

การสังเคราะห์พอลิเอเธอร์สำหรับการเคีเสตไอออนของโลหะในสารละลาย



นาย สุทธิพงศ์ ธีัญญะพิเศษศักดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-236-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF POLYETHER FOR CHELATING WITH
METAL IONS IN SOLUTION**



Mr. Suttipong Tunyapisetsak

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1995
ISBN 974-632-236-2
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University**

Thesis Title Synthesis of Polyether for Chelating with Metal Ions
 in Solution
By Mr. Suttipong Tunyapisetsak
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.
Thesis Co-advisor Anucha Euapermkiati, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Pattarapan Prasassarakich
..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Nuanphun Chantarasiri
..... Thesis Advisor
(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

Anucha Euapermkiati
..... Thesis Co-Advisor
(Anucha Euapermkiati, Ph.D.)

Somchai Pengprecha
..... Member
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

Amorn Petsom
..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ผู้ทรงพิมพ์ วัตถุประสงค์ : การสังเคราะห์พอลิเอเธอร์สำหรับการคีเลตไอออนของโลหะในสารละลาย

(SYNTHESIS OF POLYETHER FOR CHELATING WITH METAL IONS IN SOLUTION)

อ. ที่ปรึกษา : ดร. นवलพรรณ จันทศิริ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ, 96 หน้า.

ISBN 974-632-236-2

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์พอลิเอเธอร์ที่มีหมู่ลิแกนด์ชนิดที่เป็นสารประกอบอะโรมาติกไดอะมีน และทดสอบความสามารถของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในการจับไอออนของโลหะในสารละลาย การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดังกล่าวทำโดยใช้บิสฟีนอล-เอ อีพอกซีเรซิน (2) ทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงกับ 2,4-ไดอะมิโน-6-ไฮดรอกซีไพริมิดีน (3) ซึ่งยังไม่เคยมีผู้ใดใช้เป็นสารเชื่อมโยงสำหรับเรซินชนิดนี้มาก่อน และได้ทดสอบความสามารถของเรซินที่เชื่อมโยง (4) ต่อการจับไอออนของโลหะ 5 ชนิด คือ นิกเกิล ทองแดง โคบอลต์ สังกะสี และ ตะกั่ว ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ปรากฏว่าเรซินที่เชื่อมโยงแล้วมีความจำเพาะในการจับไอออนของตะกั่วเท่านั้น และความสามารถในการจับไอออนของตะกั่วจะสูงที่สุดเมื่อใช้สารละลายผสมไดออกเซน 80% ต่อ น้ำ 20% โดยปริมาตรเป็นตัวทำละลายไอออนของโลหะ

ภาควิชา.....*อินทรีย์เคมี-พอลิเมอร์*.....
สาขาวิชา.....*อินทรีย์เคมี*.....
ปีการศึกษา.....*25๖7*.....

ลายมือชื่อนิติ.....*[Signature]*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*[Signature]*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*[Signature]*.....



C585159 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: CHELATING POLYMER / POLYMER LIGAND / POLYETHER / METAL ION

SUTTIPONG TUNYAPISETSAK : SYNTHESIS OF POLYETHER FOR CHELATING

WITH METAL IONS IN SOLUTION. THESIS ADVISOR : NUANPHUN CHANTARASIRI,

Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ANUCHA EUAPERMKIATI, Ph.D. 96 PP. ISBN 974-632-236-2

The objectives of this research are to synthesize chelating polyether containing aromatic diamine ligand and to determine their chelating ability with metal ions. The Bisphenol-A epoxy resin (2) was crosslinked with crosslinking agent, 2,4-Diamino-6-hydroxy pyrimidine (3), which was the new crosslinking agent having never been used to react with 2 before. The crosslinked resin (4) was the product obtained. The chelating ability of 4 with five metal ions, ie., Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) and Pb(II), in various solvents was determined. It was found that 4 is selective to chelate with Pb(II) only. The maximum chelating capacity with Pb(II) was obtained when the mixture of 80% dioxane to 20% water volume by volume was employed.

ภาควิชา..... คณะสาขาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

สาขาวิชา..... ปิโตรเคมี

ปีการศึกษา..... 2537

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... รุ่งพรพร อังทอง

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank sincerely and express his deepest gratitude to his advisor, Dr. Nuanphun Chantarasiri, and his co-advisor, Dr. Anucha Euapermkiati, for their generous guidance, helpful suggestion and encouragement throughout the course of this research. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Somchai Pengprecha and Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

He also thanks the Department of Chemistry and The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the use of equipments, glasswares and some chemical substances. Many thanks are going to Dow Chemical Company who afforded liquid epoxy resin for the research, MTEC and NETZSCH for their helpful results of thermal analysis. Special thanks are due to the financial support from Chulalongkorn University and Thai Government Research Grant.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports throughout this work.

Finally, he owes deep gratitude to his family for their moral support and encouragement during his studies.



CONTENTS

ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF ABBREVIATIONS	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	
Chelating polymers	1
Objectives and Scope of the Research	7
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	
The Chemistry of the Epoxy Group	10
Epoxy Resins	13
1 Characteristic Properties of Epoxy Resins	13
2 Classification of Epoxy Resins	14
3 Synthesis of Epoxy Resins	19
Curing Reactions	22
1 Curing of Epoxy Resins with Polyfunctional	
Curing Agents	22
1.1 Amines	22
1.2 Phenols	25
1.3 Polybasic Acids	27
1.4 Anhydrides	28
1.5 Methylol and Methylol Ether Groups	31

2 Curing of Epoxy Resins by Catalytic Polymerization	32
2.1 Lewis Bases	32
2.2 Lewis Acids	33

CHAPTER III EXPERIMENTAL

General	35
1 Instrumentation	35
2 Reagents and Raw Material	35
3 Conditions for Analysis	37
Experimental Procedures	39
1 Preparation of Crosslinked Resins Derived from the Reaction of Bisphenol-A Epoxy Resin with 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidine Crosslinker	39
2 Characterization of the Crosslinked Resins	41
2.1 Fourier-Transform Infrared Spectrophotometry	41
2.2 Differential Scanning Calorimetry	41
2.3 Thermogravimetric Analysis	41
3 Determination of Percent Weight Increase of the Crosslinked Resins upon Swelling in Dioxane	42
4 Selective Chelation of the Crosslinked Resins	42
5 Measurement of Chelating Capacity of Pb(II)	44
5.1 Batch Method	44
5.2 Column Method	44
5.3 Determination of the Maximum Pb(II) Chelating Capacity	45
5.4 Determination of Pb(II) Chelation Rate	45
6 Investigation of Using the Crosslinked Resin (4) for Pb(II) Chelation in Waste Water Obtained from Battery Factory	46

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of Crosslinked Resins (4)	47
Characterization of the Crosslinked Resins (4)	54
1 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	54
2 Thermal Analysis of Crosslinked Resins (4)	54
Determination of Percent Weight Increase of Resin (4)	
Swollen in Dioxane	56
Measurement of Metal Ions Chelation Ability of	
Crosslinked Resins (4)	58
Investigation of the Optimum Chelating Condition of Pb(II)	60
1 Batch Method	60
1.1 The Maximum Pb(II) Chelating Capacity	63
1.2 Rate of Pb(II) Chelation	66
2 Column Method	68
Investigation of Using the Crosslinked Resin (4) for Pb(II)	
Chelation in Waste Water Obtained from Battery Factory	69

CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK

Conclusion	70
Suggestion for Future Work	71

REFERENCES	72
APPENDIX	75
VITA	96

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The epoxy compound	10
4.1 Correlation between equivalent weight ratio of 3:2 and % yield of 4	53
4.2 Correlation between equivalent weight ratio of 3:2 and % weight increase of 4	57
4.3 Correlation between initial Pb(II) concentration and chelating capacity	65
4.4 Rates of Pb(II) chelation of the crosslinked resin (4a)	67

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Chelating polymers	5
2.1 Various examples of the reactions of epoxy groups with various chemical groups	11
2.2 Polyphenols as starting materials for the synthesis of epoxy resins	15
2.3 Epoxy resins based on cycloaliphatic compounds and amines	16
2.4 The relationship between mole ratio of epichlorohydrin to bisphenol-A and epoxy equivalent weight	20
2.5 Reactive amines as curing agents	24
2.6 Anhydride curing agents	30
3.1 Source of chemicals	36
3.2 Weight of Bisphenol-A epoxy resin (2) 2,4-Diamino-6-hydroxy pyrimidine (3) and yield (%) at various equivalent weight ratios of 3:2	40
4.1 The glass transition temperature (T _g) of uncured epoxy resins at various equivalent weight ratios 3:2	48
4.2 The glass transition temperature and curing temperature of uncured epoxy resins at various equivalent weight ratios 3:2	49
4.3 Yield of crosslinked resin (4) at various equivalent weight ratios of diamine (3) to epoxy resin (2)	52
4.4 The temperature of endothermic effect and glass transition temperature (T _g) of crosslinked resin (4)	55
4.5 Percent weight loss and temperature range of crosslinked resin (4)	56

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.6 Percent weight increase of the crosslinked resin (4) at various equivalent weight ratios of diamine (3) to epoxy resin (2)	57
4.7 The result of metal ions chelation ability of the mixture of 4a-4g in water	58
4.8 Metal ions chelation with crosslinked resins (4a)-(4g) in 80% dioxane solution in water	59
4.9 Pb(II) chelating capacity in 40% dioxane in water	60
4.10 Pb(II) chelating capacity in 80% dioxane in water	61
4.11 Pb(II) chelating capacity in 80% DMF in water	61
4.12 Pb(II) chelating capacity in 80% DMSO in water	62
4.13 Pb(II) chelating capacity in 80% methanol in water	62
4.14 The Pb(II) chelating capacity of the crosslinked resin (4e) at various concentration of Pb(II) solutions	64
4.15 Rates of Pb(II) chelation at different periods of time	66
4.16 Pb(II) chelation (column method)	68

LIST OF ABBREVIATIONS

cm	centimeter
g	gram
mA	milliampere
meqv	milliequivalent
mg	milligram
ml	milliliter
mm	millimeter
mmol	millimole
nm	nanometer
min	minute
sec	second
ppm	part per million
L	liter
M	molar
Mp	melting point
MW	molecular weight
D.E.R.	Dow Epoxy Resin
E.E.W.	Epoxy Equivalent Weight
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
AAS	Atomic Absorption Spectrophotometry
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

TGA	Thermogravimetric Analysis
T _g	Glasstransition temperature
T _m	Melting point temperature