kolby analitycznej 25,0 ml wprowadza się 5,0 ml 0,1M buforu fosforanowego pH 7,4, 0,1 ml badanego roztworu i 3,0 ml 0,1% roztworu kuprizonu (50% etanol, 50% woda), następnie po wymieszaniu uzupełnia się wodą do 25,0 ml. Po 10 minutach mierzy się absorbancję na spektrofotometrze UV-Vis przy długości fali 600 nm wobec wody dejonizowanej jako roztworu odniesienia. Następnie na podstawie uprzednio przygotowanej krzywej wzorcowej oblicza się stężenie jonów miedzi.

APARATY

Aparaty wykorzystane w pomiarach i informacje dotyczących modeli i producentów zamieszczono w tabeli 29b.

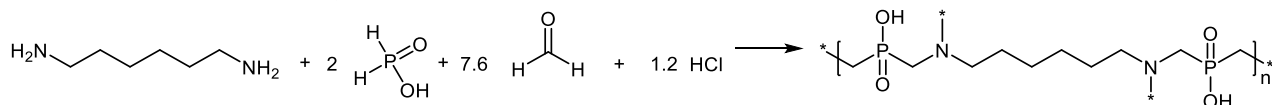
Tabela 29b. Aparaty wykorzystane do pomiarów analitycznych.

Nr	Nazwa aparatu	Model	Producent
1.	Spektrometr absorpcji atomowej (AAS)	iCE 3000 Series	Thermo Scientific
2.	Spektrometr masowy z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)	7900 ICP-MS	Agilent
3.	Spektrometr magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)	Avance 600 MHz	Bruker
4.	Spektrofotometr UV-Vis	Evolution 201	Thermo Scientific

6.2. SYNTEZY ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

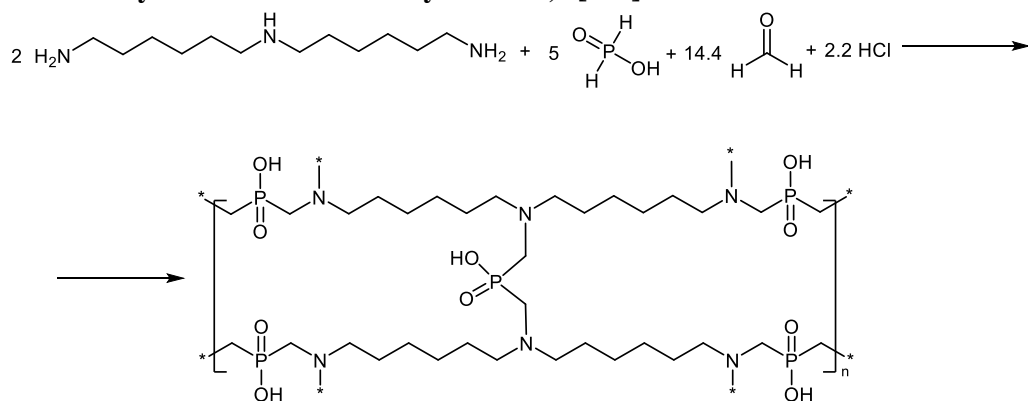
Syntezę żywic poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, kwasu dimetylofosfinowego i formaldehydu wykonano według modyfikacji opisów patentowych (Soroka et al., 2012).

6.2.1. Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [002]



1,6-diaminoheksan (0,10 mola, 11,6 g) miesza się z wodą (36,0ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,20 mola, 22,0 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,76 mola, 21,6 g) oraz wodę (44,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę mokrego żelu (0,5g) i maceruje się wodą (2,0ml) w łaźni ultradźwiękowej przez minutę, po czym próbkę wiruje się, pobiera 0,60 ml roztworu z żelu i mierzy się widma ^{31}P i ^1H NMR. NMR(Insert D_2O , H_2O , $\delta[\text{ppm}]$: ^{31}P NMR(162MHz):0,456 (H_3PO_4), 5,4, 16,2, 29,3 (związki polimeryczne). Stosunek sygnału do szumów na widmie ^{31}P wynosi około 5, co oznacza, że w roztworze praktycznie nie ma rozpuszczalnych związków fosforu. Przy dużym powiększeniu widać sygnały od śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4) i niewielkie ilości rozpuszczalnych związków polimerycznych (5,4, 16,2, 29,3), co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się do struktury poliamfolitu, a stopień przereagowania kwasu fosfinowego wyniósł 1,0. Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesączu około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378 K do stałej masy i otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [002] z wydajnością 100%, w postaci brunatnoczerwonego proszku, która zawiera 6,7 mol/kg grup fosfinowych oraz 6,7 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze $(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2)_n$ wynosi 296,2 g/mol.

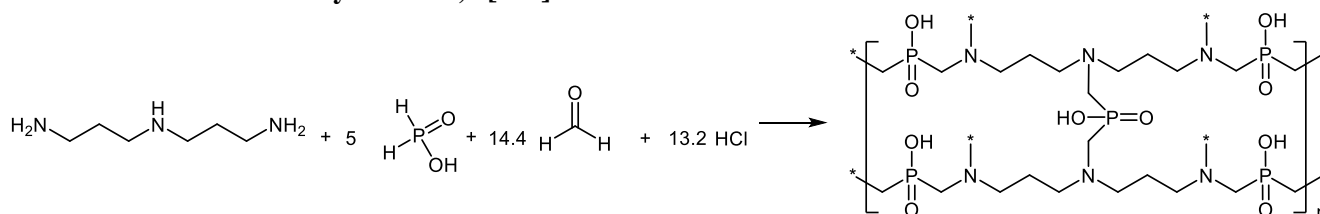
6.2.2. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:5:14,4 [001]



Bis(heksametyleno)triaminę (0,10 mola, 13,12 g) miesza się z wodą (36,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,25 mola, 26,0 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się

paraformaldehyd (0,72 mola, 21,6 g) oraz wodę (34,0 ml) i postępuje się tak jak w przypadku opisanym w rozdziale 6.2.1. NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: ³¹P{H} NMR(162MHz): 0,45 (H₃PO₄), 5,0 (HPO(OH)₂), 13,0-18,0 (rozpuszczalne oligomery zawierające grupę fosfinową). Na widmie ³¹P{H} tylko niewielkie sygnały od śladowych ilości rozpuszczalnych oligomerów zawierających grupę fosfinową (13,0-18,0) kwasu fosforowego (0,46) oraz kwasu fosfonowego (5,0), co oznacza, że w roztworze praktycznie nie ma rozpuszczalnych związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego żelu, nierozpuszczalnego w wodzie. Stopień przereagowania kwasu fosfinowego wyniósł 1,0. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [001] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 5,6 mol/kg grup fosfinowych oraz 6,7 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₃₅H₇₆N₆O₁₀P₅)_n wynosi 894,9 g/mol.

6.2.3. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropyl)aminy i kwasu dimetylofosfinowego w stosunku molowym 1:5:14,4 [008]



Bis(3-aminopropyl)aminę (0,10 mola, 13,12 g) miesza się z wodą (36,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,25 mola, 26,0 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,72 mola, 21,6 g) oraz wodę (34,0 ml) i postępuje się tak jak w przypadku opisanym w rozdziale 6.2.1. NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: ³¹P NMR(162MHz):0,4 (H₃PO₄), 5,7d (H₂P(O)(OH)), 16,6, 17,4, 19,8, 31,2, 33,5 (związki polimeryczne). Na widmie ³¹P stosunek sygnału do szumów wynosi około 10, co oznacza, że w roztworze praktycznie nie ma rozpuszczalnych związków fosforu, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się w strukturę otrzymanego żelu, nierozpuszczalnego w wodzie. Natomiast przy dużym powiększeniu widać sygnały od śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4s), kwasu fosfonowego (5,7d) i niewielkie ilości rozpuszczalnych związków polimerycznych (5,4, 16,6, 17,4, 19,8, 31,2, 33,5), a stopień przereagowania kwasu fosfinowego wyniósł 1,0. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [008] z wydajnością 77% w postaci ciemnopomarańczowego proszku, która zawiera 7,0 mol/kg grup fosfinowych oraz 8,4 mol/kg grup. Masa molowa meru żywicy o wzorze (C₂₂H₄₉N₆O₁₀P₅)_n wynosi 712,5 g/mol.

6.3. SYNTEZY ŻYVIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO FUNKCJONALIZOWANYCH POCHODNYMI KWASU AMINOMETYLOFOSFONOWEGO

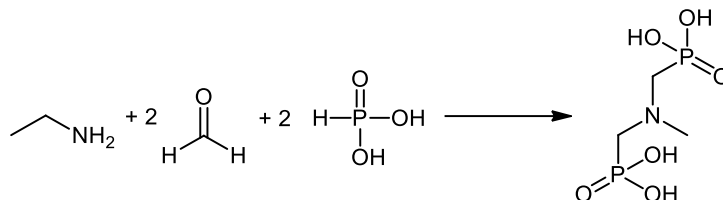
Jonity z grupą aminometylofosfonową są znanymi i dobrymi scavengerami kationów metali. Dlatego zbadano możliwość syntezy poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego z fragmentami strukturalnymi kwasu aminometylofosfonowego.

Synteza kwasu aminometylofosfonowego jest znana i opisana w literaturze (Moedritzer & Irani, 1966; Soroka, 1989) i dokumentach patentowych (Engelmann & Pikl, 1942; Soroka, 1991). W skali laboratoryjnej najłatwiej jest otrzymać ten związek w następującej sekwencji reakcji:

mol/kg grup fosfonowych oraz 6,2 mol/kg grup aminowych.

Wadą tej metody jest konieczność użycia kosztownego kwasu aminometylofosfonowego. Dlatego lepiej jest wykorzystać metodę, w której najpierw częściowo fosfonometyluje się poliaminę kwasem fosfonowym i formaldehydem, a następnie mieszanina ta jest wprost wykorzystywana do syntezy poliamfolitów aminometylofosfinowych dając poliamfolit zawierający zarówno podstawniki fosfinowe jak i fosfonowe.

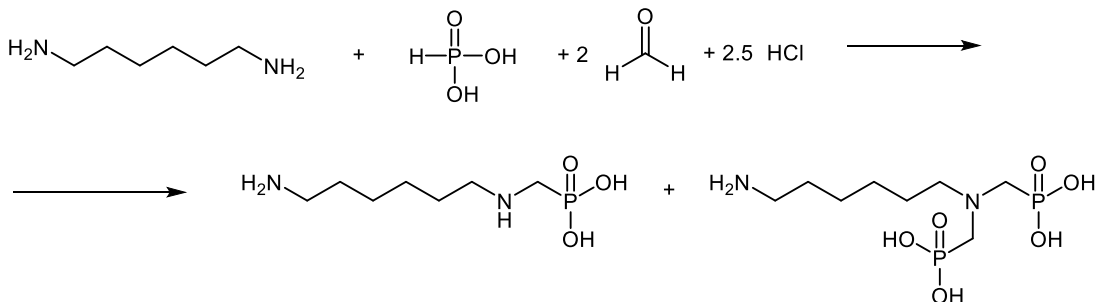
Syntezy częściowo N-fosfonometylowanych pochodnych polialkilenopoliamin wykonano według modyfikacji metody opisanej przez Moedritzer i Irani (Moedritzer & Irani, 1966), która polega na reakcji aminometylowania kwasu fosfonowego formaldehydem i aminami, które posiadają co najmniej jedną grupę NH na przykład:



Schemat 67. Aminometylowanie kwasu fosfonowego etylenoaminą i formaldehydem.

Z wniosków zawartych w publikacji (Moedritzer & Irani, 1966) wynika, że kolejność reakcji fosfonometylowania jest następująca: $R_2NH > RNH_2 > NH_3$, zatem w reakcji polialkilenopoliamin z niedomiarem kwasu fosfonowego i formaldehydu, powinny powstawać głównie produkty zawierające ugrupowanie $-CH_2N[CH_2P(O)(OH)_2]$.

6.3.2. N-Fosfonometylowanie 1,6-diaminoheksanu kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [004]

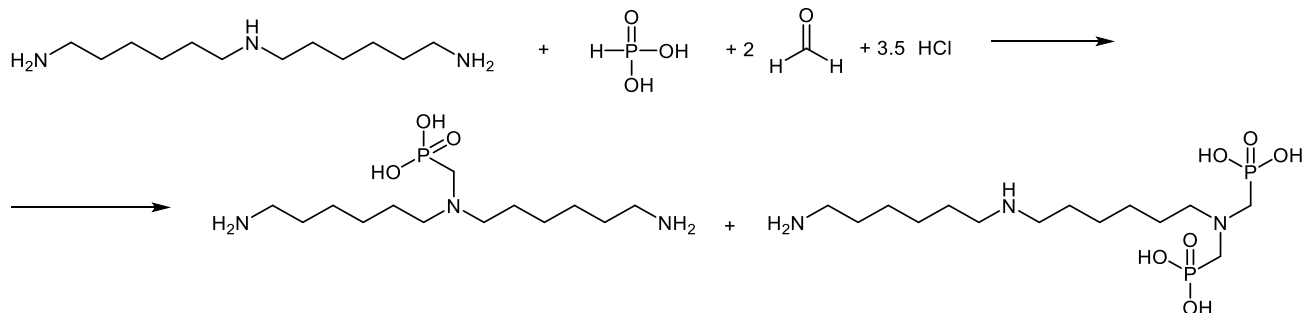


1,6-diaminoheksan (0,10 mola, 11,6 g) rozpuszcza się w wodzie (36,0 ml), a następnie wkrapla się 12M kwas chlorowodorowy (0,25 mola, 20,8 ml) i miesza się, aż do zniknięcia par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfonowy (0,10 mola, 8,2 g) oraz wodę (5,0 ml) i miesza się, aż do rozpuszczenia. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,20 mola, 6,0 g) i wodę (12,2 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373K przez 2 godziny pod chłodnicą zwrotną, po czym pobiera się próbkę mieszaniny (0,2 ml) rozpuszcza się w wodzie (0,4 ml) i mierzy widma ^{31}P , i 1H NMR. Głównymi składnikami mieszaniny widocznymi na widmie są produkty N,N'-bisfosfonometylowania 1,6-diaminoheksanu (9,05, 80,5% molP; 9,45, 3,5% molP), produkty N-fosfonometylowania 1,6-diaminoheksanu (11,41, 14,4% molP), nieprzereagowany kwas fosfonowy (5,17, 0,1% molP) oraz kwas fosforowy (0,35, 2,6% molP). Stopień przereagowania kwasu fosfonowego wyniósł 0,99.

NMR: ^{31}P NMR(162MHz):0,352s (H_3PO_4 , 2,2% molP), 5,168d [$HP(O)(OH)_2$], 0,1% molP), 9,05t ($>N(CH_2P)$, 80,5% molP), 9,45t ($>N(CH_2P)$, 3,5% molP), 11,41t ($>N(CH_2P)$, 13,4% molP), 22,84 ($HOCH_2P$, 0,35% molP).

Roztwór fosfonometylowanego 1,6-diaminoheksanu oznaczony jako [004] użyto wprost do syntezy żywicy poliamfolitowej.

6.3.3. N-Fosfonometylowanie bis(heksametyleno)triaminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [992]

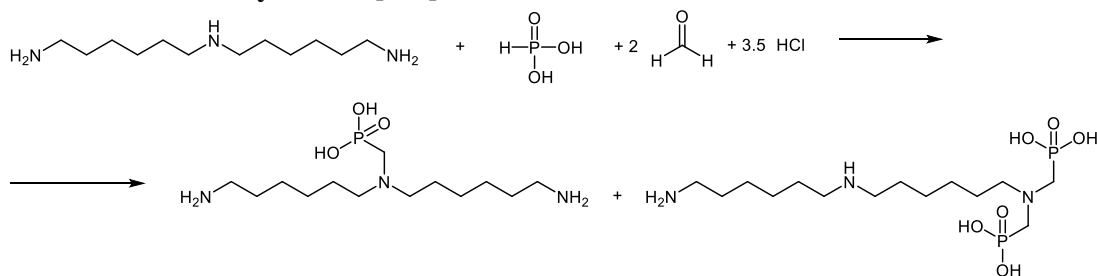


Bis(heksametyleno)triaminę (0,10 mola, 21,5 g) rozpuszcza się w wodzie (36,0 ml), a następnie wkrapla się 12M kwas chlorowodorowy (0,35 mola, 29,2 ml) i miesza się, aż do zniknięcia par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfonowy (0,10 mola, 8,2 g) oraz wodę (5,0 ml) i miesza się, aż do rozpuszczenia. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,20 mola, 6,0 g) i wodę (12,2 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373K przez 2 godziny pod chłodnicą zwrotną, , po czym pobiera się próbkę mieszaniny (0,2 ml) rozpuszcza się w wodzie (0,4 ml) i mierzy widma ^{31}P , i ^1H NMR. Głównymi składnikami mieszaniny widocznymi na widmie są produkty N,N-bisfosfonometylowania bis(heksametyleno)triaminy (9,030, 56,4% molP; 9,044, 1,8% molP), produkty N-fosfonometylowania bis(heksametyleno)triaminy (9,694, 26,8% molP; 11,404, 14,2%) oraz kwas fosforowy (0,335, 0,5% molP). Stopień przereagowania kwasu fosfonowego wyniósł 1,0.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(162MHz):0.33 (H_3PO_4 , 0,5% molP), 9,03 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 56,4% molP), 9,44 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 1,8% molP), 9,69 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 26,8% molP), 11,40 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 14,2% molP), 22,86 (HOCH_2P , 0,2% molP).

Roztwór fosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy oznaczony jako [992] użyto wprost do syntezy żywicy poliamfolitowej.

6.3.4. N-Fosfonometylowanie bis(heksametyleno)triaminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:2:4 [007]



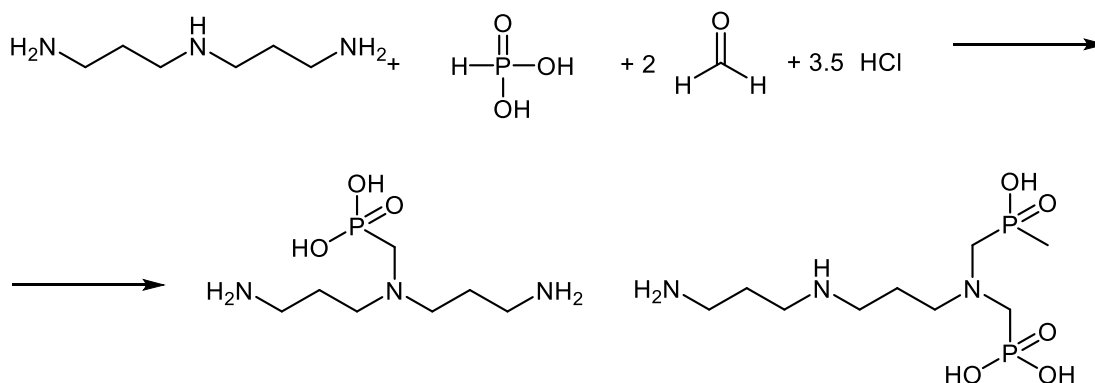
Bis(heksametyleno)triaminę (0,10 mola, 21,5 g) rozpuszcza się w wodzie (36,0 ml), a następnie wkrapla się 12M kwas chlorowodorowy (0,35 mola, 29,2 ml) i miesza się, aż do zniknięcia par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfonowy (0,20 mola, 16,4 g) oraz wodę (10,0 ml) i postępuje tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.3.3. Głównymi składnikami mieszaniny widocznymi na widmie są produkty N,N-bisfosfonometylowania bis(heksametyleno)triaminy (11,1, 68,0% molP), produkty N-fosfonometylowania bis(heksametyleno)triaminy (11,4, 21,3% molP; 13,1, 8,0% molP), nieprzereagowany

kwask fosfonowy (7,3, 1,8%molP) oraz kwas fosforowy (2,95, 0,7%molP). Stopień przereagowania kwasu fosfonowego wyniósł 0,98.

NMR: ^{31}P NMR(162MHz):2,952s (H_3PO_4 , 0,7% molP), 7,334d [$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 1,8% molP), 11,08m ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 68,0% molP), 11,56m ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 21,5% molP), 13,16m ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 8,0% molP).

Roztwór fosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy oznaczony jako [007] użyto wprost do syntezy żywicy poliamfolitowej.

6.3.5. N-Fosfonometylowanie bis(3-aminopropyl)aminy kwasem fosfonowym i formaldehydem w stosunku molowym 1:1:2 [009]

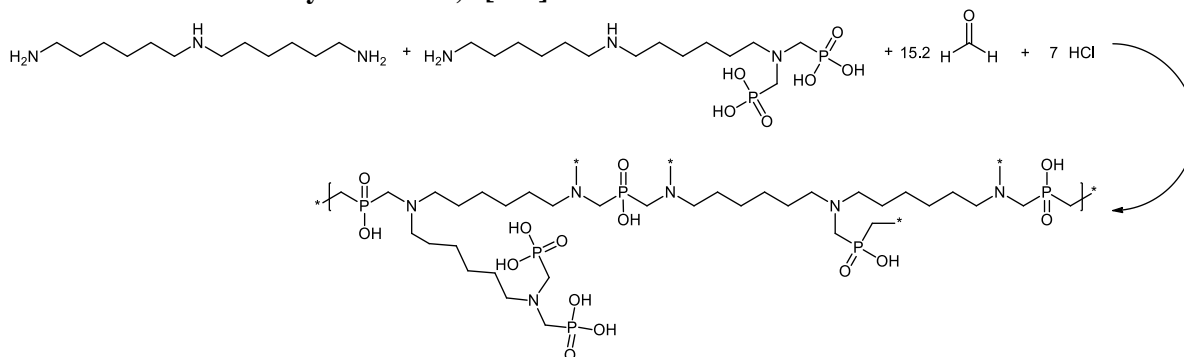


Bis(3-aminopropyl)aminę (0,10 mola, 13,1 g) rozpuszcza się w wodzie (36,0 ml), a następnie wkrapla się 12M kwas chlorowodorowy (0,35 mola, 29,2 ml) i miesza się, aż do zniknięcia par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfonowy (0,10 mola, 8,2 g) oraz wodę (5,0 ml) i miesza się, aż do rozpuszczenia. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,20 mola, 6,0 g) i wodę (12,2 ml) i postępuje tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.3.3. Głównymi składnikami mieszaniny widocznymi na widmie są produkty N,N-bisfosfonometylowania bis(3-aminopropyl)aminy (8,3-8,7, 75,5% molP), produkty N-fosfonometylowania bis(3-aminopropyl)aminy (10,6, 14,2% molP), nieprzereagowany kwas fosfonowy (5,1, 3,8%molP) oraz kwas fosforowy (0,34, 6,5%molP). Stopień przereagowania kwasu fosfonowego wyniósł 0,96.

NMR: ^{31}P NMR(162MHz) [009A2]: 0,3s (H_3PO_4 , 6,5% molP), ($\text{HPO}(\text{OH})_2$, 3,8% molP), 8,3-8,7 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 75,5% molP), 10,6 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 14,2% molP), 13,4 ($>\text{N}(\text{CH}_2\text{P})$, 2,0% molP), 22,8 (HOCH_2P , 0,2% molP).

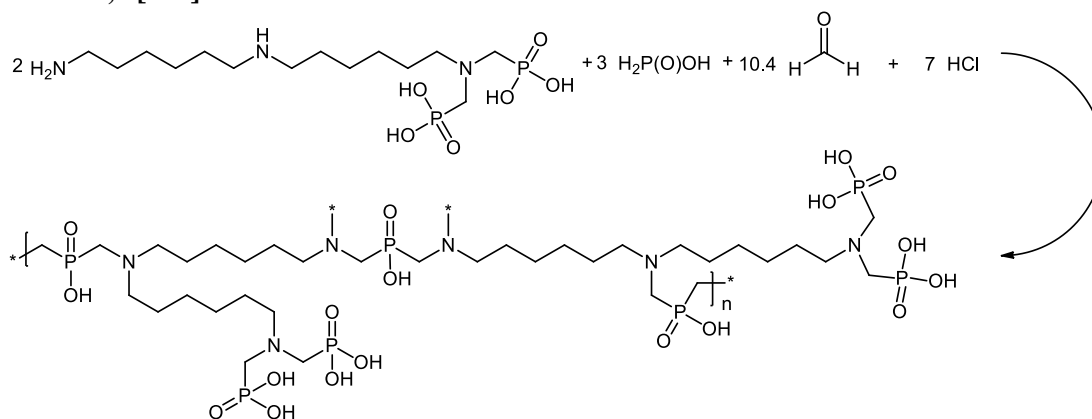
Roztwór fosfonometylowanej bis(3-aminopropyl)aminy oznaczony jako [009] użyto wprost do syntezy żywicy poliamfolitowej.

6.3.7. Synteza żywicy poliamfolitowej fosfinowo-fosfonowej z bis(heksametyleno)triaminy, N,N'-bisfosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:15,2 [003]



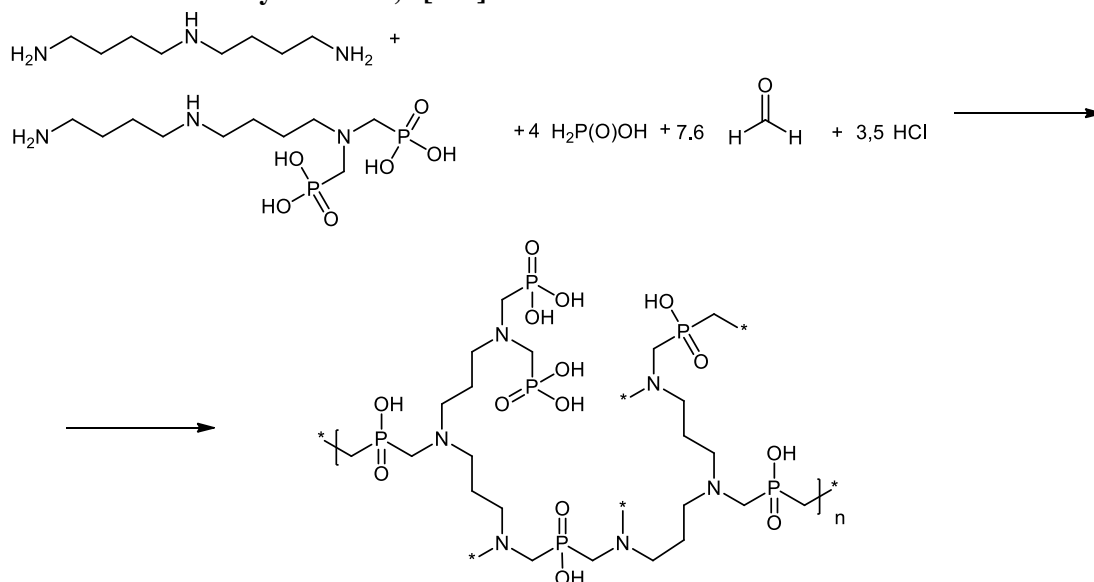
Do mieszaniny [992] surowej N,N-bisfosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy (0,40 mola grup NH) dodaje się kwas fosfinowy (0,20 mola, 22,0ml) i miesza się przez 5 minut. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,76 mola, 21,6 g) oraz wodę (44,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 2 godziny pod chłodnicą zwrotną, po czym pobiera się próbkę roztworu wodnego z żelu (0,6 ml) i mierzy widma ^{31}P , i ^1H NMR. ^{31}P NMR(162MHz):0,485s (H_3PO_4), 4,95d ($\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$), 8,56m, 9,13m ($>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$), 16,67, 27,58, 28,45, 31,82 (związki polimeryczne). Stosunek sygnału do szumów na widmie ^{31}P wynosi około 2, co oznacza, że w roztworze praktycznie nie ma rozpuszczalnych związków fosforu. Przy dużym powiększeniu widać ślady kwasu fosforowego (0,4), ślady kwasu fosfinowego (4,9), ślady związków posiadających grupę aminometylofosfonową (8,6) i niewielkie ilości rozpuszczalnych w wodzie związków polimerycznych (16,7, 27,6, 28,4, 31,8), co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się do struktury poliamfolitu. Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesączu około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378K do stałej masy. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową z wydajnością w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 2,0 mol/kg grup fosfonowych, 4,0 mol/kg grup fosfinowych oraz 6,1 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{35}\text{H}_{79}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_6)_n$ wynosi 993,9 g/mol.

6.3.8. Synteza żywicy poliamfolitowej fosfinowo-fosfonowej z N,N'-bisfosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:10,4 [005]



Do mieszaniny [007] surowej N,N-bisfosfonometylowanej bis(heksametyleno)triaminy (0,30 mola grup NH) dodaje się kwas fosfinowy (0,15 mola, 15,6 ml) i miesza się przez 5 minut. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,54 mola, 16,2 g) oraz wodę (32,0 ml) i postępuje tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.3.7. ^{31}P NMR(162MHz): 0,4 (H_3PO_4 , 0,7% molP), 5,1d (HP(O)(OH)_2 , 0,4% molP) 8,8-29,8 (związki polimeryczne, 98,9% molP). Na widmie ^{31}P widoczne są sygnały od głównych produktów reakcji, czyli rozpuszczalnych związków polimerycznych, w zakresie 8,9-29,8, śladowe ilości kwasu fosforowego (0,4), kwasu fosfonowego (5,1d). Mieszaninę oddestylowuje się na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia kwasu chlorowodorowego i formaldehydu, a następnie suszy się w temperaturze 378K do stałej masy iotrzymuje się żywicę poliamfolitową i otrzymuje się rozpuszczalną w wodzie żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [005] z wydajnością 99% w postaci jasnożółtego oleju, która zawiera 3,7 mol/kg grup fosfonowych, 2,8 mol/kg grup fosfinowych oraz 5,6 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{P}_7)_n$ wynosi 1105,9 g/mol.

6.3.9. Synteza żywicy poliamfolitowej fosfinowo-fosfonowej z bis(3-aminopropyl)aminy, N,N'-bis(fosfonometylowanej) bis(3-aminopropyl)aminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:7,6 [015]

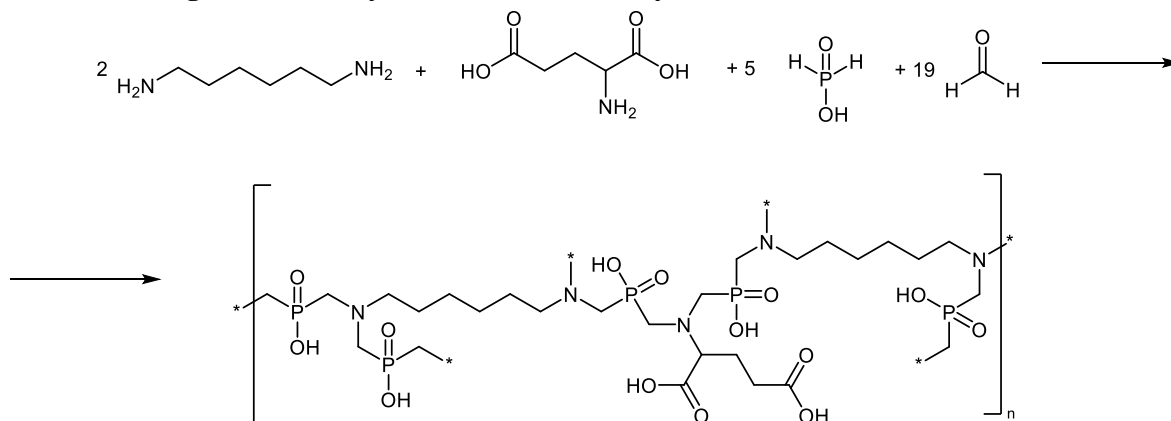


Do mieszaniny [009] surowej N,N-bisfosfonometylowanej bis(3-aminopropyl)aminy (0,40 mola grup NH) dodaje się kwas fosfinowy (0,20 mola, 21,0 ml) i miesza się przez 5 minut. Następnie dodaje się paraformaldehyd (0,76 mola, 22,8 g) oraz wodę (44,0 ml) i postępuje tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.3.7. ^{31}P NMR(162MHz): 0,4s (H_3PO_3), 4,9d [HP(O)(OH)_2], 9,0-12,0 (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfonową), 15,0-21,0 (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). Na widmie ^{31}P NMR widać przede wszystkim sygnały od oligomerów poliamfolitu rozpuszczalnego w wodzie (9,0-12,0), śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4) oraz kwasu fosfonowego (5,7). Stopień przereagowania kwasu fosfinowego wyniósł 1,0. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [015] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 1,3 mol/kg grup fosfonowych, 2,6 mol/kg grup fosfinowych oraz 3,8 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_6)_n$ wynosi 839,6 g/mol.

6.4. SYNTEZY ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO FUNKCJONALIZOWANYCH KWASAMI AMINOKARBOKSYLOWYMI

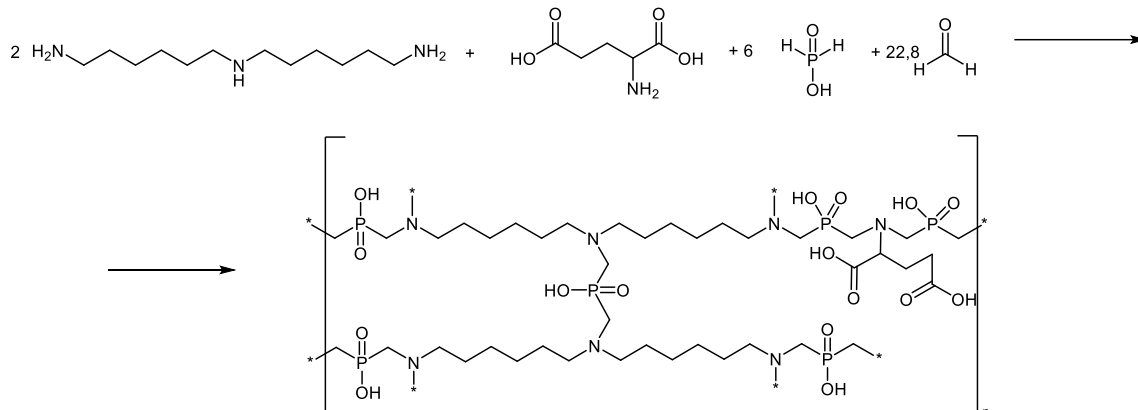
Żywice poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin, kwasu dimetylofosfinowego funkcjonalizowanych kwasami aminokarboksyłowymi otrzymano według zmodyfikowanego sposobu opisanego w dokumencie patentowym przez Sorokę i wsp. (Soroka et al., 2015; Soroka & Goldman, 2008).

6.4.1. Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:5:19 [028]



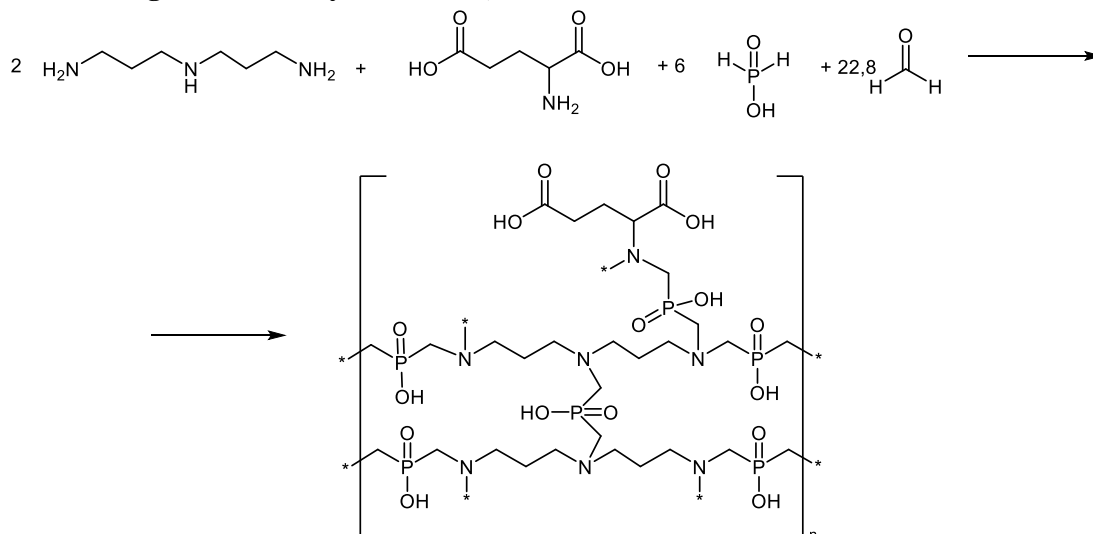
1,6-diaminoheksan (0,10 mola, 11,60 g) i kwas glutaminowy (0,05 mola, 7,36 g) miesza się z wodą (35,0 ml). Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,25 mola, 26,0 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,95 mola, 29,50 g) oraz wodę (60,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 394K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę mokrego żelu (0,50 g) i maceruje się wodą (2,0 ml) w łaźni ultradźwiękowej przez minutę, po czym próbkę wiruje się, pobiera 0,60 ml roztworu z żelu i mierzy się widma ^{31}P , i ^1H NMR. Na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR widać niewielkie sygnały pochodzące od śladowych ilości kwasu fosfonowego (4,7) i śladowych ilości oligomerów rozpuszczalnych w wodzie (7,8-8,9, 16,0). Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesączu około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378K do stałej masy i otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [028] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,0 mol/kg grup fosfinowych, 2,4 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,0 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{P}_5)_n$ wynosi 844,7 g/mol.

6.4.2. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu 2:1:6:22,8 [022]



Bis(heksametyleno)triaminę (0,10 mola, 21,50 g) i kwas glutaminowy (0,05 mola, 7,36 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,10 mola, 8,3 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,30 mola, 31,2 ml) i paraformaldehyd (1,14 mola, 34,00 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ³¹P NMR: 0,45s (H₃PO₄), 4,52d (HP(O)(OH)₂), związki polimeryczne zawierające grupy fosfonowe (7,70m), związki polimeryczne zawierające grupy fosfinowe (16,20m). Na widmie ³¹P NMR widać niewielkie sygnały pochodzące od kwasu fosforowego (0,45s) i kwasu fosfonowego (4,5d) oraz śladowych ilości oligomerów zawierających grupy fosfinowe(16,2m) i fosfonowe (7,7m). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [022] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 5,3 mol/kg grup fosfinowych, 1,8 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,2 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₄₃H₉₁N₇O₁₆P₆)_n wynosi 1148,0 g/mol.

6.4.3. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropylo)aminy, kwasu glutaminowego, kwasu fosfinowego i formaldehydu 2:1:6:22,8 [029]

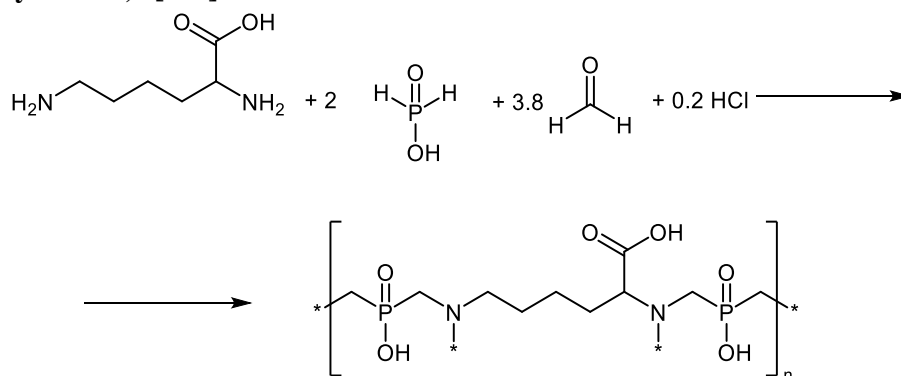


Bis(3-aminopropylo)aminę (0,10 mola, 13,10 g) i kwas glutaminowy (0,05 mola, 7,36 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,30 mola, 31,2 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (1,14 mola, 34,00 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje

się tak, jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. Otrzymany poliamfolit w postaci miodowatej cieczy odparowuje się na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia kwasu chlorowodorowego, wody i formaldehydu. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [029] z wydajnością 100% w postaci ciemnożółtej miodowatej cieczy, która zawiera 6,3 mol/kg grup fosfinowych, 2,1 mol/kg grup karboksylowych oraz 7,4 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(C_{29}H_{61}N_7O_{16}P_6)_n$ wynosi 949,7 g/mol.

NMR: ^{31}P NMR: 0,46s (H_3PO_3), 4,3d [$HP(O)(OH)_2$], 7,9m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową), 16,1m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową).

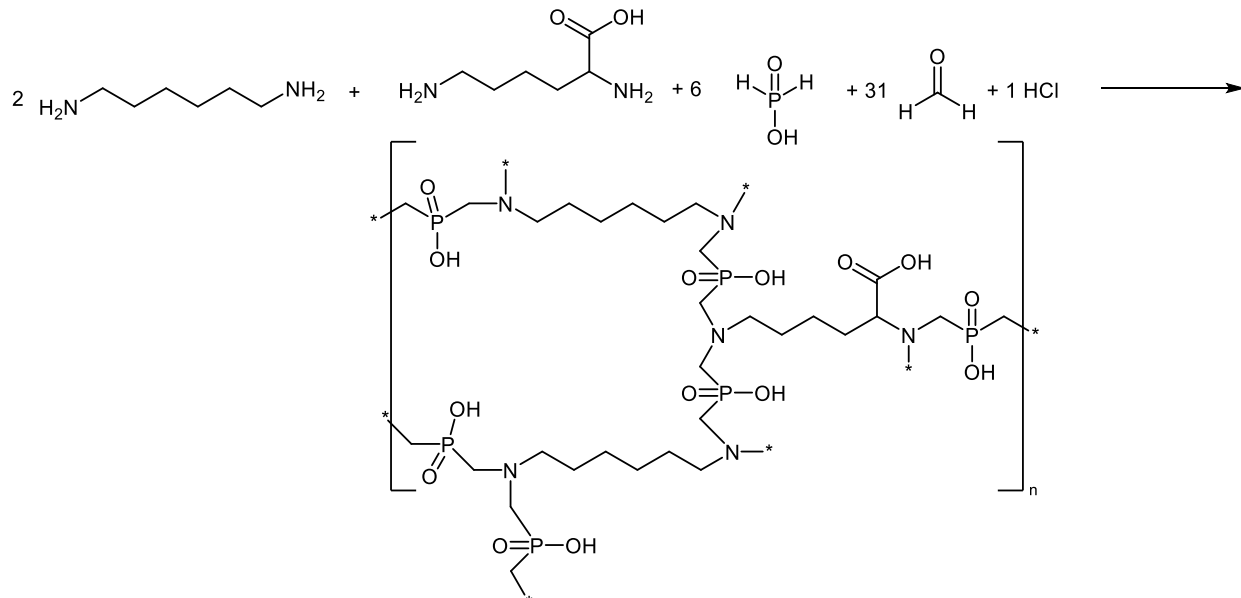
6.4.4. Synteza żywicy poliamfolitowej z lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:3,8 [012]



Lizynę w postaci chlorowodoru (0,100 mola, 13,10 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,240 mola, 2,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,200 mola, 26,0 ml) i paraformaldehyd (1,140 mola, 34,00 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. Otrzymany poliamfolit w postaci bezbarwnej miodowatej cieczy odparowuje się na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia kwasu chlorowodorowego, wody i formaldehydu. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [012] z wydajnością 100% w postaci ciemnożółtej miodowatej cieczy, która zawiera 6,1 mol/kg grup fosfinowych, 3,1 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,1 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(C_{10}H_{20}N_2O_6P_2)_n$ wynosi 326,2 g/mol.

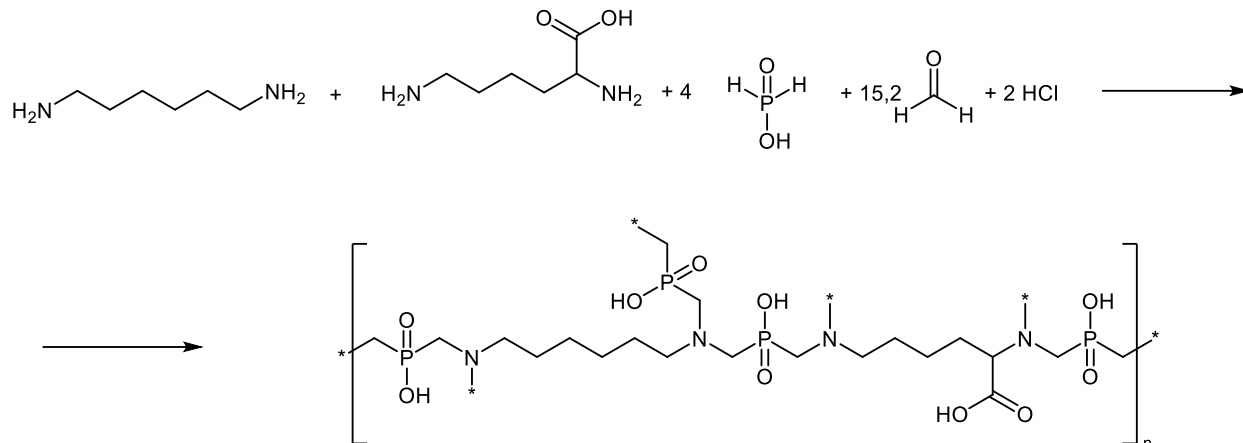
NMR: ^{31}P NMR: 0,48s (H_3PO_3), 4,1d [$HP(O)(OH)_2$], 8,2m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową), 16,3m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową).

6.4.5. Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:6:31 [013]



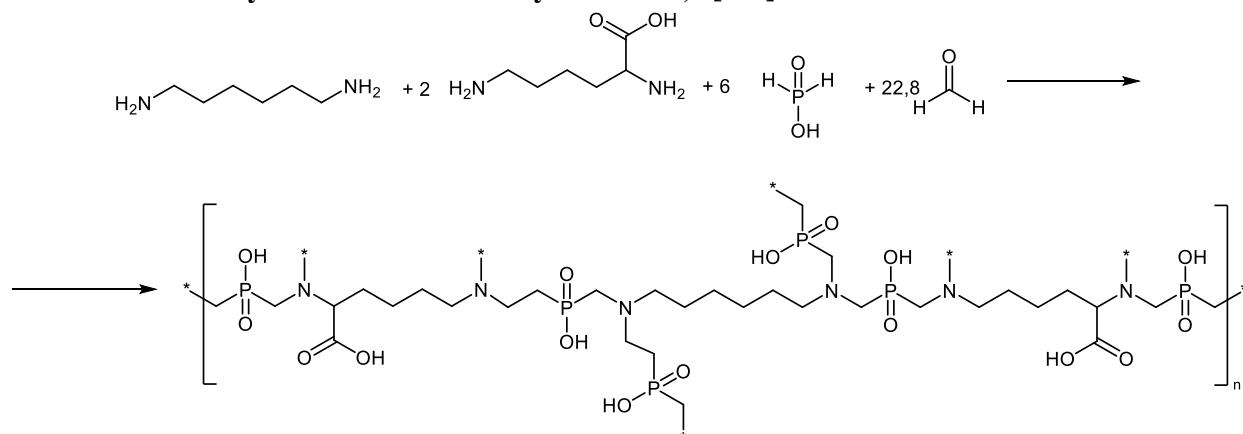
1,6-diaminoheksan (0,100 mola, 11,60 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (50,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,100 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,50 mola, 52,0 ml) i paraformaldehyd (1,900 mola, 57,00 g) oraz wodę (100,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1.. ^{31}P NMR: 0,4s (H_3PO_3), 5,5d [$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 9,0-11,0 (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfonową), 16,0-31,0 (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową), 45,9q (kwas bis(hydroksymetylo)fosfinowy). Na widmie ^{31}P NMR widać niewielkie sygnały od oligomerów 16-30 o niedużej masie cząsteczkowej rozpuszczalnych w wodzie (10,0, 16,9, 26,3, 29,6, 30,1), śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4), kwasu fosfonowego (5,5) oraz kwasu bis(hydroksymetylo)fosfinowego (45,9). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [013] z wydajnością 100%, w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,0 mol/kg grup fosfinowych, 1,20 mol/kg grup karboksylowych oraz 7,2 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_5)_n$ wynosi 826,7 g/mol.

6.4.6. Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:4:15,2 [017]



1,6-diaminoheksan (0,050 mola, 5,80 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,120 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,200 mola, 21,0 ml) i paraformaldehyd (0,760 mola, 22,80 g) oraz wodę (45,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1.. ³¹P NMR: 0,44s (H₃PO₄), 4,92d (HP(O)(OH)₂). Na widmie ³¹P NMR stosunek sygnałów do szumów wynosi około 1:4, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się do struktury poliamfolitu, a niewielkie sygnały pochodzą od śladowych ilości kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [017] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,4 mol/kg grup fosfinowych, 1,6 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,4 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₂₀H₄₂N₄O₁₀P₄)_n wynosi 622,5 g/mol.

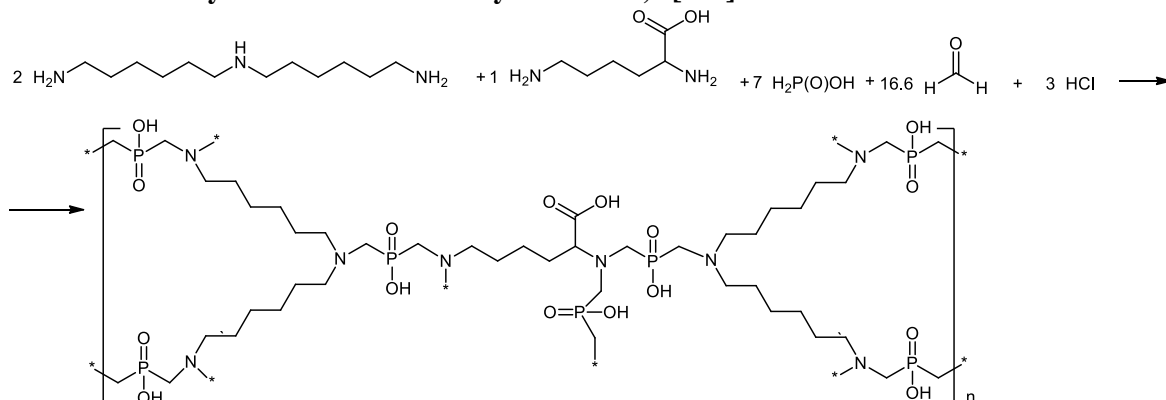
6.4.7. Synteza żywicy poliamfolitowej z 1,6-diaminoheksanu, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:6:22,8 [020]



1,6-diaminoheksan (0,025 mola, 2,90 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (35,0 ml). Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,15 mola, 15,6 ml) i (0,570 mola, 17,1 g) oraz wodę (35,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ³¹P NMR: 0,44s (H₃PO₄), 4,92d (HP(O)(OH)₂). Na widmie ³¹P NMR roztworu znad poliamfolitu widać niewielkie sygnały pochodzące od śladowych ilości kwasu fosforowego (0,46s) i kwasu fosfonowego (4,2d) i śladowych ilości oligomerów rozpuszczalnych w wodzie (7,8, 16,1). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako

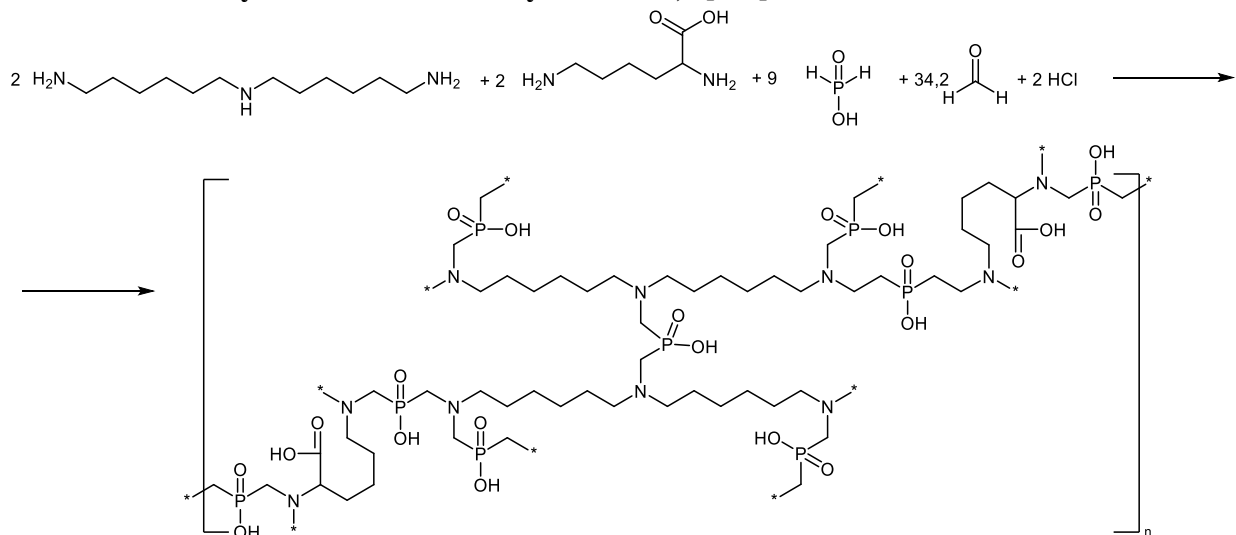
[020] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,1 mol/kg grup fosfinowych, 2,0 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,1 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(C_{20}H_{42}N_4O_{10}P_4)_n$ wynosi 976,8 g/mol.

6.4.8. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:7:16,6 [011]



Bis(heksametyleno)triaminę (0,100 mola, 21,54 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (50,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,150 mola, 12,4 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,350 mola, 36,4 ml) i paraformaldehyd (1,260 mola, 37,80 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1.. ^{31}P NMR: brak sygnałów. Na widmie ^{31}P nie ma żadnych sygnałów, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się do struktury poliamfolitu. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [011] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 5,8 mol/kg grup fosfinowych, 0,80 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,6 moli/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(C_{44}H_{93}N_8O_{16}P_7)_n$ wynosi 1207,1 g/mol.

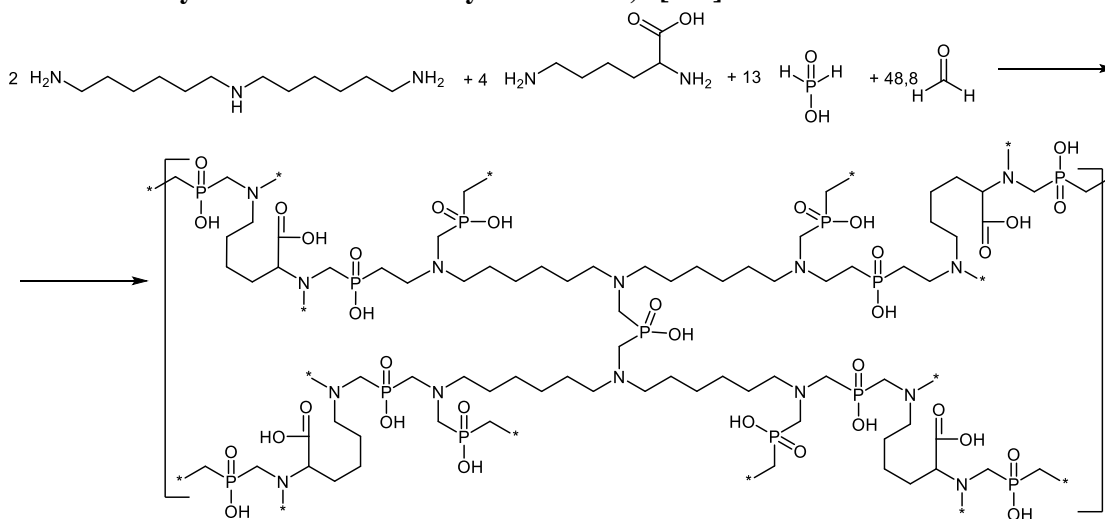
6.4.9. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [016]



Bis(heksametyleno)triaminę (0,050 mola, 10,77 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (50,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,050 mola, 4,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,225 mola, 23,4

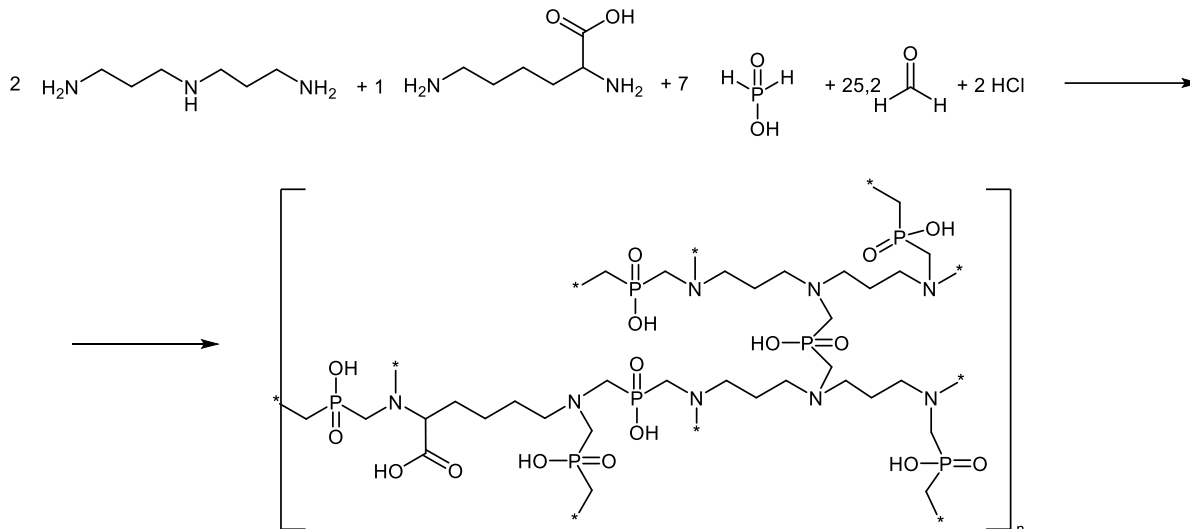
ml) i paraformaldehyd (0,855 mola, 25,60 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ^{31}P NMR: 0,47s (H_3PO_4), 3,0-7,0 ($\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$), 8,5-9,5 (związki polimeryczne zawierające grupy fosfonowe), 15,0-17,5 (związki polimeryczne zawierające grupy fosfinowe). Na widmie ^{31}P NMR stosunek sygnałów do szumów wynosi około 1:10, co oznacza, że wszystkie reagenty wbudowały się do struktury poliamfolitu, a niewielkie sygnały pochodzą od śladowych ilości kwasu fosforowego, kwasu fosfonowego i niewielkich ilości rozpuszczalnych w wodzie oligomerów. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [016] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 5,7 mol/kg grup fosfinowych, 1,3 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,4 moli/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{56}\text{H}_{117}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{P}_9)_n$ wynosi 1561,4 g/mol.

6.4.10. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(heksametyleno)triaininy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:4:13:48,8 [019]



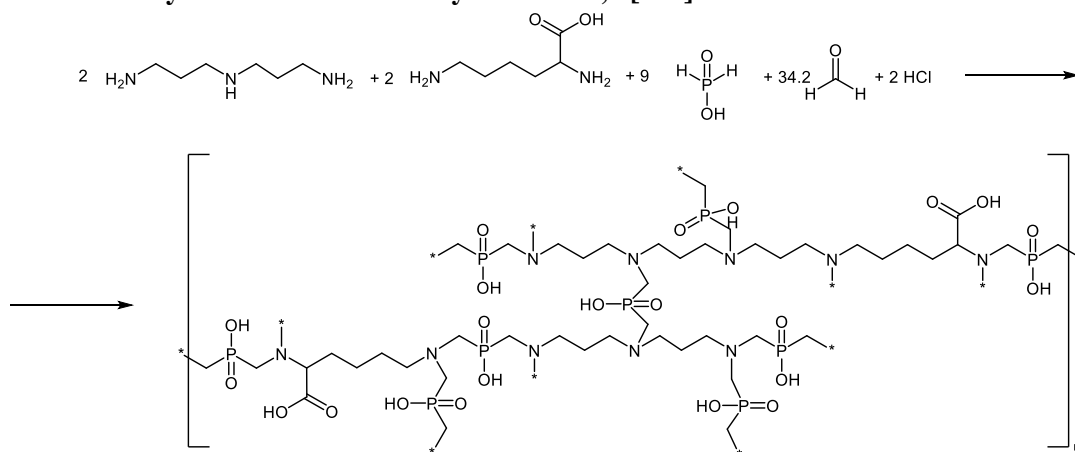
Bis(heksametyleno)triaininę (0,025 mola, 5,39 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,050 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (35,0 ml). Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,1625 mola, 16,9 ml) I paraformaldehyd (0,610 mola, 18,5 g) oraz wodę (40,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ^{31}P NMR: 0,45s (H_3PO_4), 4,5d($\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$), 7,6m (związki polimeryczne zawierające grupy fosfonowe), 16,0m (związki polimeryczne zawierające grupy fosfinowe). Na widmie ^{31}P NMR roztworu znad osadu widać niewielkie sygnały pochodzące od śladowych ilości kwasu fosforowego(0,46s), kwasu fosfonowego (4,5d) i niewielkich ilości rozpuszczalnych w wodzie oligomerów (7,6, 16,0). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [019] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 5,8 mol/kg grup fosfinowych, 1,8 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,3 moli/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{77}\text{H}_{159}\text{N}_{14}\text{O}_{34}\text{P}_{13})_n$ wynosi 2227,8 g/mol.

6.4.11. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropyl)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:1:7:25,2 [014]



Bis(3-aminopropyl)aminę (0,10 mola, 13,12 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,05 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (50,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,15 mola, 12,5 ml) imiesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,350 mola, 36,4 ml) i paraformaldehyd (1,26 mola, 37,80 g) oraz wodę (70,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ^{31}P NMR: 0,4s (H_3PO_3), 4,9d [$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 8,0-9,0 (sygnały od śladowych ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfonową), 15,9m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfonową). Na widmie ^{31}P NMR widać przede wszystkim sygnały od oligomerów rozpuszczalnych w wodzie (8,1, 15,9), śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4) oraz kwasu fosfonowego (5,5). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [014] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,7 mol/kg grup fosfinowych, 1,0 mol/kg grup karboksylowych oraz 7,7 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{32}\text{H}_{69}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{P}_7)_n$ wynosi 1038,7 g/mol.

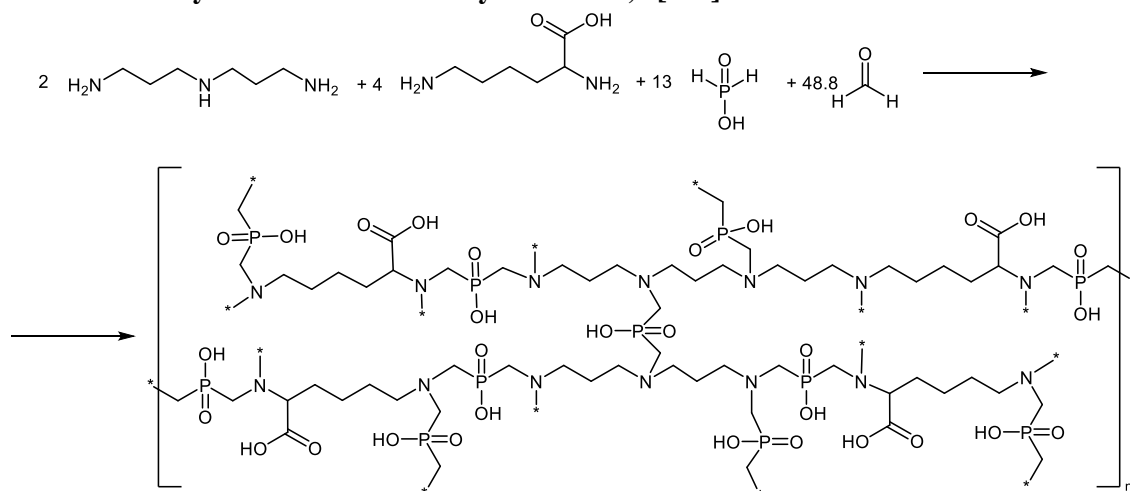
6.4.12. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropyl)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [018]



Bis(3-aminopropyl)aminę (0,05 mola, 6,56 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,05 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,05 mola, 4,0 ml) i miesza się

do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,225 mola, 25,7 ml) i paraformaldehyd (0,85 mola, 25,70 g) oraz wodę (50,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ^{31}P NMR: 0,45s (H_3PO_3), 4,9d [$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 15,9m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). Na widmie ^{31}P NMR widać przede wszystkim sygnały od oligomerów rozpuszczalnych w wodzie (15,9m), śladowych ilości kwasu fosforowego (0,4s) oraz kwasu fosfonowego (4,9d). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [018] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,4 mol/kg grup fosfinowych, 1,4 mol/kg grup karboksylowych oraz 7,1 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{45}\text{H}_{95}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{P}_9)_n$ wynosi 1407,0 g/mol.

6.4.13. Synteza żywicy poliamfolitowej z bis(3-aminopropyl)aminy, lizyny, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:2:9:34,2 [021]

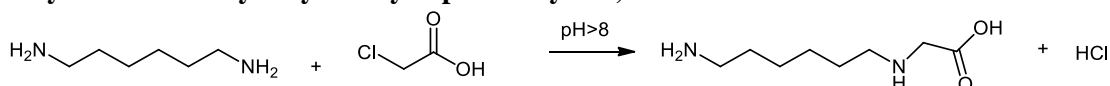


Bis(3-aminopropyl)aminę (0,025 mola, 3,28 g) i lizynę w postaci chlorowodoru (0,05 mola, 9,13 g) miesza się z wodą (35,0 ml), a następnie dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,05 mola, 4,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,225 mola, 25,7 ml) i paraformaldehyd (0,855 mola, 25,70 g) oraz wodę (50,0 ml) i postępuje się tak jak w przykładzie opisanym w rozdziale 6.4.1. ^{31}P NMR: 0,46s (H_3PO_3), 4,3d [$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 7,9m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową), 16,1m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfonową). Na widmie ^{31}P NMR widać przede wszystkim sygnały od śladowych ilości oligomerów rozpuszczalnych w wodzie zawierających grupy fosfinowe (16,1m) i fosfonowe (7,9), śladowych ilości kwasu fosforowego (0,46s) oraz kwasu fosfonowego (4,3d). Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [021] z wydajnością 100% w postaci jasnożółtego proszku, która zawiera 6,9 mol/kg grup fosfinowych, 2,1 mol/kg grup karboksylowych oraz 7,5 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{61}\text{H}_{125}\text{N}_{14}\text{O}_{30}\text{P}_{13})_n$ wynosi 1875,5 g/mol.

6.5. SYNTEZY ŻYWC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO FUNKCJONALIZOWANYCH KWASAMI POLIAMINOPOLIKARBOKSYLOWYMI

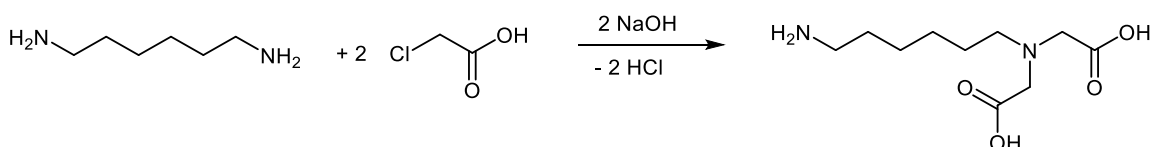
Syntezę N-karboksymetylowanych pochodnych polialkilenopoliamin wykonano według zmodyfikowanej metody opisanej przez Berchet (Berchet, 1938), która polega na reakcji karboksymetylowania amin kwasem chlorooctowym.

6.5.1. Synteza karboksymetylowanych pochodnych 1,6-diaminoheksanu



Do 1,6-diaminoheksanu (0.10 mol, 11.62g) dodaje się 36.0 ml wody i miesza się do rozpuszczenia w łaźni wodnej o temperaturze 293K. Następnie obniża się temperaturę łaźni wodnej do 383K i kontynuując mieszanie wkrapla się ostrożnie roztwór kwasu chlorooctowego w wodzie (0.1 mol, 9.45 g, 15 ml H₂O) w ciągu 15 minut. Po godzinie pobiera się próbkę 0.2 ml i mierzy widmo ¹H NMR, a mieszaninę pozostawia się w 293K przez następne 24 godziny. Po upływie 24 godzin ponownie pobiera się próbkę 0.20 ml i mierzy się widmo ¹H NMR. Na widmie widać sygnały prawdopodobnie pochodzące od produktów reakcji bis- oraz mono- (karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu (3.3-3.8) oraz znaczącej ilości nieprzereagowanego kwasu chlorooctowego (3.9). Na widmie widać sygnały prawdopodobnie pochodzące od produktów reakcji bis- oraz mono- (karboksymetylowanego) 1,6-1,6-diaminoheksanu (3.41s i 3.56s) oraz niewielkie ilości nieprzereagowanego kwasu chlorooctowego (3.9). Mieszanina po 24 godzinach oznaczona jako [030] nadaje się do wykorzystania w reakcji fosfinometylowania w celu otrzymania poliamfolitu zawierającego grupy karboksymetylowe.

NMR: NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]:[030A] ¹H NMR(400MHz): 1.24m (>N-C-C-CH₂-CH₂-C-C-N<, i=4.0), 1.49m (>N-C-CH₂-C-C-CH₂-C-N<, i=4.00), 2.7-2.83 (>N-C-C-C-C-C-CH₂-N<, i=4.00), 3.30-3.32 (>N-CH₂-COOH, i=0.80), 3.38 (-N<(CH₂-COOH)₂, i=0.62), 3.89s (Cl-CH₂-COOH, i=0.52). [030B] ¹H NMR(400MHz): 1.25m (1,6-diaminoheksan, i=4.07), 1.52m (1,6-diaminoheksan, i=4.00), 2,83m & 3.00m (1,6-diaminoheksan, i=4.05), 3.41s (>N-CH₂-COOH, i=0.75), 3.56s (-N<(CH₂-COOH)₂, i=1,01), 3.89s (Cl-CH₂-COOH, i=0.13).

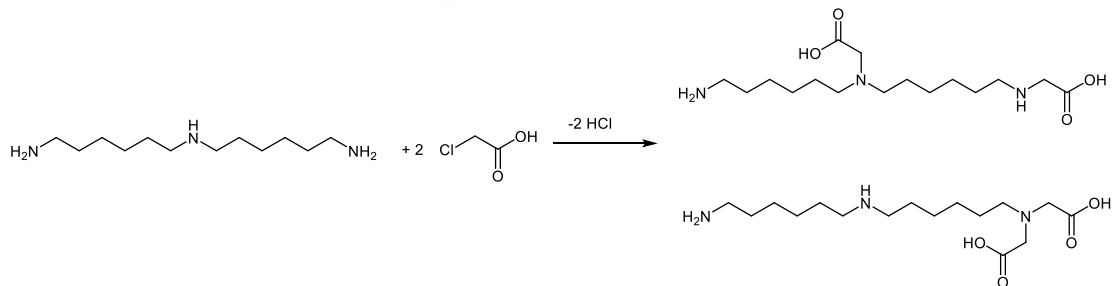


Do 1,6-diaminoheksanu (0,10 mol, 11,62 g) dodaje się 36,0 ml wody i miesza się do rozpuszczenia w łaźni wodnej o temperaturze 293K. Następnie obniża się temperaturę łaźni wodnej do 383K i kontynuując mieszanie wkrapla się ostrożnie roztwór kwasu chlorooctowego (0,20 mol, 18,90 g) w wodzie (30,0 ml), zobojętniony NaOH (0,20 mola, 8,00 g), w ciągu 15 minut. Po upływie 1 godziny pobiera się próbkę 0,20 ml mierzy się widmo ¹H NMR. Na widmie widać sygnały pochodzące od produktu reakcji bis(karboksymetylowania) 1,6-diaminoheksanu oraz sygnały pochodzące od produktu mono(karboksymetylowania) 1,6-diaminoheksanu (3,4-3,5) i nieprzereagowany kwas chlorooctowy (3,90) w ilości 0,30 mola. Stopień przereagowania po godzinie wyniósł 0,85. Po upływie 24 godzin pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ¹H NMR. Na widmie widać sygnały pochodzące od produktu reakcji bis(karboksymetylowania) 1,6-diaminoheksanu (3,52s) oraz sygnały pochodzące od produktu mono(karboksymetylowania) 1,6-diaminoheksanu (3,39s) i nieprzereagowany kwas chlorooctowy (3,90) w ilości 0,10 mola. Stopień przereagowania po 24 godzinach wyniósł 0,95. Mieszanina preakcyjna po 24

godzinach oznaczona jako [031] nadaje się wprost do wykorzystania w reakcji fosfinometylowania w celu otrzymania poliamfolitu zawierającego grupy karboksymetylowe.

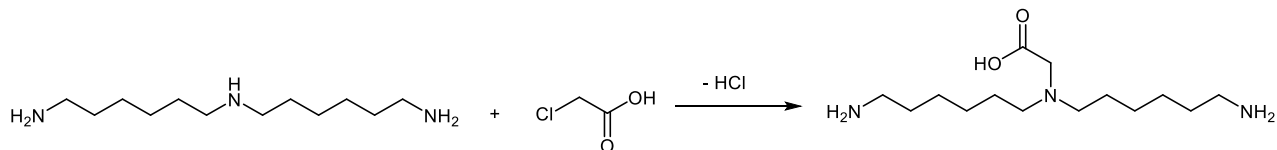
NMR: NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]:[031A] ¹H NMR(400MHz): 1,27m (>N-C-C-CH₂-CH₂-C-C-N<, i=4,0), 1,52m (>N-C-CH₂-C-C-CH₂-C-N<, i=4,00), 2,85 (>N-C-C-C-C-CH₂-N<, i=4,00), 3,41 (>N-CH₂-COOH, i=1,06), 3,48 (-N<(CH₂-COOH)₂, i=2,16), 3,89s (Cl-CH₂-COOH, i=0,61). [031B] ¹H NMR(400MHz): 1,22m (1,6-diaminoheksan, i=4,00), 1,49m (1,6-diaminoheksan, i=4,00), 2,82m & 3,94m (1,6-diaminoheksan, i=4,01), 3,39 (>N-CH₂-COOH, i=0,88), 3,52s (-N<(CH₂-COOH)₂, i=2,84), 3,89s (Cl-CH₂-COOH, i=0,19).

6.5.2. Synteza karboksymetylowanych pochodnych bis(heksametyleno)triaminy



Do bis(heksametyleno)triaminy (0,10 mol, 21,5 g) dodaje się 36,0 ml wody i miesza się do rozpuszczenia w łaźni wodnej o temperaturze 293K. Następnie obniża się temperaturę łaźni wodnej do 383K i kontynuując mieszanie wkrapla się ostrożnie roztwór kwasu chlorooctowego (0,10 mol, 9,45 g) w wodzie (15,0 ml), w ciągu 15 minut. Po upływie 1 godziny pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ¹H NMR. Na widmie widać sygnały pochodzące od produktu reakcji bis(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy oraz sygnały pochodzące od produktu mono(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy (3,2-3,4) i nieprzereagowany kwas chlorooctowy (3,87) w ilości 1,18 mola. Stopień przereagowania po godzinie wyniósł 0,41. Po upływie 24 godzin pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ¹H NMR. Na widmie widać sygnały pochodzące od produktu reakcji bis(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy oraz sygnały pochodzące od produktu mono(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy (3,3-3,5) i nieprzereagowany kwas chlorooctowy (3,9) w ilości 0,20 mola. Stopień przereagowania po 24 godzinach wyniósł 0,91. Mieszanina poreakcyjna po 24 godzinach oznaczona jako [025] nadaje się wprost do wykorzystania w reakcji fosfinometylowania w celu otrzymania poliamfolitu zawierającego grupy karboksymetylowe.

NMR: NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]:[025A] ¹H NMR(400MHz): 1,22m (>N-C-C-CH₂-CH₂-C-C-N<), 1,50m (>N-C-CH₂-C-CH₂-C-C-CH₂-C-N<), 2,7-2,9m(>N-CH₂-C-C-C-C-CH₂-N<), 3,3-3,4m (>N-CH₂-COOH), 3,1-3,2m (-N<(CH₂-COOH)₂), 3,87s (ClCH₂COOH); [025B] ¹H NMR(400MHz): 1,23m (>N-C-C-CH₂-CH₂-C-C-N<), 1,51m (>N-C-CH₂-C-CH₂-C-C-CH₂-C-N<), 2,7-2,9m(>N-CH₂-C-C-C-C-CH₂-N<), 3,3-3,5m (>N-CH₂-COOH), 3,1-3,3m (-N<(CH₂-COOH)₂), 3,91s (ClCH₂COOH).

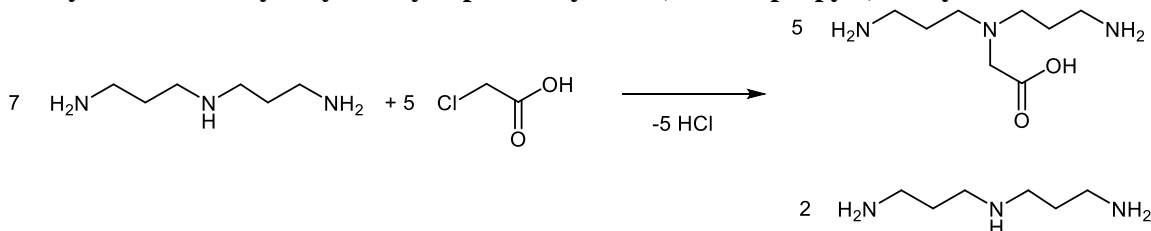


Do bis(heksametyleno)triaminy (0,10 mol, 21,5 g) dodaje się 36,0 ml wody i miesza się do rozpuszczenia w łaźni wodnej o temperaturze 293K. Następnie obniża się temperaturę łaźni wodnej do 383K i kontynuując mieszanie wkrapla się ostrożnie roztwór kwasu chlorooctowego (0,10 mol, 9,45 g) w wodzie (15,0 ml), w ciągu 15 minut. Po upływie 1 godziny pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ¹H NMR. Na

widmie ^1H NMR widać sygnały pochodzące od produktu reakcji mono(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy oraz sygnały pochodzące od produktu bis(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy (3,1-3,3) i nieprzereagowany kwas chlorooctowy (3,84) w ilości 0,14 mola. Stopień przereagowania po godzinie wyniósł 0,41. Po upływie 24 godzin pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ^1H NMR. Na widmie ^1H NMR widać sygnały pochodzące od produktu reakcji mono(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy oraz sygnały pochodzące od produktu bis(karboksymetylowania) bis(heksametyleno)triaminy (3,1-3,3) Stopień przereagowania po 24 godzinach wyniósł 1,00. Mieszanina poreakcyjna po 24 godzinach oznaczona jako [023] nadaje się wprost do wykorzystania w reakcji fosfinometylowania w celu otrzymania poliamfolitu zawierającego grupy karboksymetylowe.

NMR: NMR(Insert D_2O , H_2O , δ [ppm]:[023A] ^1H NMR(400MHz): 1,17m ($>\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{N}<$), 1,42m ($>\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}<$), 2,24-2,68m($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$), 3,1-3,2m ($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 3,1-3,2m ($-\text{N}<(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$), 3,84s (ClCH_2COOH); [023B] ^1H NMR(400MHz): 1,22m ($>\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{N}<$), 1,45m ($>\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}<$), 2,5-2,7m($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$), 3,1-3,3m ($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 3,1-3,3m ($-\text{N}<(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$).

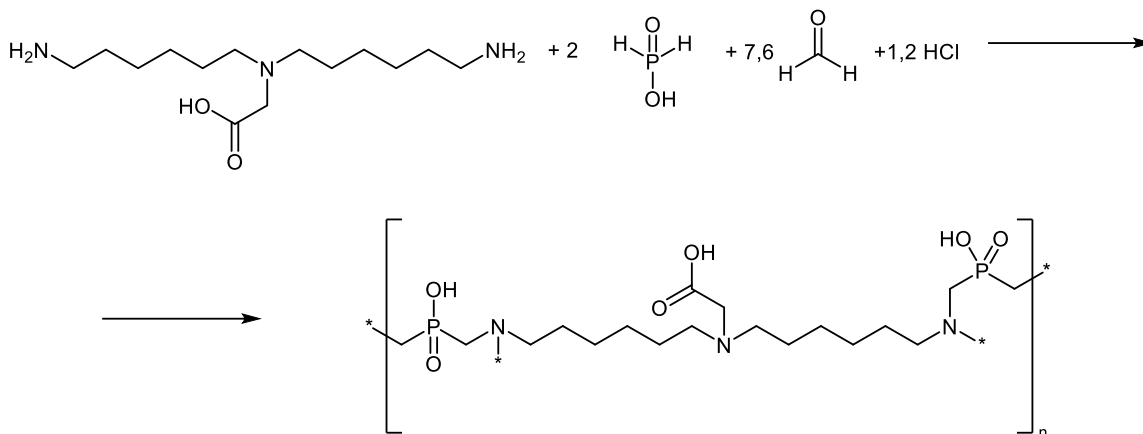
6.5.3. Synteza karboksymetylowanych pochodnych bis(3-aminopropylo)aminy



Do bis(3-aminopropylo)aminy (0,14 mol, 18,26 g) dodaje się 36,0 ml wody i miesza się do rozpuszczenia w łaźni wodnej o temperaturze 293K. Następnie obniża się temperaturę łaźni wodnej do 383K i kontynuując mieszanie wkrapla się ostrożnie roztwór kwasu chlorooctowego (0,10 mol, 9,45 g) w wodzie (15,0 ml H_2O), w ciągu 15 minut. Po upływie 24 godzin pobiera się próbkę 0,20 ml i mierzy się widmo ^1H NMR. Na widmie widać sygnały pochodzące od produktu reakcji mono(karboksymetylowania) bis(3-aminopropylo)aminy oraz sygnały pochodzące od produktu bis(karboksymetylowania) bis(3-aminopropylo)aminy (2,7-3,1). Stopień przereagowania po 24 godzinach wyniósł 1,00. Mieszanina poreakcyjna po 24 godzinach oznaczona jako [034] nadaje się wprost do wykorzystania w reakcji fosfinometylowania w celu otrzymania poliamfolitu zawierającego grupy karboksymetylowe.

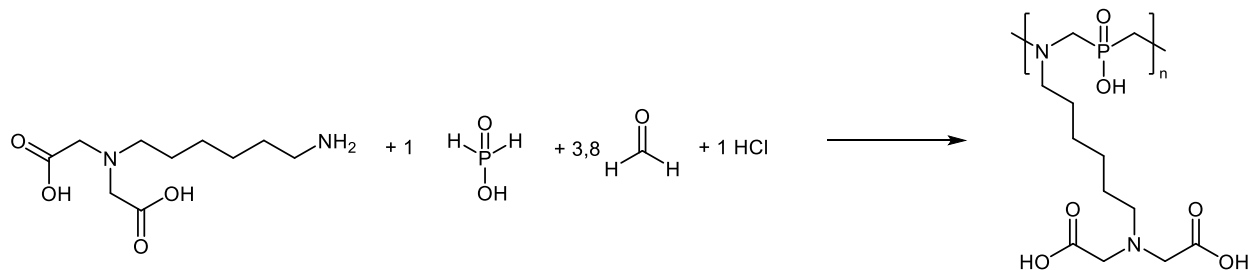
NMR: NMR(Insert D_2O , H_2O , δ [ppm]:[034A] ^1H NMR(400MHz): 1,62-1,77m ($>\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}<$, $i=5,6$), 2,40-2,81m($>\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$, $i=4,00$), 2,40-2,81m ($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{N}<$, $i=4,00$), 2,7-3,10m ($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-\text{N}<(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, $i=2,00$)

6.5.4. Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej mono(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [026]



Do surowej mono(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy (0,10 mola) [23] dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,20 mola, 21,2 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,76 mola, 22,8 g) oraz wodę (40,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę żelu (0,5 g) i dodaje się wodę (2,0 ml) następnie wprowadza się próbkę do łaźni ultradźwiękowej i maceruje się przez minutę. Pobiera się próbkę roztworu z nad żelu (0,6 ml) i mierzy się widma ^{31}P , i ^1H NMR. NMR(Insert D_2O , H_2O , δ [ppm]: ^{31}P NMR(162MHz): 5,1d (HP(O)(OH)₂), 16,8m&27,4m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). Na widmie ^{31}P NMR stosunek sygnałów do szumu wynosi 7:1, co oznacza, że wszystkie substraty wbudowały się do struktury poliamfolitu, na widmie ^{31}P widać niewielkie sygnały od rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających grupy fosfinowe (16,8m, 27,4m) oraz sygnały od śladowych ilości kwasu fosfonowego (5,1d). Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesącza około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378K do stałej masy i otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [026] z wydajnością 100%, w postaci nierozpuszczalnego w wodzie żelu, która zawiera 4,4 mol/kg grup fosfinowych, 2,2 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,6 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2)_n$ wynosi 453,5 g/mol.

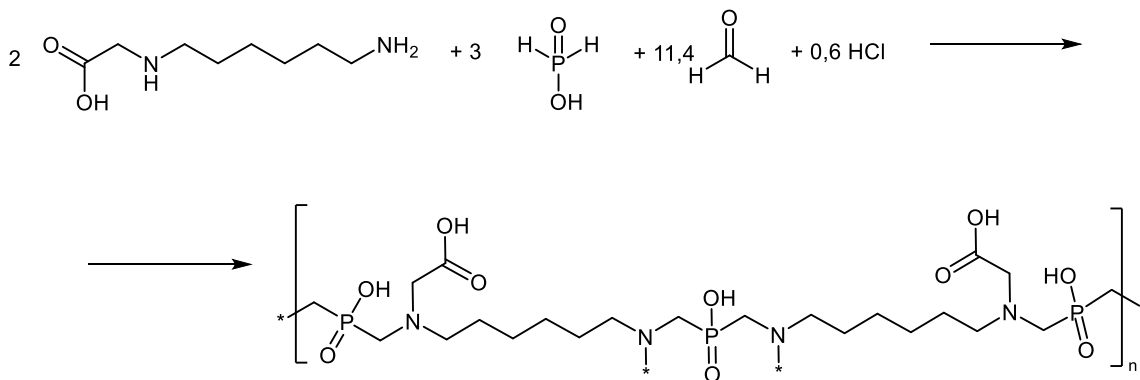
6.5.5. Synteza żywicy poliamfolitowej z surowego bis(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:1:3,8 [033]



Do surowego bis(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu [031] (0,10 mola) dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,10 mola, 10,4 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,38 mola, 11,4 g) oraz wodę (22,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej (0,2 ml), dodaje się wodę (0,4 ml) i insert D₂O i mierzy się widma ³¹P {¹H}, i ¹H NMR. Na widmie ³¹P {¹H} NMR widać sygnały od rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających grupy fosfinowe (14,6-27,0) oraz sygnały od niewielkich ilości kwasu fosfonowego (4,4-8,5). Otrzymany poliamfolit w postaci oleju odparowuje się na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia kwasu chlorowodorowego, wody i formaldehydu. Otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [033] z wydajnością 90,5%, w postaci rozpuszczalnego w wodzie oleju, która zawiera 2,8 mol/kg grup fosfinowych, 5,7 mol/kg grup karboksylowych oraz 5,7 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₁₄H₂₉N₂O₆P)_n wynosi 352,4 g/mol.

NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: [033] ³¹P {¹H} NMR(162MHz): 4,4-8,5 (HP(O)(OH)₂, 9,5% molP), 14,6m, 16,4m, 18,8m, 26,8m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową, 90,5%molP).

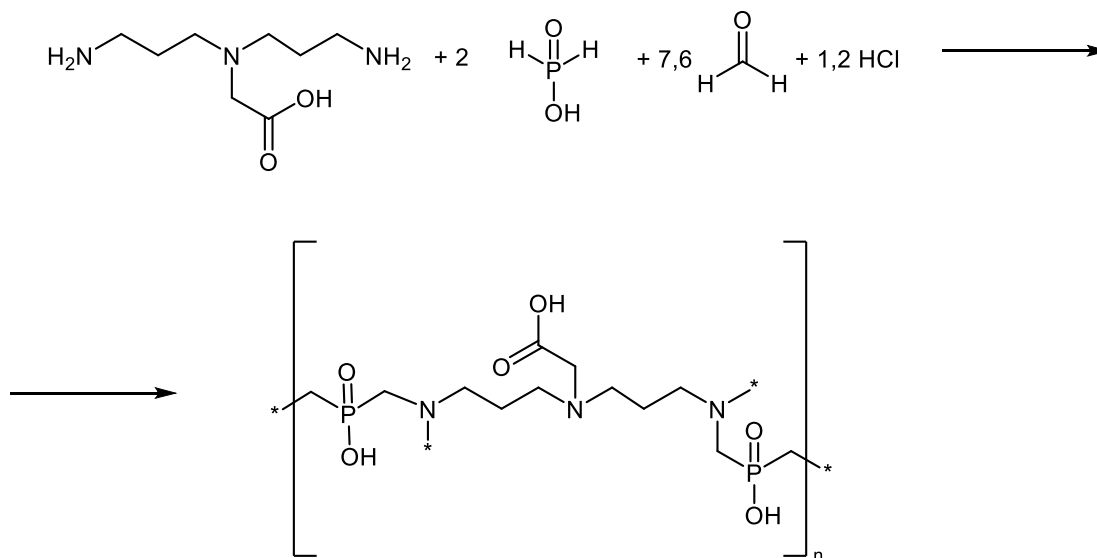
6.5.6. Synteza żywicy poliamfolitowej z surowego mono(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:11,4 [032]



Do surowego mono(karboksymetylowanego) 1,6-diaminoheksanu [30] (0,10 mola) dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,06 mola, 5,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,15 mola, 15,6 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,57 mola, 17,1 g) oraz wodę (35,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę żelu (0,5g) i dodaje się wodę (2,0 ml) następnie wprowadza się próbkę do łaźni ultradźwiękowej i maceruje się przez minutę. Pobiera się próbkę roztworu znad żelu (0,6 ml) i mierzy się widma ³¹P {¹H}, i ¹H NMR. Na widmie ³¹P {¹H} NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: ³¹P {¹H} NMR(162MHz): 4,9 (HP(O)(OH)₂), 16,8m, 27,1m (śladowe

ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: ³¹P {¹H }NMR(162MHz): 4,9 (HP(O)(OH)₂), 16,8m, 27,1m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). Na widmie NMR stosunek sygnałów do szumu wynosi 4,5:1, co oznacza, że wszystkie substraty wbudowały się do struktury poliamfolitu, na widmie widać niewielkie sygnały od rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających grupy fosfinowe (16,6, 27,1) oraz sygnały od śladowych ilości kwasu fosfonowego (4,9). Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesączu około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378K do stałej masy i otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [032] z wydajnością 100%, w postaci nierozpuszczalnego w wodzie żelu, która zawiera 4,8 mol/kg grup fosfinowych, 3,2 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,5 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₂₂H₄₅N₄O₁₀P₃)_n wynosi 618,5 g/mol.

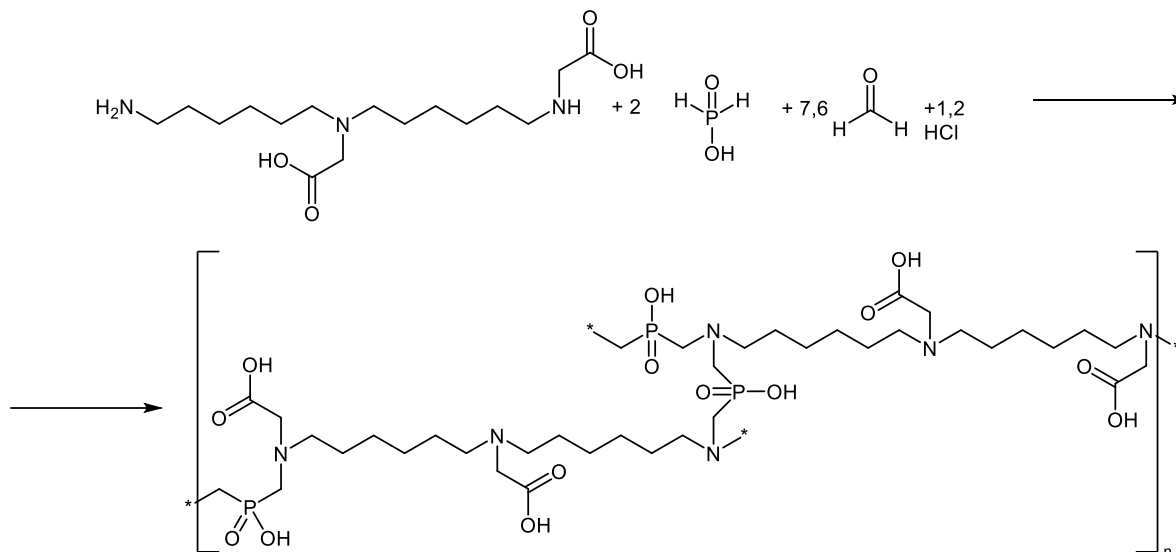
6.5.7. Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej mono(karboksymetylowanej) bis(3-aminopropyl)aminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 1:2:7,6 [036]



Do surowej mono(karboksymetylowanej) bis(3-aminopropyl)aminy (0,10 mola) [34] dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,12 mola, 10,0 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,20 mola, 21,2 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,76 mola, 22,8 g) oraz wodę (40,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej (0,2 ml) i mierzy się widma ³¹P, i ¹H NMR . Na widmie ³¹P NMR widać przede wszystkim sygnały od rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających grupy fosfinowe (15.8-16,6m), sygnały od niewielkich ilości rozpuszczalnych polimerów zawierających grupy fosfonowe (7,8m) oraz sygnały od niewielkich ilości kwasu fosfonowego (4,0d) i kwasu fosforowego (0,38s). Otrzymany poliamfolit w postaci oleju odparowuje się na wyparce rotacyjnej w celu usunięcia kwasu chlorowodorowego, wody i formaldehydu. otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [036] z wydajnością 85% w postaci ciemnożółtego oleju, która zawiera 5,4 mol/kg grup fosfinowych, 2,7 mol/kg grup karboksylowych oraz 8,1 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₁₂H₂₅N₃O₆P₂)_n wynosi 369,3 g/mol.

NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: [036A] ³¹P NMR(162MHz): 0,46s (H₃PO₃, 9,5%molP), 4,3d HP(O)(OH)₂, 5,4%molP), 7,9m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfonową, 20,6%molP), 16,1m (związki oligomeryczne zawierające grupę fosfinową, 64,4%molP).

6.5.8. Synteza żywicy poliamfolitowej z surowej bis(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy, kwasu fosfinowego i formaldehydu w stosunku molowym 2:3:5,7 [027]



Do surowej bis(karboksymetylowanej) bis(heksametyleno)triaminy [25] (0,10 mola) dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0,15 mola, 12,5 ml) i miesza się do zaniku par nad powierzchnią cieczy. Następnie dodaje się kwas fosfinowy (0,15 mola, 15,6 ml) i miesza się przez 5 minut. Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,57 mola, 17,1 g) oraz wodę (35,0 ml) i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 374K przez 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie pobiera się próbkę żelu (0,5 g) i dodaje się wodę (2,0 ml) następnie wprowadza się próbkę do łaźni ultradźwiękowej i maceruje się przez minutę. Pobiera się próbkę roztworu znad żelu (0,6 ml), dodaje się insert D₂O i mierzy się widma ³¹P, i ¹H NMR (027A). NMR(Insert D₂O, H₂O, δ[ppm]: ³¹P NMR(162MHz): 5,1d (HP(O)(OH)₂), 16,8m (śladowe ilości związków oligomerycznych zawierających grupę fosfinową). Na widmie ³¹P NMR stosunek sygnałów do szumu wynosi 3,5:1, co oznacza, że wszystkie substraty wbudowały się do struktury poliamfolitu, na widmie widać niewielkie sygnały od rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających grupy fosfinowe (16,8m) oraz sygnały od śladowych ilości kwasu fosfonowego (4,9d). Otrzymany poliamfolit w postaci żelu rozdrabnia się, dodaje 50,0 ml wody, miesza się przez godzinę, a następnie sączy się na lejku Buchnera odsysając roztwór wodny pod zmniejszonym ciśnieniem. Odmywanie i sączenie powtarza się 5-krotnie do uzyskania pH przesączu około 6. Następnie rozdrobniony poliamfolit suszy się w temperaturze 378K do stałej masy i otrzymuje się żywicę poliamfolitową oznaczoną jako [027] z wydajnością 100%, w postaci nierozpuszczalnego w wodzie żelu, która zawiera 3,2 mol/kg grup fosfinowych, 4,2 mol/kg grup karboksylowych oraz 6,4 mol/kg grup aminowych. Masa molowa meru żywicy o wzorze sumarycznym (C₃₈H₇₅N₆O₁₄P₃)_n wynosi 933,0 g/mol.

6.6. OCENA ZDOLNOŚCI ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH, DO WIĄZANIA KATIONÓW MIEDZI(II)

Do badań wybrano poliamfolity otrzymane w wyniku aminometylowania kwasu fosfinowego poliaminami i innymi związkami zawierającymi grupy -NH, o kodach [950], [002], [003], [008], [011], [013], [014], [015], [016], [017], [018], [019], [020], [021], [022], [026], [027], [028] i [032], których syntezy zostały opisane w rozdziałach 6.2.–6.5, a ich struktury przedstawiono w załączniku 1. Badania te wykonano dla trzech form poliamfolitów – formy surowej, formy zwitterjonowej i formy soli sodowej. W badaniach przesiewowych jako materiały referencyjne zastosowano Lewatit S100 i Purolite S950, które przygotowano według procedury opisanej w rozdziałach 6.6.1.–6.6.3. w celu przekształcenia ich do formy surowej, zwitterjonowej i formy soli sodowej.

6.6.1. Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na surowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych

Pojemność jonową badanych poliamfolitów oznaczano metodą miareczkowania kolorymetrycznego. Do suchego poliamfolitu (2,00 g) dodaje się 50,00 ml wody dejonizowanej i miesza się do napęcznienia w temperaturze 298K przez 30 minut. Nadmiar wody dekantuje się i uzupełnia wodą dejonizowaną do objętości 35,00 ml. Do tej mieszaniny dodaje się 0,10 ml 1,00M roztworu chlorku miedzi(II) (pH=4,5, brak buforu) i wytrząsa 10 minut, pobiera się 5,00 ml roztworu z nad żywicy i mierzy się stężenie miedzi. Po pomiarze roztwór zwraca się do naczynia reakcyjnego. Dodawanie roztworu chlorku miedzi(II) powtarza się do momentu pojawienia się widocznego błękitnego zabarwienia roztworu. Eksperyment dla każdego poliamfolitu powtórzono dwukrotnie.

6.6.2. Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na zwitterjonowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych

Pojemność jonową badanych poliamfolitów oznaczano metodą miareczkowania kolorymetrycznego. Do suchego poliamfolitu (2,00 g) dodaje się 50,00 ml wody dejonizowanej i miesza się do napęcznienia w temperaturze 298K przez 30 minut. Nadmiar wody dekantuje się i uzupełnia wodą dejonizowaną do objętości 35,00 ml. Następnie w temperaturze <278K porcjami dodaje się stechiometryczną ilość tlenu propylenu obliczoną na podstawie liczności grup aminowych zdolnych do wiązania chlorowodoru i miesza się 15 minut. Po tym czasie roztwór z nad osadu dekantuje się i płucze dwukrotnie 30,00 ml wody dejonizowanej. Nadmiar wody dekantuje się i uzupełnia wodą dejonizowaną do objętości 35,00 ml. Do tej mieszaniny dodaje się 0,10 ml 1,00M roztworu chlorku miedzi(II) (pH=4,5, brak buforu) i wytrząsa 10 minut, pobiera się 5,00 ml roztworu z nad żywicy i mierzy się stężenie miedzi. Po pomiarze roztwór zwracano do naczynia reakcyjnego. Dodawanie roztworu chlorku miedzi(II) powtarza się do momentu pojawienia się widocznego błękitnego zabarwienia roztworu. Eksperyment dla każdego poliamfolitu powtórzono dwukrotnie.

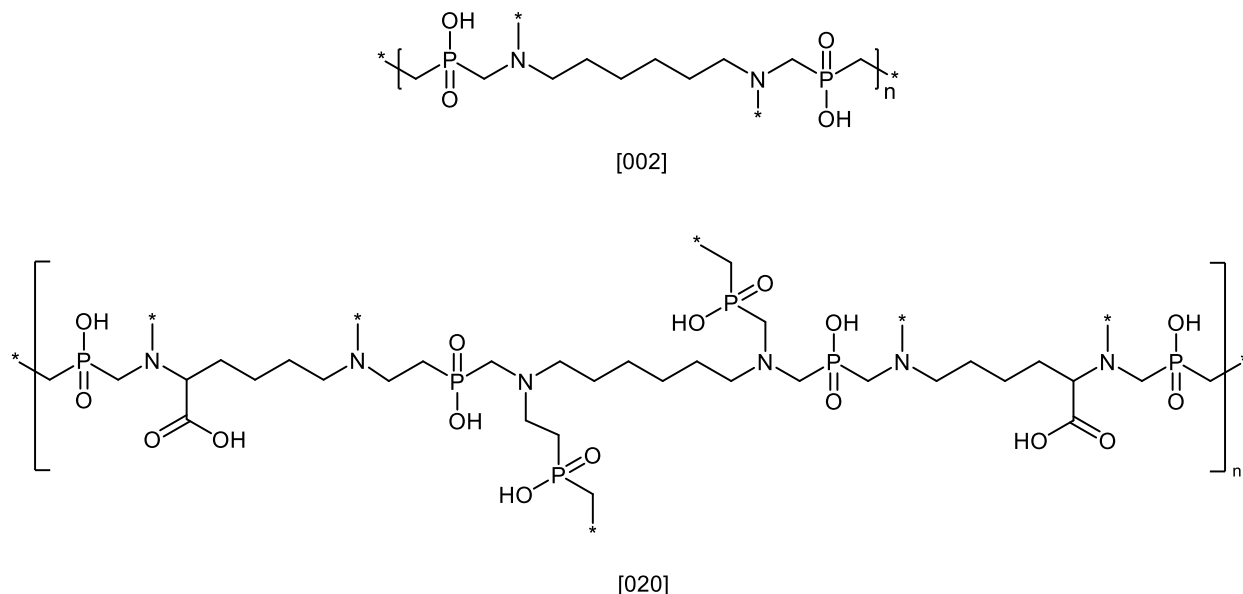
6.6.3. Badania przesiewowe wiązania kationów miedzi(II) na sodowych żywicach poliamfolitowych pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych

Pojemność jonową badanych poliamfolitów oznaczano metodą miareczkowania kolorymetrycznego. Do suchego poliamfolitu (2,00 g) dodaje się 50,00 ml wody dejonizowanej i miesza się do napęcznienia

w temperaturze 298K przez 30 minut. Nadmiar wody dekantuje się i uzupełnia wodą dejonizowaną do objętości 35,00 ml. Następnie dodaje się 2,00 ml 1,00M roztworu wodorotlenku sodu miesza się 10 minut po czym mierzy się pH. Dodawanie wodorotlenku sodu powtarza się do momentu, gdy pH roztworu wzrośnie powyżej 12 i utrzyma się przez 10 minut. Po tym czasie roztwór z nad osadu dekantuje się i płucze trzykrotnie 50,00 ml wody dejonizowanej na sączku. Poliamfolit przenosi się do naczynia reakcyjnego i uzupełnia wodę do objętości 35,00 ml. Do tej mieszaniny dodaje się 0,10 ml 1,00M roztworu chlorku miedzi(II) (pH=4,5, brak buforu) i wytrząsa 10 minut, pobiera się 5,00 ml roztworu z nad żywicy i mierzy się stężenie miedzi. Po pomiarze roztwór zwracano do naczynia reakcyjnego. Miareczkowanie kontynuuje się do momentu pojawienia się błękitnego zabarwienia roztworu. Eksperyment dla każdego poliamfolitu powtórzono dwukrotnie.

6.7. ZASTOSOWANIE I REGENERACJA WYBRANYCH ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH

Do badań wybrano, na podstawie analizy techniczno-ekonomicznej, poliamfolity [002] i [020], których syntezy zostały opisane w rozdziale 6.2.–6.5., a ich struktury przedstawiono na Schemacie 66.



Schemat 68. Struktury poliamfolitów [002] i [020].

6.7.1. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie surowej

Wiązanie kationów miedzi(II) na poliamfolitach w formie surowej prowadzi się tak jak opisano w rozdziale 6.6.2 z tą różnicą, że po związaniu kationów miedzi(II) roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się, a poliamfolit przemywa się dwukrotnie wodą dejonizowaną dwukrotnie po 10,0 ml.

Następnie do poliamfolitu dodaje się 10,0 ml 6,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut, po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 2 krotnie. Następnie do poliamfolitu dodaje się 10,0 ml 1,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut, po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 3 krotnie. Roztwory zawierające odzyskane kationy miedzi(II) łączy się i mierzy ich stężenie się metodą miareczkowania kolorymetrycznego oraz spektrofotometrycznie metodą kuprizonową.

W końcowym etapie poliamfolit przemywa się trzykrotnie 20,0 ml wody dejonizowanej. Regenerowany poliamfolit zawraca się do procesu. Eksperyment powtórzono trzykrotnie dla każdego cyklu.

6.7.2. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie zwitterjonowej

Wiązanie kationów miedzi(II) na poliamfolitach w formie zwitterjonowej prowadzi się tak jak opisano w rozdziale 6.6.1 z tą różnicą, że po związaniu kationów miedzi(II) roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się, a poliamfolit przemywa się dwukrotnie wodą dejonizowaną dwukrotnie po 10,0 ml.

Następnie do poliamfolitu dodaje się 10,0 ml 6,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut, po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 2 krotnie. Następnie do poliamfolitu dodaje się 10,0 ml 1,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut,

po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 3 krotnie. Roztwory zawierające odzyskane kationy miedzi(II) łączy się i mierzy ich stężenie się metodą miareczkowania kolorymetrycznego oraz spektrofotometrycznie metodą kuprizonową.

W końcowym etapie poliamfolitu przemywa się trzykrotnie 20,0 ml wody dejonizowanej. Dodaje się 30,0 ml 0,1M roztworu wodorowęglanu sodu i miesza się 1 godzinę. Po tym czasie roztwór z nad osadu dekantuje się i płucze trzykrotnie używając 20,0 ml wody dejonizowanej. Regenerowany poliamfolitu zwraca się do procesu. Eksperyment powtórzono trzykrotnie dla każdego cyklu.

6.7.3. Wiązanie kationów miedzi(II) i regeneracja poliamfolitów w formie soli sodowej

Wiązanie kationów miedzi(II) na poliamfolitach w formie soli sodowej prowadzi się tak jak opisano w rozdziale 6.6.3 z tą różnicą, że po związaniu kationów miedzi(II) roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się, a poliamfolitu przemywa się dwukrotnie wodą dejonizowaną dwukrotnie po 10,0 ml.

Następnie do reaktora dodaje się 10,0 ml 6,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut, po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 4 krotnie. Następnie do reaktora dodaje się 10,0 ml 1,0M kwasu chlorowodorowego i wytrząsa się przez 10 minut, po czym roztwór z nad poliamfolitu dekantuje się do kolby miarowej. Odmywanie powtarza się 3 krotnie. Roztwory zawierające odzyskane kationy miedzi(II) łączy się i mierzy ich stężenie się metodą miareczkowania kolorymetrycznego oraz spektrofotometrycznie metodą kuprizonową.

W końcowym etapie poliamfolitu przemywa się trzykrotnie 20,0 ml wody dejonizowanej. Dodaje się 15,0 ml 1,0M roztworu wodorotlenku sodu i miesza się 1 godzinę. Po tym czasie roztwór z nad osadu dekantuje się i płucze trzykrotnie używając 50,0 ml wody dejonizowanej. Regenerowany poliamfolitu zwraca się do procesu. Eksperyment powtórzono trzykrotnie dla każdego cyklu.

6.8. WPLYW NAWAŻKI POLIAMFOLITU NA WIĄZANIE KATIONÓW MIEDZI(II)

Do badań wybrano poliamfolity [002] i [020]. Wpływ wielkości naważki na zdolność wiązania kationów miedzi(II) został przeprowadzony w następujący sposób: do naważki poliamfolitu (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg) dodawano 10 ml roztworu zawierającego kationy miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm³, pH roztworu ustalono na 4.5 przy użyciu bufora octanowego, mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298 K. Następnie poliamfolity odwirowano i pobrano próbki roztworów z nad poliamfolitów w celu zmierzenia stężenia końcowego kationów miedzi(II). Stężenie kationów miedzi(II) analizowano metodą AAS.

6.9. SELEKTYWNOŚĆ WIĄZANIA KATIONÓW MIEDZI(II) ŻYWIC POLIAMFOLITOWYCH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH

Do badań wybrano poliamfolity [002] i [020], których synteza została opisana w rozdziałach 6.2.–6.5., a struktury przedstawiono w załączniku 1.

Selektywność wiązania jonów oznaczono przez wiązanie kationów metali przez poliamfolity z roztworu zawierającego jony miedzi(II), niklu(II) i kobaltu(II) o stężeniu po 333 mg/dm³ każdy. Do próbek poliamfolitu po 40,0 mg dodawano po 10,0 ml roztworu zawierającego jony miedzi(II), niklu(II) i kobaltu(II) o pH 1, 2, 3, 4, lub 5. Następnie mieszaniny wytrząsano w temperaturze 298K przez 24 godziny, poliamfolity odwirowano i pobrano próbki roztworów z nad poliamfolitów, które analizowano metodą ICP-MS.

Dla poliamfolitu [020], który wykazywał lepszą zdolność wiązania kationów miedzi w obecności kationów niklu(II) i kobaltu(II) niż poliamfolit [002], zbadano również wiązanie kationów miedzi(II) w obecności kationów wapnia(II), kobaltu(II) lub niklu(II) w różnym stężeniu. Selektowność wiązania kationów metali zbadano w następujący sposób: do 100 ml roztworu zawierającego 50 mg/dm³ jonów miedzi(II) oraz 50, 250 lub 1000 mg/dm³ jonów wapnia(II), kobaltu(II) lub niklu(II) o pH 4,5, dodano 1,00 g poliamfolitu [020]. Stężenie początkowe kationów metali przedstawiono w tabeli 30.

Tabela 30. Stężenia początkowe kationów metali dla eksperymentów dotyczących selektywności żywicy [020].

Nr	Ca	Co	Cu	Ni
	c ₀ [mg/dm ³]			
1.1			50	50
1.2			50	250
1.3			50	1000
2.1		50	50	
2.2		250	50	
2.3		1000	50	
3.1	50		50	
3.2	250		50	
3.3	1000		50	

Następnie mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298K, poliamfolity odwirowano, pobrano próbki roztworów z nad poliamfolitów, które były analizowane metodą ICP-MS.

6.10. WPLYW TEMPERATURY I STĘŻENIA KATIONÓW MIEDZI(II) NA WIĄZANIE KATIONÓW MIEDZI(II) NA WYBRANYCH POLIAMFOLITACH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Do badań wybrano poliamfolity [002] i [020], których synteza została opisana w rozdziale 6.2.–6.5., a struktury przedstawiono w załączniku 1.

Wpływ temperatury i stężenia kationów miedzi(II) na wiązanie kationów miedzi(II) przez wybrane poliamfolity pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego zbadano stosując roztwór kationów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm³, którego pH ustalono na 4,5 przy pomocy bufora octanowego. Do próbek po 40 mg poliamfolitu [002] lub [020] każda dodano po 10,0 ml roztworów kationów miedzi(II) o stężeniu 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800 i 1000 mg/dm³. Następnie mieszaniny wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze 298 K, poliamfolity odwirowano, pobierano próbki roztworów z nad poliamfolitów i analizowano metodą AAS. Eksperymenty powtórzono dla temperatury 308, 318 i 328 K.

6.11. WPLYW CZASU KONTAKTU I TEMPERATURY NA WIĄZANIE MIEDZI(II) NA WYBRANYCH POLIAMFOLITACH POCHODNYCH POLIALKILENOPOLIAMIN I KWASU DIMETYLOFOSFINOWEGO

Do badań wybrano poliamfolity [002] i [020], których synteza została opisana w rozdziale 6.2.–6.5., a struktury przedstawiono w załączniku 1.

Wpływ czasu kontaktu poliamfolitu z roztworem i temperatury na wiązanie kationów miedzi(II) zbadano stosując roztwór o stężeniu 1000 mg/dm^3 miedzi(II), którego pH ustalono na 4,5 przy pomocy buforu octanowego. Do 9 naważek poliamfolitów [002] i [020] po 40 mg każda dodawano po 10 ml roztworu kationów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/dm^3 . Mieszaniny wytrząsano przez 10, 20, 40, 60, 120, 240, 480, 960 i 1440 minut w temperaturze 298 K. Następnie mieszaniny odwirowano, pobierano próbki roztworów z nad poliamfolitów, które analizowano metodą AAS. Dla poliamfolitu [020] eksperymenty powtórzono dla temperatury 308, 318 i 328 K.

7. LITERATURA CYTOWANA

Alfrey, T., Morawetz, H., Fitzgerald, E. B., & Fuoss, R. M. (1950). Synthetic electrical analog of proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 72(4), 1864. https://doi.org/10.1021/JA01160A532/ASSET/JA01160A532.FP.PNG_V03

Alps, H.A., Prentiss, W.C., (1971). Cracking- and abrasion-resistant leather. Patent (DE2127959). Federal Republic of Germany.

Alvarez, M. B., Malla, M. E., & Batistoni, D. A. (2004). Performance evaluation of two chelating ion-exchange sorbents for the fractionation of labile and inert metal species from aquatic media. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2), 438–446. <https://doi.org/10.1007/S00216-003-2237-Y>

Amelina, Zh. S. (1974). Synthesis and study of ion exchangers with α -aminomethylphosphonic acid groups. *Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut Imeni D. I. Mendeleeva*, 80, 103–105.

Ashubaeva, Z.D., Manaev, B.M., (1978). Method of obtaining polyampholyte. Patent (SU611905). USSR.

Balakin, V. M., Tesler, A. G., & Kusova, G. O. (1981). Synthesis and study of the properties of new nitrogen and phosphorus-containing ampholytes with groups of α -aminomethylphosphonic acid based on crosslinked 2-methyl-5-vinylpyridine copolymers. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 54(3), 680.

Barnes Reports - Global Research. (2023). Global Forecast for Ion Exchange Resins Market (2024-2029 Outlook).

Bekchanov, D. J., Sagdiev, N. J., & Mukhamediev, M. G. (2016). Study sorption of heavy metals nitrogen - and - phosphorus containing polyampholytes. *American Journal of Polymer Science*, 6(2), 46–49. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160602.03>

Berchet, G. J. (1938). METHYLIMINODIACETIC ACID. *Organic Syntheses*, 18, 56. <https://doi.org/10.15227/ORGSYN.018.0056>

Bleotu, I., Gîlcă, E., Dorneanu, S. A., Căţănaş, C., & Ilea, P. (2015). Removal of copper from diluted aqueous solutions using an iminodiacetic acid chelating ion-exchange resin in a fixed-bed column. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 60(3), 163–172.

Blokhin, A. A., Taushkanov, V. P., Mel'nikova, T. S., & Kurchatov, V. A. (1982). Effect of ammonia on sorption of divalent metal ions by different-type cation exchangers and polyampholytes. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 55(5), 1017.

Blüh, O., (1935). On the dielectric constants amphoteric electrolyte solutions, I. In order to question the existence of the hermaphrodite ion. *Chemisches Zentralblatt (1935)*, 106 Book 1(16), 2502-2502

Blyum, A.G., Polyakov, B.I., Kuznetsov, A.I., Shalumov, B.Z., Esina, G.N., Makarova, S.B., Smirnov, A. V., (1982). Removal of trace impurities of metals from the salts of rare-earth elements. Patent (SU899118A1). USSR.

Brol, A., Soroka, M., Witkowska, A., Stala, Ł., Witkowski, T., & Klakocar-Ciepacz, M. (2020a). Poliamfolity pochodne żywic 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych oraz sposób ich wytwarzania (Patent No. Pat.236437). Polska.

Brol, A., Soroka, M., Witkowska, A., Stala, Ł., Witkowski, T., & Klakocar-Ciepacz, M. (2020b). Poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych oraz sposób ich wytwarzania (Patent No. Pat.236438). Polska.

- Brol, A., Soroka, M., Witkowska, A., Stala, Ł., Witkowski, T., & Klakocar-Ciepacz, M. (2020c). Żywicze 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowe oraz sposób ich wytwarzania (Patent No. Pat.236434). Polska.
- Cavaco, S. A., Fernandes, S., Augusto, C. M., Quina, M. J., & Gando-Ferreira, L. M. (2009). Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 516–523. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.129>
- Chmielewski, J., Gworek, B., Florek-Luszczki, M., & i inni. (2020). Heavy metals in the environment and their impact on human health. *Przemysł Chemiczny*, 1(99), 50–57.
- Contois Jr., L.L., 1958. Polyampholytes. Patent (US2847403A). United States.
- Coşkun, G., Şimşek, İ., Arar, Ö., Yüksel, Ü., & Yüksel, M. (2016). Comparison of chelating ligands on manganese (II) removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(53), 25739–25746. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1153984>
- Costello, C.A., Matz, G.F., (1984). Use of a carboxylic functional polyampholyte to inhibit the precipitation and deposit of scale in aqueous systems. Patent (US4460477). United States.
- Costello, C.A., Matz, G.F., Sherwood, N.S., Boffardi, B.P., Yorke, M.A., Amjad, Z., (1983). Polyampholytes and their uses. European Patent Organization.
- Covaliu-Mierlă, C. I., Păunescu, O., & Iovu, H. (2023). Recent Advances in Membranes Used for Nanofiltration to Remove Heavy Metals from Wastewater: A Review. *Membranes* 2023, Vol. 13, Page 643, 13(7), 643. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13070643>
- Davankov, A. B. (1970). Synthesis of complexing selective ion-exchange materials. *Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut Imeni D. I. Mendeleeva*, No. 64, 118.
- Davankov, A. B., Leikin, Yu. A., Smirnov, A. V., Slozhenikina, T. Ya., & Korshak, V. V. (1973). Oxidative thermal degradation of some phosphorus-containing ion exchangers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 15(11), 2446.
- Dean, J. G., Bosqui, F. L., & Lanouette, K. H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science and Technology*, 6(6), 518–522. https://doi.org/10.1021/ES60065A006/ASSET/ES60065A006.FP.PNG_V03
- Deepatana, A., & Valix, M. (2008). Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins. *Desalination*, 218(1–3), 334–342. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.02.029>
- Deepatana, A., Tang, J. A., & Valix, M. (2006). Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. *Minerals Engineering*, 19(12), 1280–1289. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2006.04.015>
- Dobrynin, A. V., Colby, R. H., & Rubinstein, M. (2004a). Polyampholytes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(19), 3513–3538. <https://doi.org/10.1002/POLB.20207>
- Dobrynin, A. V., Colby, R. H., & Rubinstein, M. (2004b). Polyampholytes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(19), 3513–3538. <https://doi.org/10.1002/POLB.20207>
- Drucker, A., & Morawetz, H. (1956). Amphoteric Polyelectrolytes. III. Copolymerization of Allylamine and Methacrylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 78(2), 346–347. https://doi.org/10.1021/JA01583A026/ASSET/JA01583A026.FP.PNG_V03

- Ehrlich, G., & Doty, P. (1954). Macroions. III. The solution behavior of a polymeric ampholyte. *Journal of the American Chemical Society*, 76, 3764. <https://doi.org/10.1021/ja01643a053>
- EMIS Intelligence. (n.d.). EMIS - Dane firmy, Analiza branżowa, Badania, Wiadomości i M & A - Informacje o firmie. Retrieved August 10, 2023, from <https://www.emis.com/pl>
- Engelmann, M., & Píkl, J. (1942). Phosphonic acids derived from organic acylamidomethyl compounds (Patent US2304156). United States.
- Ergozhin, E. E., Manayakova, G. A., & Atshabarova, R. B. (2000). New ion exchanges and phosphorus-containing polyampholytes based on (L)-1-p-nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol. *Izvestiya Ministerstva Obrazovaniya i Nauki Respubliki Kazakhstan, Natsional'noi Akademii Nauk Respubliki Kazakhstan, Seriya Khimicheskaya*, 1, 51–54.
- Ergozhin, E. E., Nurkhodzhaeva, Z., & Kurmanaliev, M. (1975). Polyampholytes (Patent No. SU492522). In USSR (No. SU492522). Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences, Kazakh S.S.R.
- Ergozhin, E., Khalikova, V. K., & Mukhitdinova, B. A. (1983). Nitrogen- and phosphorus-containing polyampholytes from poly(vinylbenzylamine). *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 25(11), 2328.
- Ergozhin, E.E., Mamutov, Zh.U., Tausarova, B.R., Baimenova, A.T., Mamonov, A.G., 1985. Agent for controlling boron toxicosis of rice fields. USSR. SU1183524 A1.
- Esma, B., Omar, A., & Amine, D. M. (2014). Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299(1), 439–446. <https://doi.org/10.1007/S10967-013-2766-6>
- Fei, Y., & Hu, Y. H. (2023). Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review. *Chemosphere*, 335, 139077.
- Fields, J.E., Johnson, J.H., 1968. Water purification process. Patent (US3398092). United States.
- Fuoss, R. M., & Cathers, G. I. (1947). Polyelectrolytes. I. Picrates of 4-vinylpyridine-styrene copolymers. *Journal of Polymer Science*, 2(1), 12–15. <https://doi.org/10.1002/POL.1947.120020103>
- Gahlaut, P. S., Gautam, D., Yadav, K., & Jana, B. (2023). Supramolecular Gels for the Sensing and Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater. *Journal of Molecular Structure*, 1272, 134152. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2022.134152>
- Gapeev, A.A., Bondareva, L.P., Kornienko, T.S., Zagorul'ko, E.A., Nebol'sin, A.E., Gaivoronskaya, N.A., (2012). Method for the removal of copper (II) and nickel (II) ions from electroplating wastewater by ion exchange. Russian Federation.
- Garg, U. K., Garg, V. K., & Sud, D. (2011). Sequestering of cd (II) and ni (II) from aqueous solutions onto chelex 100. *Desalination and Water Treatment*, 28(1–3), 211–216.
- Giove, A., El Ouardi, Y., Sala, A., Ibrahim, F., Hietala, S., Sievänen, E., Branger, C., Laatikainen, K.. (2023). Highly selective recovery of Ni(II) in neutral and acidic media using a novel Ni(II)-ion imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 130453. [10.1016/j.jhazmat.2022.130453](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130453)
- Gold, D. H., & Gregor, H. P. (1962). Metal-polyelectrolyte complexes. IX. The poly-N-ethyleneglycine-copper(II) complex. *Journal of Physical Chemistry*, 66(2), 246–249.
- Gregor, H. P., Gold, D. H., & Hoeschele, G. K. (1955). A new synthetic polyampholyte-poly-N-ethyleneglycine. Synthesis, potentiometric titration, viscosity, and electrophoretic mobility. *Journal of the*

American Chemical Society, 77, 4743. <https://doi.org/10.1021/ja01623a014>

Hérés, X., Blet, V., Di Natale, P., Ouattou, A., Mazouz, H., Dhiba, D., & Cuer, F. (2018). Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins. *Metals* 2018, Vol. 8, Page 682, 8(9), 682. <https://doi.org/10.3390/MET8090682>

Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kitayama, T., Kratochvíl, P., Kubisa, P., Mormann, W., Stepto, R. F. T., Tabak, D., Vohlídal, J., & Wilks, E. S. (2006). Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2067–2074. <https://doi.org/10.1351/PAC200678112067/MACHINEREADABLECITATION/RIS>

Hossain, S.U., Pataki, A., (1965). Deinking- of waste paper material. Patent (CA694471A). Canada.

Huang, Y., Liu, T., i inni, 2023. Preparation method of high-toughness polyampholyte hydrogel. Patent (CN115785332). ChRL.

Huang, Y., Xiao, L., i inni, 2021. Ionic bond and coordinate bond synergistically enhanced polyampholyte hydrogel and preparation method thereof. Patent (CN112898597). ChRL

Huang, Y., Zhou, J., i inni, 2022. Swelling enhanced polyampholyte hydrogel and preparation method thereof. Patent (CN114835919). ChRL.

Hubicki, Z., Wawrzkiwicz, M., Łodyga, B., & Łodyga, A. (2012). Application of chelating ion-exchangers Amberlite IRC-718 and Duolite ES-346 in removal of Pt(IV) ions from chloride and chloride-nitrate media. *New Pub: Balaban*, 45(1–3), 229–240. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.692065>

Imanbekov, K. I., Ergozhin, E. E., Erkasov, R. Sh., & Zhapargazinova, K. Kh. (1999). Sorption of some transition metal ions by amino- and pyridine-containing polyampholytes. *Izvestiya Ministerstva Nauki i Vysshego Obrazovaniya Respubliki Kazakhstan, Natsional'noi Akademii Nauk Respubliki Kazakhstan, Seriya Khimicheskaya*, 4, 7–11.

IUPAC. (2014). scavenger. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. <https://doi.org/10.1351/GOLDBOOK.S05495>

Jadoun, S., Fuentes, J. P., Urbano, B. F., & Yáñez, J. (2023). A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109226. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109226>

Jafarli, M., & Abbasov, A. (2017). Ion-exchange properties of Diaion CR 11, Amberlite IRC 748, and Dowex M 4195. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry* 4.1 , 449.

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/INTOX-2014-0009>

Katchalsky, A. (1951). Solutions of polyelectrolytes and mechanochemical systems. *Journal of Polymer Science*, 7, 393–412. <https://doi.org/10.1002/pol.1951.120070403>

Katchalsky, A., & Miller, I. R. (1954). Polyampholytes. *Journal of Polymer Science*, 13, 57–68. <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120136805>

Kaušpèdiene, D., Snukiškis, J., & Gefenienė, A. (2003). Kinetics of cadmium(II) sorption by an iminodiacetic ion exchanger in the presence of a nonionic surfactant. *Desalination*, 154(1), 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00208-X)

Kertman, S. V., Balakin, V. M., Vydrina, T. S., Kertman, G. M., & Timiryazeva, G. M. (1991). Thermal

chemical studies of the sorption of transition metals by the polyampholytes ANKF-80-7p and ANKFV-80-7p. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 65(11), 3136.

Kertman, S. V., Kertman, G. M., Balakin, V. M., & Vidrina, T. S. (1996). Sorption of samarium ions by the amino-phosphonic-ion-exchanger ANKF-80-7P. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 39(4–5), 87–89.

Kiefer, R., & Höll, W. H. (2001a). Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(21), 4570–4576. <https://doi.org/10.1021/IE010182L>

Kiefer, R., & Höll, W. H. (2001b). Sorption of Heavy Metals onto Selective Ion-Exchange Resins with Aminophosphonate Functional Groups. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(21), 4570–4576. <https://doi.org/10.1021/IE010182L>

Kokorin, A. I. (1999). Oxidative processes in polymer-metal complexes: a new way to prepare polyampholytes with groups of α -picolinic acid. *International Journal of Polymeric Materials*, 44(1–2), 53–60. <https://doi.org/10.1080/00914039908012135>

Kolosova, I. F., Tarasova, T. I., Leikin, Yu. A., Marov, I. N., & Kalinichenko, N. B. (1982). Study of the complexing of copper ions with some phosphorus-containing polyampholytes. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 8(9), 1193.

Kovaleva, M.P., Moshchevitin, A.I., i inni, 1983. Process for producing polyampholyte. Patent (SU990764). USSR.

Krakhmalets, I.A., Svetlov, A.K., i inni, 1984. Process for preparing polyampholyte. Patent (SU611905). USSR.

Kruchinin, N. Yu., & Kucherenko, M. G. (2021). Modeling the Conformational Rearrangement of Polyampholytes on the Surface of a Prolate Spheroidal Metal Nanoparticle in Alternating Electric Field. *High Energy Chemistry*, 55(6), 442–453. <https://doi.org/10.1134/s0018143921060084>

Kruchinin, N. Yu., & Kucherenko, M. G. (2022). Statistical and Molecular-Dynamics Simulation of Electrically Induced Changes in the Conformational Structure of Polyampholytes on the Surface of a Flattened Metal Nanospheroid. *Colloid Journal*, 84(2), 169–182.

Kudaibergenov, S. E. (2008). Polyampholytes. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.PST562>

Kudaibergenov, S., Jaeger, W., & Laschewsky, A. (2006). Polymeric betaines: Synthesis, characterization, and application. *Advances in Polymer Science*, 201(1), 157–224. https://doi.org/10.1007/12_078/COVER

Lakshmi, M., & Ranjitha, J. (2023). Removal of heavy metals from industrial wastewater using low-cost waste materials. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 27(1), 129–140.

Laletin, A. I., Blednov, B. P., Laletina, O. P., & Kadushina, Z. S. (1974). Synthesis of a cellulose-based polyampholyte and study of its possible use for the sorption of platinum metals. *Khimiya i Tekhnologiya Polimerov*, 2, 26.

Leikin, Yu. A., Meichik, N. R., & Solov'ev, V. K. (1978). Acid-base equilibrium of polyampholytes with pyridine and phosphonic acid groups. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 52(6), 1420.

Li, X., Zhou, J., i inni, (2022). Bacteriostatic and seaweed adhesion-resistant silane modified polyampholyte hydrogel high-adhesion coating and preparation method thereof. CN114456669.

- Lipin, V. A., Poshvina, T. A., & Petrova, Yu. A. (2022). Sorption of heavy metal ions by polyampholyte hydrogels. *Plasticheskie Massy*, 7–8, 33–36. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-7-8-33-36>
- Lobachev, A. A., Galitskaya, N. B., Leikin, J. A., Gedgagov, E. I., Nefedova, G. Z., Stebeneva, I. G., Lyustgarten, E. I., Pashkov, A. B., & Morzhokhov, K. A. (1980). Polyampholytes from aminated and crosslinked chloromethylstyrene copolymers. In France.
- Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2002). Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers. *Chemical Reviews*, 102(11), 4177–4189.
- Ltindön, H. (1907). On the relationship between the affinity coefficients and the hydrolysis of the salts of Isonitrosoketone. *Chemisches Zentralblatt*, 78 Book 1(26), 1801-1801
- Makarova, S B, Smirnov, A. V, Esina, G.N., Lobachev, A.A., Kislova, M.I., Malovik, V. V, Bondar, V.A., Zavatskii, V.N., Bulanovich, A. V, Semenii, V.Ya., 1983. Polyampholytes. Patent (SU3332448A). USSR.
- Makarova, S. B., Smirnov, A. V., i inni, (1983). Process for producing polyampholyte. Patent (SU994470). USSR.
- Marvel, C. S., & Detommaso, G. L. (1960). The Synthesis of a Regular Polyampholyte. *Journal of Organic Chemistry*, 25(12), 2207–2209.
- Marvel, C. S., & Moyer, W. W. (1957). The Synthesis of a Polyampholyte of Regular Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 79(18), 4990–4994.
- Matkovskaya, T. A., & Efremov, A. A. (1979). Sorption of heavy metals on polyampholytes from alkaline solutions. *Issled. v Obl. Khimii i Tekhnol. Osobo Chist. Veshchestv, M.*, 25–34.
- Mazur, S. G., & Leikin, Yu. A. (1982). Study of sorption characteristics of polyampholytes with phosphonic and amide groups. *Nov. Polimer. Materialy, Ikh Svoistva i Metody Poluch., M.*, 38–46.
- McClendon, J. F., (1914). On the electric charge of said proto plasma and other substances into living cells. *Chemisches Zentralblatt* (1914), 85 Book 2(19), 1161-1162
- McCormick, C. L., Lowe, A. B., & Ayres, N. (2004). Water-Soluble Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.PST399>
- McCormick, C. L., Lowe, A. B., & Ayres, N. (2006). Polymers, Water-Soluble. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.2301200507120119.A01.PUB2>
- Meichik, N. R., Leikin, Yu. A., Kolosova, I. F., & Tarasova, T. I. (1986). Kinetics of sorption of several metal ions by phosphorus-containing polyampholytes. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 12(1), 104.
- Mikulski, P., Krzywonos, M., & Borowiak, D. (2021). Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanomaterials. *Przemysł Chemiczny*, 7(100), 685–688.
- Moedritzer, K., & Irani, R. R. (1966). The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *Journal of Organic Chemistry*, 31(5), 1603–1607. <https://doi.org/10.1021/JO01343A067>
- Mosby, C. V. (1996). *Mosby medical encyclopedia*, revised edition. C. V. Mosby.
- N/A, 1989. Polyampholytes and their use. Patent (IE53923). Ireland.
- Nabiyani, A., Max, J. B., Neumann, C., Heiland, M., Turchanin, A., Streb, C., & Schacher, F. H. (2021). Polyampholytic Graft Copolymers as Matrix for TiO₂/Eosin Y/[Mo₃S₁₃]₂- Hybrid Materials and Light-Driven Catalysis. *Chemistry - A European Journal*, 27(68), 16924–16929.

- Nastaj, J., & Przewlocka, A. (2014). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions on alginates. Equilibrium and kinetics. *Przemysl Chemiczny*, 9(93), 1543–1547.
- Nayeem, A., Ali, M. F., & Shariffuddin, J. H. (2023). The recent development of inverse vulcanized polysulfide as an alternative adsorbent for heavy metal removal in wastewater. *Environmental Research*, 216, 114306. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114306>
- Ng, C. L., Chow, W. S., Din, A. T. M., & i inni. (2023). Crosslinked polymer nanocomposites for wastewater heavy metal adsorption: A review. *EXPRESS Polymer Letters*, 17(6), 580–595.
- Noskova, M. P., Radionov, B. K., Molochnikov, A. S., Vasyanina, N. S., Kazantsev, E. I., & Zhukova, T. A. (1984). Complexing of indium, gallium, and iron with nitrogen- and phosphorus-containing ion exchangers. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 58(5), 1235.
- Noureddine, C., Lekhmici, A., & Mubarak, M. S. (2008). Sorption properties of the iminodiacetate ion exchange resin, amberlite IRC-718, toward divalent metal ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1316–1319. <https://doi.org/10.1002/APP.26627>
- Nyamato, G. S. (2023). Perspectives and prospects of chelation extraction of heavy metals from wastewater: A review. *Water Science & Technology*, 88(1), 47–61.
- Patchornik, A., Berger, A., & Katchalski, E. (1957). Poly-L-histidine. *Journal of the American Chemical Society*, 79(19), 5227–5230. https://doi.org/10.1021/JA01576A043/ASSET/JA01576A043.FP.PNG_V03
- Peiffer, D.G., Lundberg, R.D., 1986. Multifunctional polymeric additive for lubricating oils and fuels. Patent (US4575530A). United States.
- Pesavento, M., & Alberti, G. (2000). Determination of the complexing properties of drinking waters toward copper(II) and aluminium(III) by ligand titration. *Water Research*, 34(18), 4482–4492. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00218-9)
- Pesavento, Maria, Alberti, G., & Profumo, A. (2000). Determination of the metal complexing capacity of aqueous solutions containing ligands by titration in the presence of complexing resins. *Analytica Chimica Acta*, 405(1–2), 309–319. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00663-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00663-7)
- Pesavento, Maria, Biesuz, R., Alberti, G., & Sturini, M. (2003). Separation of copper(II) and aluminium(III) from fresh waters by solid extraction on a complexing resin column. *Journal of Separation Science*, 26(5), 381–386. <https://doi.org/10.1002/JSSC.200390048>
- Pesavento, Maria, Biesuz, R., Riva, F. D., & Alberti, G. (2002). Investigation of the complexation properties of a natural water towards copper(II), manganese(II) and aluminium(III), based on sorption of metal ions on a complexing resin. *Polyhedron*, 21(14–15), 1343–1350. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)00969-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)00969-5)
- Petersková, M., Valderrama, C., Gibert, O., & Cortina, J. L. (2012). Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents. *Desalination*, 286, 316–323. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.11.042>
- Polikarpov, Yu. M., Esina, G. N., Smirnov, A. V, Makarova, S. B., Medved, T. Ya., & Kabachnik, M. I. (1978). New organophosphorus polyampholites containing diaminoalkylphosphine groups. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 9, 2117.
- Popa, C., Bulai, P., & Macoveanu, M. (2011). Equilibrium and kinetic studies of iron (II) removal from 34% calcium chloride solutions by chelating resin Purolite S930. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 1, 129–143.

Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water* 2021 4:1, 4(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

QY Research. (2023a). Global Ion Exchange and Adsorption Separation Resin Market Report, History and Forecast 2018-2029, Breakdown Data by Manufacturers, Key Regions, Types and Application. <https://www.qyresearch.com/reports/1474341/ion-exchange-and-adsorption-separation-resin>

QY Research. (2023b). Global Metal Scavenger Market Research Report 2023. <https://www.qyresearch.com/reports/421392/metal-scavenger>

Rabiee, A., Ershad-Langroudi, A., & Jamshidi, H. (2014). Polyacrylamide-based polyampholytes and their applications. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5), 501–519. https://doi.org/10.1515/REVCE-2014-0004/ASSET/GRAPHIC/REVCE-2014-0004_CV3.JPG

Rataichak, V., Leikin, Yu.A., Davankov, A.B., Smirnov, A. V, Avdyunina, N.N., Korshak, V. V, 1971. Polyampholytes. Patent. USSR.

Repo, E., Warchoń, J. K., Bhatnagar, A., Mudhoo, A., & Sillanpää, M. (2013). Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water. *Water Research*, 47(14), 4812–4832. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.06.020>

Rychkov, V. N. (2003). Uranium Sorption from Sulfate Solutions with Polyampholytes. *Radiochemistry (Moscow, Russian Federation)(Translation of Radiokhimiya)*, 45(1), 56–60.

Sakharova, L., Plugatar, E.S., i inni, 1978. Method of preparing polyampholyte. Patent (SU597686). USSR

Samavati, Z., Samavati, A., Goh, P. S., Fauzi Ismail, A., & Sohaimi Abdullah, M. (2023). A comprehensive review of recent advances in nanofiltration membranes for heavy metal removal from wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 530–571. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2022.11.042>

Selemenev, V.F., Chikin, G.A., i inni, 1988. Process for preparation of polyampholyte. Patent (SU1627539). USSR.

Shpota, G. P., Tarkovskaya, I. A., & Gringauz, E. B. (1983). Stabilizing action and chemical stability of resins in Perhydrol. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*, 49(2), 214.

Shvarts, A. L., Molochnikov, L. S., Ivanova, T. M., Zviadadze, G. N., Radionov, B. K., & Dzevitskii, B. E. (1983). Study of the complexing power of a nitrogen- and phosphorus-containing polyampholyte by an x-ray electron spectroscopic method. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 57(9), 2292.

Skushnikova, A. I., Svyatkina, I. I., Domnina, E. S., Merlina, T. V, Frolova, V. A., & Bekturov, E. A. (1995). Complexation of vinylimidazole-based polyampholytes with transition metal ions. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B*, 37(2), 310.

Smirnov, A. V, Leikin, Yu. A., Davankov, A. B., & Korshak, V. V. (1970). Polyampholyte (Patent No. SU280841). In USSR (No. SU280841). Mendeleev, D. I., Chemical-Technological Institute, Moscow.

Smirnov, A. V, Leikin, Yu. A., Davankov, A. B., Rataichak, V., & Korshak, V. V. (1968). Synthesis and behavior of polyampholytes with strongly acidic and basic groups. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 10(8), 1937.

Smirnov, A. V, Leikin, Yu.A., Davankov, A.B., Korshak, V. V, 1970. Polyampholyte. Patent (SU280841). USSR.

Smirnov, A. V, Shabanova, N. V, Kitari-Oglu, V. G., Telegin, A. S., & Makarova, S. B. (1975). IR-

spectroscopic study of the structure of some phosphorus-containing ion exchangers. *Rasshir. Tezisy Dokl. - Vses. Simp. Termodin. Ionogo Obmena*, 2nd, 24.

Smurova, E. S., Sokolova, L. P., Kargman, V. B., Yurchenko, N. I., Galitskaya, N. B., Skornyakov, V. V., & Saldadze, K. M. (1985). Use of the polyampholyte ANKB-50 in an industrial procedure for ion-exchange treatment of acid wastewater from nonferrous metal-treating plants. *Teoriya i Praktika Sorbtsionnykh Protsessov*, 17, 69–73.

Soldatov, V. S., Novitskaya, L. V., Makarova, S. B., Smirnov, A. V., Ravina, L. V., & Vesina, G. N. (1978). Acid-base and sorption properties of crosslinked macroporous polyampholytes containing amino groups and methylenephosphonic acid groups. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 51(1), 80.

Soroka, M. (1989). Comments on the Synthesis of Aminomethylphosphonic Acid. *Synthesis (Germany)*, 1989(7), 547–548. <https://doi.org/10.1055/S-1989-27313/BIB>

Soroka, M. (1991). Method of obtaining aminomethanephosphonic acid (Patent PL.152643B1). Poland.

Soroka, M., & Goldeman, W. (2008). Nowe kwasy poli(1-karboksyalkiloaminometyleno(metyleno)fosfinowe) i sposób ich wytwarzania (Patent PL197220). Poland.

Soroka, M., Brol, A., Stala, L., Jagusiak, B., & Klakocar-Ciepacz, M. (2019). Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy oraz sposób ich wytwarzania (Patent No. Pat.234795). Polska.

Soroka, M., Jaroni, E., & Plocieniak, M. (2012). Method for the manufacture of polyampholytes in the form of water-insoluble resins (Patent Pat.210341). In Poland (Pat.210341). Politechnika Wroclawska.

Soroka, M., Rojek, T. L., Goldeman, W., Skoczylas, A., Golimowska, M., Wal, R., Wierzba, A., Ciszewski, K., & Matczak, M. (2015). Method for production of polyampholytes derived from dimethylphosphinic acid, polyalkylenepolyamines and glycine (Patent PL 220576). In Poland (PL 220576). Politechnika Wroclawska.

Soroka, Mirosław, & Brol, A. (2019). N,N,N',N'-Tetrakis(hydroxyphosphinylmethyl)-2,6-diaminohexanoic acid and method for producing thereof (Patent No. PL 231476 B1). In Poland (PL 231476 B1). Politechnika Wroclawska.

Soroka, Mirosław, & Dmowska, M. (2016). Derivative polyampholyte of dimethylphosphinic acid and hydroxylamine (Patent No. Pat.220835). In Poland (Pat.220835). Polska.

Soroka, Mirosław, Dmowska, M., Kabus, A., Gebala, K., & Goldeman, W. (2016). Derivative polyampholyte of dimethylphosphinic acid and ammonia (Patent No. PL 220887). In Poland (PL 220887). Polska.

Soroka, Mirosław, Gębala, K., & Łukaszewicz, M. (2015). Chiral polyampholytes and method for production of chiral polyampholytes (Patent No. PL 221869). In Poland (PL 221869). Polska.

Soroka, Mirosław, Hendrys, A., Wojaczynska, E., & Nowak, A. (2015). Chiral polyampholytes based on dimethylphosphinic acid and phenylethylamine (Patent No. PL 220179). In Poland (PL 220179). Polska.

Soroka, Mirosław, Jakubcewicz, E., & Skoczylas, A. (2015). Derivative polyampholyte of dimethylphosphinic acid, polyalkylenepolyamine and taurine (Patent No. PL 220148). In Poland (PL 220148). Polska.

Soroka, Mirosław, Statkiewicz, G., Slugocka, K., Domanski, M., Falewicz, P., & Brol, A. (2018).

Methylenebis(4,1-cyclohexanediyl)nitrilo(dimethylene)tetrakis(phosphinic acid) and its 2-methyl derivative, and method for producing them (Patent No. PL 228889). In Poland (PL 228889). Polska.

Soroka, Mirosław, Szczygiel, P., Skoczylas, A., & Goldeman, W. (2015a). Derivative polyampholyte of dimethylphosphinic acid and 2-aminoethylphosphonic acid and a method for its manufacture (Patent No. PL 220124). In Poland (PL 220124). Polska PL 220124.

Soroka, Mirosław, Szczygiel, P., Skoczylas, A., & Goldeman, W. (2015b). Polyampholyte derivative of dimethylphosphonic acid and aminomethylphosphonic acid and its production method (Patent No. PL 220400). In Poland (PL 220400). Polska.

Stala, Ł., Ulatowska, J., & Polowczyk, I. (2021). A review of polyampholytic ion scavengers for toxic metal ion removal from aqueous systems. *Water Research*, 203, 117523. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2021.117523>

Stala, Ł., Ulatowska, J., & Polowczyk, I. (2022a). Copper(II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte. *Journal of Hazardous Materials*, 436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129047>

Stala, Ł., Ulatowska, J., & Polowczyk, I. (2022b). Sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin (Patent P.437808). Polska.

Stala, Ł., Ulatowska, J., & Polowczyk, I. (2023). Green polyampholytic ionic scavengers as an alternative to crude oil derived chelating resins for removal of toxic metals from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109926. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109926>

Summers, R.M., 1963. Method for preparing a polyampholyte. CA669753 (A).

Topare, N. S., & Wadgaonkar, V. S. (2023). A review on application of low-cost adsorbents for heavy metals removal from wastewater. *Materials Today: Proceedings*, 77, 8–18. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.08.450>

Ulatowska, J., Stala, Ł., Trzęsowska, N., & Polowczyk, I. (2023). Application of amino-hypophosphite polyampholyte for purification of wastewater containing Ni ions. *RSC Advances*, 13(39), 27135–27146. <https://doi.org/10.1039/D3RA04543A>

Umirova, G. A., Turaev, Kh. Kh., Kornilov, K. N., & Ermuratova, N. A. (2023). Study of metal sorption by covalently immobilized polyampholytes based on amino acids. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 66(5), 41–51. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236605.6728>

Utkin, A.A., Vakulenko, V.A., i inni, 1983. Process for preparing polyampholyte. Patent (SU1060629).

Vasil'yeva, E.S., Remizova, I.A., Kazakevich, Y.E., Mitilineos, A.G., 2019. Fibrous sorbent. World Intellectual Property Organization.

Vinokurov, M. V., Lipunov, I. N., Tulupov, P. E., & Babkin, O. N. (1988). Thermal stability of some ion exchanger complexes of copper(II). *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 31(6), 112.

Vlasov, L. G., Esina, G. N., Zhuk, D. S., Kabachnik, M., Makarova, S. B., Polikarpov, Y. M., & Smirnov, A. V. (1977). Method of obtaining ionites (Patent No. SU575363A1).

Vrancken, M., & Smets, G. (1954). Polymers and group interactions. I. Synthesis of polyampholytes. *Journal of Polymer Science*, 14, 521. <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120147802>

Wikisłownik. (2023). scavenger - Wiktionary, the free dictionary. Retrieved August 10, 2023, from <https://en.wiktionary.org/wiki/scavenger>

Yaagoob, I. Y., Al-Muallem, H. A., & Ali, S. A. (2017). Synthesis and application of polyzwitterionic and polyampholytic maleic acid-alt-(diallylamino)propylphosphonates. *RSC Advances*, 7(50), 31641–31653. <https://doi.org/10.1039/c7ra04418f>

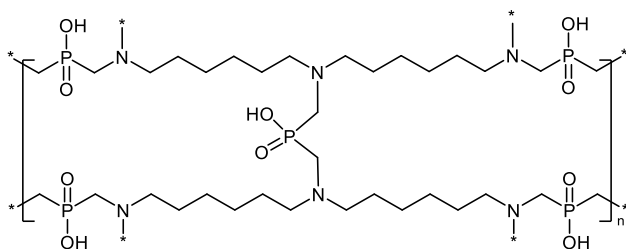
Yan, J., & Li, K. (2021). A magnetically recyclable polyampholyte hydrogel adsorbent functionalized with β -cyclodextrin and graphene oxide for cationic/anionic dyes and heavy metal ion wastewater remediation. *Separation and Purification Technology*, 277, 119469. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119469>

Zhang, X., Ye, C., Pi, K., Huang, J., Xia, M., & Gerson, A. R. (2019). Sustainable treatment of desulfurization wastewater by ion exchange and bipolar membrane electrodialysis hybrid technology. *Separation and Purification Technology*, 211, 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.003>

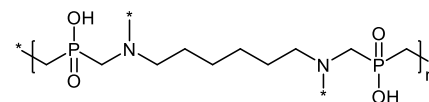
Zhou, G., Luo, J., Liu, C., Chu, L., Ma, J., Tang, Y., Zeng, Z., & Luo, S. (2016). A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent. *Water Research*, 89, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.053>

8. ZAŁĄCZNIKI

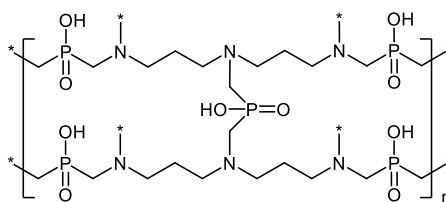
8.1. WYKAZ POLIAMFOLITÓW



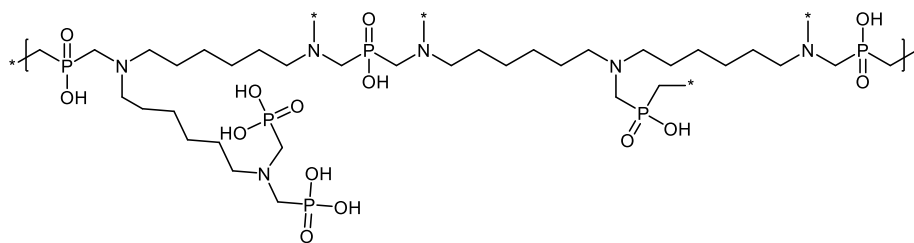
[001] BHMTA + 2,5 H₂P(O)OH



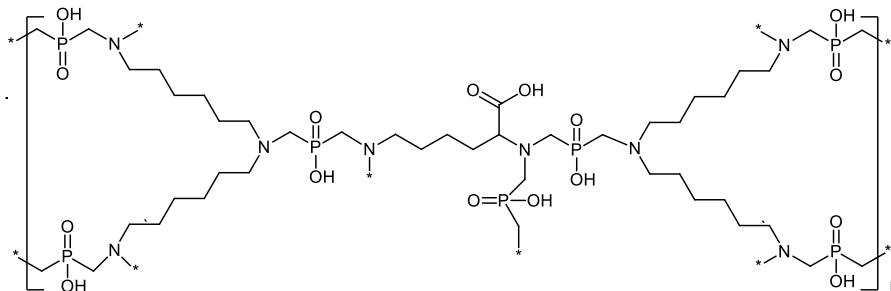
[002] 1,6-DAH + 2 H₂P(O)OH



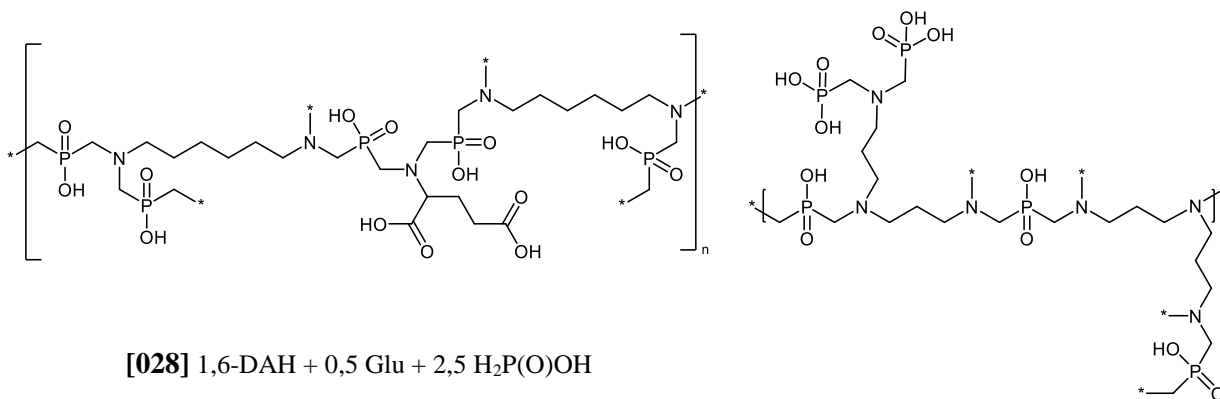
[008] BAPA+2,5 H₂P(O)OH



[003] BHMTA + HP(O)(OH)₂ + 2 H₂P(O)OH

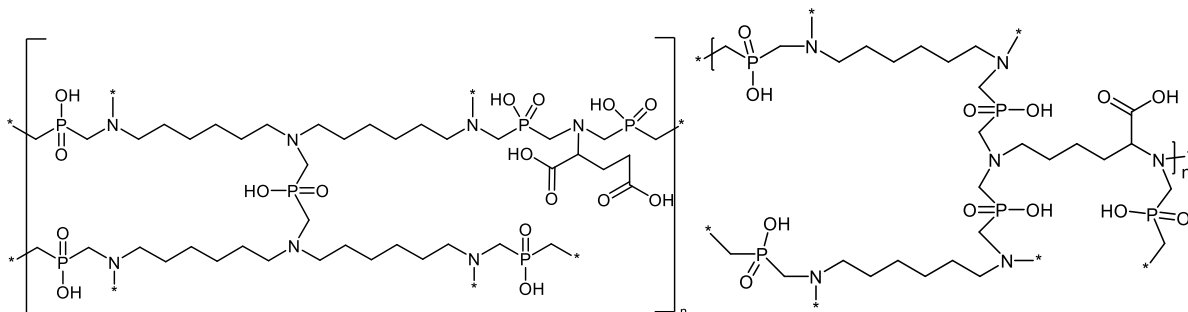


[011] BHMTA + 0,5 Lys + 3,5 H₂P(O)OH



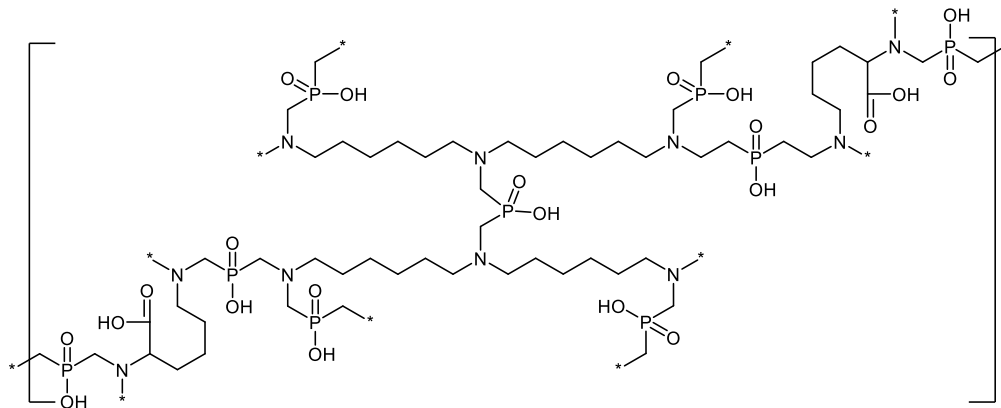
[028] 1,6-DAH + 0,5 Glu + 2,5 H₂P(O)OH

[015] BAPA + HP(O)(OH)₂ + 2 H₂P(O)OH

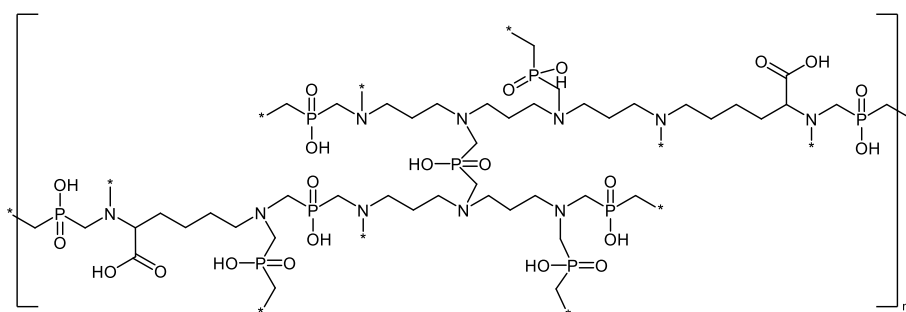


[022] BHMTA + 0,5 Glu + 3 H₂P(O)OH

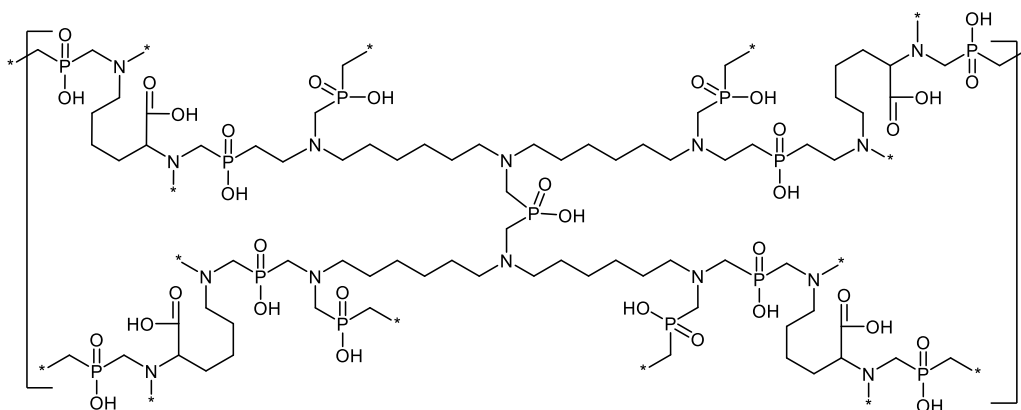
[013] 1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H₂P(O)OH



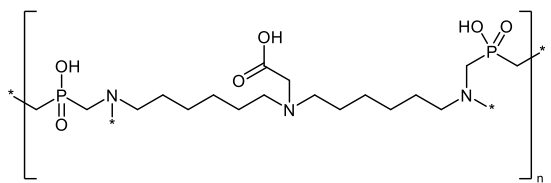
[016] BHMTA + Lys + 4,5 H₂P(O)OH



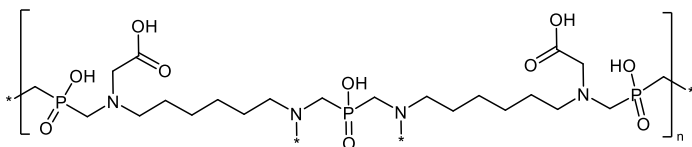
[018] BAPA + Lys + 4,5 H₂P(O)OH



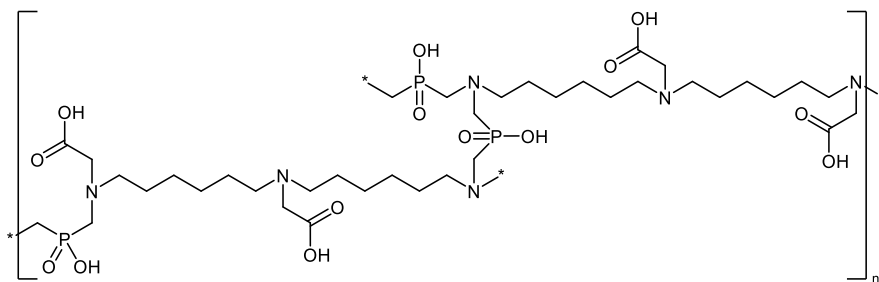
[019] BHMTA + 2 Lys + 6,5 H₂P(O)OH



[026] BHMTA + CAA + 2 H₂P(O)OH



[032] 1,6-DAH + CAA + 1.5 H₂P(O)OH



[027] BHMTA + 2 CAA + 1,5 H₂P(O)OH

8.2. WYNIKI BADAŃ PRZESIEWOWYCH

Tabela Z1. Zestawienie wyników z badań przesiewowych na poliamfolitach w formie surowej (pH=4,5, brak buforu).

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup -N< [mmol/g]	Grup >P(O)OH [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Lewatit S100	Produkt handlowy, materiał referencyjny	-SO ₃ H	*/	*/	*/	0,55
Purolite S950	Produkt handlowy, materiał referencyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,40
[001]	BHMTA + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	5,60	-	0,20
[002]	1,6-DAH + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	6,70	-	0,28
[008]	BAPA+2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	8,40	7,00	-	0,33
[003]	BHMTA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >NCH ₂ P(O)(OH) ₂	6,10	4,00	2,00	0,18
[015]	BAPA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	3,80	2,60	1,30	0,25
[013]	1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	5,40	7,20	0,90	0,23
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	5,70	1,30	0,25
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00	0,25
[017]	1,6-DAH + Lys + 4 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	6,40	1,60	0,22
[019]	BHMTA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,30	5,80	1,80	0,20
[021]	BAPA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,50	6,90	2,10	0,20
[028]	1,6-DAH + 0,5 Glu + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,00	6,00	2,40	0,20
[014]	BAPA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,70	6,70	1,00	0,15
[018]	BAPA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,10	6,40	1,40	0,20
[011]	BHMTA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	5,80	0,80	0,05
[022]	BHMTA + 0,5 Glu + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,20	5,30	1,80	0,15
[032]	1,6-DAH + CAA + 1.5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,50	4,80	3,20	0,15
[026]	BHMTA + CAA + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	4,40	2,20	0,10
[027]	BHMTA + 2 CAA + 1,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	3,20	4,20	0,10

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru. BHMTA - bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH - 1,6-diaminoheksan, BAPA - bis(3-aminopropyl)amina, Lys - lizyna, Glu - kwas glutaminowy, CAA - kwas chlorooctowy.

Tabela Z2. Zestawienie wyników z badań przesiewowych na poliamfolitach w formie zwitterjonowej (pH=4,5, brak buforu).

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup -N< [mmol/g]	Grup >P(O)OH [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Lewatit S100	Produkt handlowy, materiał referencyjny	-SO ₃ H	*/	*/	*/	0,55
Purolite S950	Produkt handlowy, materiał referencyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,55
[001]	BHMTA + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	5,60	0,00	0,27
[002]	1,6-DAH + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	6,70	0,00	0,30
[008]	BAPA+2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	8,40	7,00	0,00	0,30
[003]	BHMTA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >NCH ₂ P(O)(OH) ₂	6,10	4,00	2,00	0,27
[015]	BAPA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	3,80	2,60	1,30	0,15
[013]	1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	5,40	7,20	0,90	0,40
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	5,70	1,30	0,37
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00	0,36
[017]	1,6-DAH + Lys + 4 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	6,40	1,60	0,35
[019]	BHMTA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,30	5,80	1,80	0,35
[021]	BAPA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,50	6,90	2,10	0,30
[028]	1,6-DAH + 0,5 Glu + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,00	6,00	2,40	0,30
[014]	BAPA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,70	6,70	1,00	0,27
[018]	BAPA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,10	6,40	1,40	0,25
[011]	BHMTA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	5,80	0,80	0,22
[022]	BHMTA + 0,5 Glu + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,20	5,30	1,80	0,15
[032]	1,6-DAH + CAA + 1,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,50	4,80	3,20	0,15
[026]	BHMTA + CAA + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	4,40	2,20	0,12
[027]	BHMTA + 2 CAA + 1,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	3,20	4,20	0,12

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru. BHMTA - bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH - 1,6-diaminoheksan, BAPA - bis(3-aminopropyl)amina, Lys - lizyna, Glu - kwas glutaminowy, CAA - kwas chlorooctowy.

Tabela Z3. Zestawienie wyników z badań przesiewowych na poliamfolitach w formie soli sodowej (pH=4,5, brak buforu).

Kod	Stechiometria reakcji	Grupy funkcyjne	Grup -N< [mmol/g]	Grup >P(O)OH [mmol/g]	Grup AOOH [mmol/g]	Zdolność wiązania [mmol Cu/g]
Lewatit S100	Produkt handlowy, materiał referencyjny	-SO ₃ H	*/	*/	*/	0,70
Purolite S950	Produkt handlowy, materiał referencyjny	>N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	*/	*/	*/	0,61
[001]	BHMTA + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	5,60	0,00	1,30
[002]	1,6-DAH + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	6,70	6,70	0,00	1,50
[008]	BAPA+2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH	8,40	7,00	0,00	0,55
[003]	BHMTA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >NCH ₂ P(O)(OH) ₂	6,10	4,00	2,00	0,83
[015]	BAPA + HP(O)(OH) ₂ + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -P(O)(OH) ₂	3,80	2,60	1,30	0,30
[013]	1,6-DAH + 0,5 Lys + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	5,40	7,20	0,90	1,35
[016]	BHMTA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	5,70	1,30	1,85
[020]	1,6-DAH + 2 Lys + 6 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,10	6,10	2,00	2,70
[017]	1,6-DAH + Lys + 4 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	6,40	1,60	2,17
[019]	BHMTA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,30	5,80	1,80	0,30
[021]	BAPA + 2 Lys + 6,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,50	6,90	2,10	0,10
[028]	1,6-DAH + 0,5 Glu + 2,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,00	6,00	2,40	2,79
[014]	BAPA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,70	6,70	1,00	0,30
[018]	BAPA + Lys + 4,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	7,10	6,40	1,40	0,35
[011]	BHMTA + 0,5 Lys + 3,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	5,80	0,80	0,85
[022]	BHMTA + 0,5 Glu + 3 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,20	5,30	1,80	2,00
[032]	1,6-DAH + CAA + 1,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,50	4,80	3,20	2,75
[026]	BHMTA + CAA + 2 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,60	4,40	2,20	2,37
[027]	BHMTA + 2 CAA + 1,5 H ₂ P(O)OH	>P(O)OH, >N-CH ₂ -COOH	6,40	3,20	4,20	1,75

*/W materiałach udostępnianych przez producenta nie znaleziono informacji dotyczących tego parametru. BHMTA - bis(heksametyleno)triamina, 1,6-DAH - 1,6-diaminoheksan, BAPA - bis(3-aminopropyl)amina, Lys - lizyna, Glu - kwas glutaminowy, CAA - kwas chlorooctowy.

8.3. WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

Skróty

AAS - atomowa spektrometria absorpcyjna

AMPA – kwas aminometylofosfonowy

BHMTA – bis(heksametyleno)triamina

BAPA – bis(3-aminopropyl)amina

CAA – kwas chlorooctowy

1,6-DAH – 1,6-diaminoheksan

Glu – kwas glutaminowy

ICP-MS - spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie

Lys – lizyna

NMR - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

PA – poliamfolit

Symbole

c – stężenie [mmol/dm³, mg/dm³]

q – pojemność jonowa [mmol/g]

R – usunięcie [%]

t – czas [min]

T – temperatura [K]

8.4. DOROBEK NAUKOWY

Staże zagraniczne:

1. Staż naukowy w ramach programu Erasmus+ w zespole hydrometalurgii przemysłowej prof. Samiego Virolainena w Lappeenranta University of Technology w Finlandii. (listopad 2022 – luty 2023)

Publikacje dotyczące dysertacji:

1. Justyna Ulatowska, **Łukasz Stala**, Natasza Trzęsowska, Izabela Polowczyk. Application of amino-hypophosphite polyampholyte for purification of wastewater containing Ni(II) ions. RSC Advances. 2023, vol. 13, nr 39, s. 27135-27146.

JU: konceptualizacja, prowadzenie badań, metodologia, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, materiały. **LS: metodologia, prowadzenie badań, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu.** NT: prowadzenie badań, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft. IP: pisanie – korekta manuskryptu.

2. **Łukasz Stala**, Justyna Ulatowska, Izabela Polowczyk. Green polyampholytic ionic scavengers as an alternative to crude oil derived chelating resins for removal of toxic metals from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023, vol. 11, nr 3, art. 109926, s. 1-11.

LS: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. JU: konceptualizacja, prowadzenie badań, pisanie – korekta manuskryptu, materiały. IP: pisanie – korekta manuskryptu.

3. **Łukasz Stala**, Justyna Ulatowska, Izabela Polowczyk. Copper(II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte. Journal of Hazardous Materials. 2022, vol. 436, art. 129047, s. 1-15

LS: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, walidacja, analiza formalna, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. JU: metodologia, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu, materiały. IP: pisanie – korekta manuskryptu, materiały.

4. **Łukasz Stala**, Justyna Ulatowska, Izabela Polowczyk. A review of polyampholytic ion scavengers for toxic metal ion removal from aqueous systems. Water Research. 2021, vol. 203, art. 117523, s. 1-18.

LS: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. JU: konceptualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu, materiały. IP: pisanie – korekta manuskryptu.

Publikacje nie dotyczące dysertacji:

1. Justyna Ulatowska, **Łukasz Stala**, Izabela Polowczyk. Comparison of Cr(VI) adsorption using synthetic schwertmannite obtained by Fe³⁺ hydrolysis and Fe²⁺ oxidation: kinetics, isotherms and adsorption mechanism. International Journal of Molecular Sciences. 2021, vol. 22, nr 15, art. 8175, s. 1-22.

JU: konceptualizacja, analiza formalna, prowadzenie badań, metodologia, materiały, walidacja, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. **LS: analiza formalna, walidacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu.** IP: analiza formalna, walidacja pisanie – korekta manuskryptu.

2. Justyna Ulatowska, **Lukasz Stala**, Alicja W. Nowakowska, Izabela Polowczyk. Use of synthetic zeolite materials from fly ash to remove copper(II) ions from aqueous solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, vol. 56, nr 6, s. 114-124.

JU: konceptualizacja, analiza formalna, prowadzenie badań, metodologia, materiały, walidacja, wizualizacja, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. **LS: pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu.** IP: analiza formalna, walidacja, pisanie – korekta manuskryptu.

Zgłoszenia patentowe dotyczące dysertacji:

1. **Lukasz Stala**, Justyna Ulatowska, Izabela Polowczyk. Sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin. Zgłosz. pat. nr P 437808 z 19.05.2021. 10 s.

LS: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. JU: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. IP: pisanie – korekta manuskryptu.

Zgłoszenia patentowe nie dotyczące dysertacji:

1. Justyna Ulatowska, **Lukasz Stala**, Bartosz Struminski, Izabela Polowczyk. Sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin. Zgłosz. pat. nr P 437808 z 19.05.2021. 10 s.

JU: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu. **LS: konceptualizacja, metodologia, prowadzenie badań, pisanie – pierwszy draft, pisanie – korekta manuskryptu.** BS: prowadzenie badań. IP: pisanie – korekta manuskryptu.

Poniższe zgłoszenia patentowe były wynikiem pracy zespołowej w projektach badawczych pod opieką dr hab. inż. Mirosława Soroki, dr Magdaleny Klakocar-Ciepacz oraz dr hab. inż. Piotra Falewicza. Wkład wszystkich autorów w planowanie eksperymentów, prace badawcze i pisanie zgłoszeń patentowych był jednakowy.

2. Mirosław Soroka, Anna Brol, **Lukasz Stala**, Bartosz Jagusiak, Piotr Falewicz. Kwas 3-[bis(fosfonometrylo)aminometrylo]-3,5,5-trimetylocykloheksyloaminobis(metylofosfonowy). Zgłosz. pat. nr P 422572 z 16.08.2017
3. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Lukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Piotr Falewicz. Sposób wytwarzania żywic 3-[bis(fosfonometrylo)amino]propylos-iloksanowych. Zgłosz. pat. nr P 422567 z 16.08.2017. 7 s.
4. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Lukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Piotr Falewicz. Żywice 3-[[[2-[bis(fosfonometrylo)amino]etylo]-(fosfonometrylo)]amino]-propylosiloksanowe oraz sposób ich wytwarzania. Zgłosz. pat. nr P 422566 z 16.08.2017. 9 s.

5. Mirosław Soroka, Anna Brol, Bartłomiej Kobiałka, Aleksander Grabka, **Łukasz Stala**, Piotr Falewicz. Kwas 1,3-cykloheksanodiylobis[metylenonitrylobis(metyleno)]tetrakisfosfonowy. Zgłosz. pat. nr P 416806 z 11.04.2016. 7 s.

Patenty nie dotyczące dysertacji:

Poniższe patenty były wynikiem pracy zespołowej w projektach badawczych pod opieką dr hab. inż. Mirosława Soroki, dr Magdaleny Klakocar-Ciepacz oraz dr hab. inż. Piotra Falewicza. Wkład wszystkich autorów w planowanie eksperymentów, prace badawcze i pisanie zgłoszeń patentowych był jednakowy.

1. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Łukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 236438, opubl. 11.01.2021. Zgłosz. nr 422570 z 16.08.2017 . Poliamfolity pochodne żywic 3 [bis(fosfinometylo)amino]-propylosiloksanowych oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
2. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Łukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 236437, opubl. 11.01.2021. Zgłosz. nr 422568 z 16.08.2017 . Poliamfolity pochodne żywic3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo]- (fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
3. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Łukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 236434, opubl. 11.01.2021. Zgłosz. nr 422562 z 16.08.2017 . Żywice 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]-propylosiloksanowe oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
4. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Łukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 236436, opubl. 11.01.2021. Zgłosz. nr 422565 z 16.08.2017 . Żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
5. Mirosław Soroka, Anna Brol, **Łukasz Stala**, Bartosz Jagusiak, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 234794, opubl. 30.04.2020. Zgłosz. nr 422573 z 16.08.2017 . Kwas 3-[bis(hydroksyfosfitylometylo)aminometylo]-3,5,5-trimetylocykloheksyloaminobis-(metylofosfinowy) oraz sposób jego wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
6. Mirosław Soroka, Anna Brol, **Łukasz Stala**, Bartosz Jagusiak, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 234795, opubl. 30.04.2020. Zgłosz. nr 422574 z 16.08.2017. Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocyklo-heksanometanaminy oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
7. Mirosław Soroka, Anna Brol, Bartłomiej Kobiałka, Aleksander Grabka, **Łukasz Stala**, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 233314, opubl. 30.09.2019. Zgłosz. nr 416807 z 11.04.2016 . Kwas 1,3-cykloheksanodiylobis[metylenonitrylobis(metyleno)]-tetrakisfosfinowy oraz sposób jego wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL
8. Anna Brol, Mirosław Soroka, Aleksandra Witkowska, **Łukasz Stala**, Tadeusz Witkowski, Magdalena Klakocar-Ciepacz. Patent. Polska, nr PL 232920, opubl. 30.08.2019. Zgłosz. nr 422569 z 16.08.2017 . Żywice siloksanowo-poliamfolitowe pochodne 3-aminopropylo-siloksanu, polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz sposób ich wytwarzania / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL