

**ИЗУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ТРИЭТАНОЛАМИНА. СИНТЕЗ НОВОГО
АНИОНИТА**

***М. Ф. Шостаковский, Б. Н. Ласкорин, Г. Н. Никульская,
И. А. Чекулаева, П. Г. Иоанисиани***

Свободнорадикальная полимеризация и сополимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в блоке описана ранее [1]. Было показано, что исследуемый виниловый эфир, в отличие от других виниловых эфиров этаноламинов [2—4] и незамещенных винилалкиловых эфиров [5, 6], активнее вовлекается в полимеризацию и сополимеризацию с метилметакрилатом под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Выход трехмерного полимера тривинилового эфира триэтаноламина составлял 40%.

Учитывая сказанное выше, целесообразно было исследовать полимеризацию тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии или эмульсии с целью увеличения выхода и качества полимера. Изучение полимеризации в указанных условиях представляло интерес также потому, что подобное исследование не проводилось ранее на примере простых виниловых эфиров.

В настоящей работе приводятся результаты исследования полимеризации тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии. Установлено, что исследуемый виниловый эфир легко полимеризуется в водной среде как в присутствии крахмала, являющегося диспергирующим средством, так и без него. Выход полимера лежит в пределах 55—72% и определяется условиями реакции. Изучено влияние на выход и качество полимера температуры и продолжительности реакции, концентрации инициатора, соотношения дисперсионной и диспергируемой сред (см. табл. 1).

Кривые потенциометрического титрования анионита АЭ-1 (1) и Deacidite G (2)

Из таблицы видно, что существенное влияние на выход и свойства полимера оказывают концентрация инициатора и температура реакции. Лучшие результаты были получены при полимеризации винилового эфира в воде (соотношение диспергируемой и дисперсионной сред 1 : 3) в присутствии 6% инициатора и 2% крахмала от веса мономера при 97° в течение 3,5 час. Полимер получался в виде гранул, имел трехмерную структуру, ограниченно набухал в воде и в растворах минеральных кислот; благодаря наличию в нем третичной амино-группы обладал свойствами анионита. Новый анионит амино-эфирного типа, названный нами анионитом АЭ-1, является монофункциональным анионитом, содержащим третичную амино-группу. Кривые титрования для анионита АЭ-1 и монофункционального анионита Deacidite G с третичной амино-группой

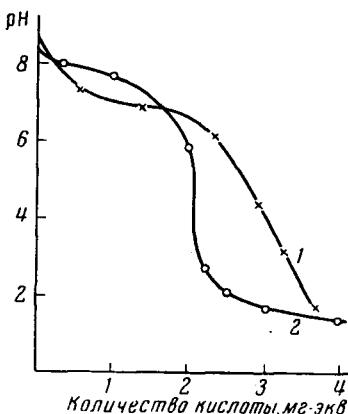


Таблица 1

Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в водной среде

Концентрация инициатора, %	Продолжительность реакции, часы	Температура реакции, °С	Соотношение мономер:вода	Выход полимера, %	Количество не всплывающего в реакции-полимеризаций винилового эфира, %	Коэффициент набухания		Обменная емкость по 0,1 н $\text{HCl}-\text{жк}/\text{г}$	Количество свободных винильных групп, % от общего количества их в полимере	Примечание
						в H_2O	в 5%-ной H_2SO_4			
6	3,5	97—98	1:3	70—72	24—26	1,0	1,8	4,2	10—12	Зерна твердые
6	3,5	97—98	1:10	70—72	24—26	1,0	1,8	4,2	10—12	То же
6	6,0	97—98	1:3	70—72	24—26	1,0	1,8	4,2	10—12	» »
4	3,5	97—98	1:5	65—67	26—28	1,0	1,8	4,2	8—10	» »
4	6,0	97—98	1:5	65—67	26—28	1,0	1,8	4,2	8—10	» »
4	6,0	97—98	1:10	63—65	26—28	1,0	1,8	4,2	—	» »
4	10,0	97—98	1:10	63—65	26—28	1,0	1,8	4,2	—	» »
2	3,5	97—98	1:10	55—57	27—29	1,0	2,0	4,2	13—15	Зерна мягкие
2	6,0	97—98	1:10	55—57	27—29	1,0	2,0	4,2	13—15	То же
6	6,0	97—98	1:10	67—70	22—25	1,0	—	4,2	41—42	Опыт без крахмала; бесформенный
4	20,0	60—80	1:10	28—30	61—63	1,0	3,4	—	—	Зерна мягкие

представлены на рисунке. Анионит АЭ-1 отличается от слабоосновных анионитов, содержащих третичную амино-группу (аниониты АН-2Ф, Deacidite G и др.), значительно лучшей кинетикой сорбции и особенно десорбции тяжелых металлов.

Для сравнения полимеризации тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии и в блоке проведено дополнительное исследование последней при более высокой температуре и при большей концентрации инициатора при меньшей продолжительности, чем предыдущие опыты [1]. Результаты опытов сведены в табл. 2. Как и следовало ожидать на основании литературных данных [7], повышение температуры полимеризации и особенно увеличение концентрации инициатора сильно снижают выход трехмерного полимера (до 10%) и способствуют образованию в основном жидкого смолообразного низкомолекулярного (мол. вес. <1000) полимера, растворимого в органических растворителях.

В результате сокращения времени полимеризации с 100 до 6 час. при аналогичных прочих условиях выделен только растворимый низкомолекулярный полимер.

Таким образом показано, что полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии имеет ряд преимуществ перед полимеризацией в блоке, например значительно меньшую продолжительность реакции, повышение выхода и улучшение свойств анионита.

Экспериментальная часть¹

Тривиниловый эфир триэтаноламина был получен винилированием триэтаноламина [8] и имел следующие константы: т.кип. 128—130°/10 мм; n_D^{20} 1,4678. Динитрил азоизомасляной кислоты очищали двукратной перекристаллизацией из метанола, т. пл. 100°.

Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в водной среде. Проведена серия опытов по полимеризации винилового эфира в разных условиях. Результаты исследования сведены в табл. 1.

Пример. В реакционный цилиндрический сосуд, снабженный мешалкой якорного типа, обратным холодильником и термометром, заливают 200 мл дистилли-

¹ В проведении опытов участвовала лаборантка Г. В. Володина.

рованной воды и при перемешивании вводят 1,2 г (2% от веса мономера) крахмала в небольшом количестве воды.

После растворения крахмала в реакционный сосуд загружают смесь, состоящую из 60 г винилового эфира и 3,6 г динитрила азоизомасляной кислоты. Реакционную смесь нагревают при перемешивании в течение 3,5 час. при 97—98°, затем охлаждают до 30—40° и фильтруют. Полимер промывают водой, затем ацетоном и сушат. Получают 43 г полимера в виде желтых зерен правильной формы. Из ацетонового раствора перегонкой выделяют 15 г исходного винилового эфира и 0,5 г смолистого остатка.

Полимер гидролизовали 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре в течение 1 часа с последующим определением образующегося ацетальдегида бисульфитным методом [9].

Полученный анионит имел следующие физико-химические показатели: полная обменная емкость по 0,1 н. HCl 4—4,3 мг-экв/г; коэффициент набухания в воде 1,0, в 5%-ной HCl 1,7—1,8. Насыпной вес 0,5—0,55 г/мл.

Таблица 2

Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в блоке

Концентрация инициатора, %	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %		Количество не вошедшего в реакцию полимеризации винилового эфира, %	Количество свободных винильных групп, % от общего количества их в эфире	Обменная емкость по 0,1 н. HCl , мг-экв/г
			«сшитого»	растворимого			
2 ¹	60±1	100	40,0	—	60,0	37,8	4,0
2	60±1	6	—	30—35	60—65	—	—
2	97—98	6	18—20	40—35	40—45	47—48	4,0
6	97—98	6	8—10	40—45	40—45	41—43	4,0

¹ См. [1].

Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в блочном методом. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, которые нагревали в термостате при 60° или 98° в течение 6 час. Результаты опытов сведены в табл. 2; для сравнения помещены также данные о полимеризации, проведенной в течение 100 час.

Пример. В ампулу загружают 0,1 г динитрила азоизомасляной кислоты и 5 г винилового эфира.

Реакционную смесь нагревают 6 час. при 97—98°, затем охлаждают ледяной водой и сухим льдом с целью обрыва полимеризации. Ампулу вскрывают, содержимое ее переносят в стакан и заливают небольшим количеством ацетона, в котором полимер набухает; затем полимер высаживают и промывают серным эфиром, фильтруют и сушат. Получают 1 г трехмерного полимера в виде темно-желтого твердого продукта. Из ацетоно-эфирного раствора перегонкой в вакууме выделяют 2 г исходного эфира и 1,8 г низкомолекулярного растворимого полимера. Гидролиз полимера и определение показателей, характеризующих его как ионит, проводили по методике, описанной выше.

Выводы

- Исследовалась полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии. Найдены условия синтеза трехмерного полимера с выходом до 70%.
- Показано преимущество полимеризации тривинилового эфира триэтаноламина в суспензии по сравнению с полимеризацией в блоке в отношении выхода и качества полимера.
- Установлено влияние на выход и свойства полимера концентрации инициатора и температуры реакции.
- Впервые показана возможность использования соединений типа виниловых эфиров аминоспиртов для получения ионообменных смол.
- Получен анионит АЭ-1, представляющий собой новый тип анионита, содержащий наряду с третичными аминогруппами эфирные группы. Последний отличается от слабоосновных анионитов с третичной аминогруппой (таких как АН-2Ф, Deacidite G и др.) значительно лучшей кинетикой сорбции и особенно десорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1959, 130.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 324.
3. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 134.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1959, 1831.
5. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 496.
6. А. М. Хомутов, М. А. Мамедов, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1835.
7. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, Изд. АН СССР, 1953, № 3, 25.
8. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 1111.
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Ж. общ. химии, 17, 1132, 1947.

SUSPENSION POLYMERIZATION OF THE TRIVINYL ETHER OF TRIETHANOLAMINE. SYNTHESIS OF A NEW ANION EXCHANGER

*M. F. Shostakovskii, B. N. Laskorin, G. N. Nikulskaya, I. A. Chekulaeva,
P. G. Ioanisiani*

Summary

From a study of the polymerization of the trivinyl ether of triethanolamine conditions have been found for the synthesis of a three dimensional polymer in yields up to 70%. The effect of the initiator concentration and reaction temperature on the yield and properties of the polymer has been established. A comparison has been made of the block and suspension reactions and it has been shown that the latter gives better yields and polymers of better properties. The polymers exhibit ion exchange properties. They are a new type of anion exchanger with ether groups besides the tertiary amino groups. We have termed this exchanger AE-1. It differs from the other, known weakly basic exchangers with tertiary amino groups by improved sorption and, particularly, desorption kinetics. On this example of the trivinyl ether of triethanolamine it has been shown for the first time that the vinyl ethers of amino alcohols may be used to prepare ion-exchange resins.