

(11) Patent numeris: **4497**

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 126/02**

(21) Paraiškos numeris: **98-110**

(22) Paraiškos padavimo data: **1998 08 06**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 02 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1999 05 25**

(72) Išradėjas:

Joana Barkauskaitė, LT
Rima Julė Žemaitaitienė, LT
Algirdas Žemaitaitis, LT

(73) Patent savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Poliketvirtinė amonio druska, jos gavimo būdas ir panaudojimas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso chemijos sričiai ir gali būti panaudojamas specialiose jodo gavimo, surišimo arba nukenksminimo technologijose.

Mažai tirpią poliketvirtinę amonio druską - polidimetildialilamonio jodidą gauna sumaišant vandeninius polidimetildialilamonio chlorido ir kalio arba natrio jodido tirpalus, esant komponentų molių santykiui 1:1, ir atskiriant susidariusias nuosėdas. Polidimetildialilamonio jodidą naudoja jodo sugėrimui iš vandens ir dujų fazės.

Išradimas priklauso chemijos sričiai ir gali būti panaudotas specialiose jodo gavimo, surišimo arba nukenksminimo technologijose.

Žinoma daug gamtinių ir sintetinių polimerų, kurie sorbuoja jodą [žr. kn.: Молекулярные комплексы полимеров/Е.А. Бектуров, Р.Э. Хамзамулина и др.-Алма-Ата: Наука, Казахской ССР, 1988.-С.132-151]. Tačiau efektyviausių jodo sorbentų - polivinilo alkoholio, polivinilpirolidono trūkumas yra tas, jie tirpūs vandenyje, o tai trukdo juos panaudoti kietų sorbentų gamybai.

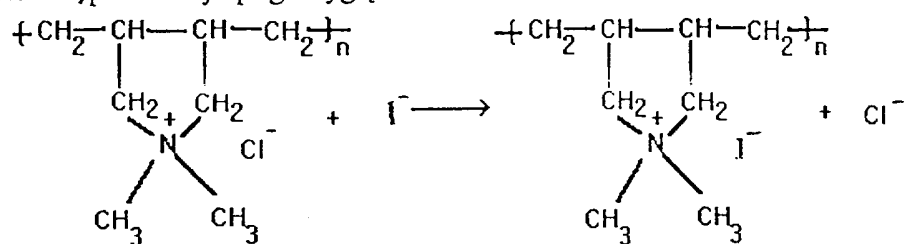
Prototipu parinktas polidimetildialilamonio chloridas (PDMDAACl) taip pat reaguoja su jodu, nes įpylus jo į vandeninį jodo tirpalą labai paryškėja tirpalo spalva (žr. tirpalų šviesos absorbcijos spektrus, pateiktus 1 priede).

Polidimetildialilamonio chlorido kaip jodo surišėjo trūkumas yra tas, kad jis yra labai tirpus vandenyje.

Žinomas PDMDAACl gavimo būdas iš monomero dimetildialilamonio chlorido vandeniniuose tirpaluose neaukštose (iki 85°C) temperatūrose, inicijavimui naudojant peroksisulfatus [žr. VDR pat. Nr. 141029, TPK C 08 F126/04 (1979), VDR pat. Nr. 156979, TPK C 08 F 126/02 (1982)]. Kitų polidimetildialilamonio halogenidų sintezė iš jų monomerų yra žymiai sudėtingesnė, nes trukdo šalutinė - halogenų oksidavimo reakcija. Todėl polidimetildialilamonio bromidas, kuris irgi gerai tirpsta vandenyje, gaunamas sunkiau (žr. straipsnį: Youji Negi, Susumu Harada, and Osamu Ishizuka Cyclopolymerization of diallylamine derivatives in dimethyl sulfoxide // J Polymer Sci: Part A-1.- 1967.-Vol.5.- P.1951-1965). Literatūroje nerasta duomenų, apie polidimetildialilamonio jodidą (PDMDAAJ) ar jo gavimo būdus. Susintetinti įprastiniu radikalinės polimerizacijos būdu iš atitinkamo monomero greičiausiai negalima, nes jodido jono geba oksidintis dar didesnė nei bromido ar chlorido jonų (oksidacijos potencialai $E^0 \text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ yra +1,36V, $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ - +1,09V, $\text{I}_2/2\text{I}^-$ - +0,54V).

Šio išradimo tikslas - išplėsti jodą sorbuojančių medžiagų asortimentą, sukuriant mažai vandenyje tirpią ir efektyviai jodą sorbuojančią medžiagą.

Šis tikslas pasiekiamas, pagaminant polidimetildialilamonio jodidą. Jis gaunamas sumaišius polidimetildialilamonio chlorido ir neorganinio jodido tirpalus, esant moliniam komponentų santykiui 1:1. Mainų reakcija vyksta kambario temperatūroje pagal lygtį:



Susidaro mažai tirpaus PDMDAAJ nuosėdos. Ši reakcija įrodyta nustatčius išplautose ir išdžiovintose nuosėdose Kjeldalio metodu azoto kiekį, %, (rasta 5,14 %, teoriškai PDMDAAJ azoto turėtų būti 5,51 %). Tai patvirtinta chromatografijos popieriuje būdu (eliuentas - vanduo, ryškinta techniško eterio garais, o išsiskyręs jodas užtvirtintas 0,1%-tiniu krakmolo kleisteriu). Laisvi jodido jonai iš reakcijos mišinio išnešti tik naudojant KI kiekį, didesnį už stochiometrinį. Melsva jodo dėmė popieriuje identifikuota, išmatuojant leukometru (firma Karl Ceis, Jiena) šviesos atspindžio koeficientą R. Duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Chromatografijos popieriuje duomenys, patvirtinantys lygties stochiometriją

[KI]:[PDMDAACl]	$\frac{(1-R)^2}{2R}$ *	Δ
0	0,020	0
0,5	0,020	0
0,8	0,020	0
0,9	0,020	0
1,0	0,020	0
1,1	0,026	0,006
1,2	0,031	0,011
1,3	0,039	0,019
1,4	0,046	0,026

* - Kubelkos-Munko funkcija, rodanti spalvos intensyvumą.

Polidimetildialilamonio jodidas, gautas mainų reakcijos būdu, yra baltos spalvos smulkiadispersinė amorfinė medžiaga. 240-260°C temperatūroje skyla nesilydydama. Netirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, silpnai brinksta metanolyje, acetone, dichloretane. Vandenyje kambario temperatūroje ištirpsta iki 0,3 g/l, tirpumas priklauso nuo polimero molekulinės masės (2 lentelė) - jai didėjant tirpumas mažėja. Ištirpinus aukštesnėje temperatūroje ir po to aušinant gaunami persotinti tirpalai, kurie lėtai drumsčiai laike dienų ar savačių. Prototipo - polidimetildialilamonio chlorido tirpumas yra begalinis, išdžiovintas jis godžiai sorbuoja drėgmę, o tirpalai maišosi su vandeniu bet kokiais santykiais.

Jodo sorbcija polidimetildialilamonio jodidu taip pat priklauso nuo polimero molekulinės masės ir yra labai didelė - siekia 200% nuo jo masės. Tai patvirtina 3 lentelėje pateikti duomenys. Išlaikius PDMDAAJ miltelius uždarame inde jodu prisotintame ore (virš jodo kristalų), jų spalva kinta nuo baltos iki tamsiai rudos ir galiausiai mėlynai juodos, padidėja jų masė. Tai rodo, kad ši medžiaga gali sorbuoti jodą ir iš dujų fazės.

2 lentelė. Skirtingų molekulinų masių PDMDAAI tirpumas vandenyje

$\overline{M}$	T, °C	Ištirpusios medžiagos kiekis g/l
2700	18-20 18-20* 95	0,3 12,7 65,0
111900	18-20 95	0,15 55,0

* tirpalas prisotintas virimo temperatūroje ir paliktas aušti.

3 lentelė. Jodo sorbcija polidimetildialilamonio jodidu iš vandeninių tirpalų ir dujų

Eilės Nr.	$\overline{M}$	Sorbuoto jodo kiekis, g/g polimero		Masės prieaugis, %
		Pagal jodo titravimo duomenis	Gravimetrinis metodas	
1	2700	1,78	1,3	130
2	111900	1,97	1,99	199
3	2700	0,65	-	-

Pastaba: Nr. 1 ir 2 - pusiausvyroji jodo sorbcija iš vandeninių tirpalų; Nr. 3 - jodo sorbcija iš dujų fazės statinėse sąlygose 18-20°C temperatūroje per 19 parų.

Siūlomas jodą sorbuojančios medžiagos, polidimetildialilamonio jodido, gavimo būdas realizuojamas taip: į vandeninį PDMDAACI tirpalą maišant pilamas vandeninis neorganinio jodido (KI, NaI) tirpalas, esant veikliųjų medžiagų moliniam santykiui 1:1 ir atskiriamos iškritusios nuosėdos. Kalio jodido atveju šis santykis atitinka ir masių santykį 1:1 (g-ekv PDMDAACI=162, g-ekv KI=166).

Išradimas iliustruojamas pateiktais pavyzdžiais.

Polidimetildialilamonio jodido gavimas

1 pavyzdys

Į 100g 27%-io pagal veikliąją medžiagą PDMDAACI (TU 6-05-2009-86) tirpalo maišant supilama 73 ml 30%-io KI (GOST 4232-74) tirpalo. Leidžiama 0,5-1 val nusistoti, tirpalas nupilamas, nuosėdos nufiltruojamos, ir išdžiovinamos 60 - 100°C temperatūroje. Gaunamas produktas, turintis:

87,6% PDMDAAJ,
5,6% NaCl,
6,5% KCl,
0,07% KI.

2 pavyzdys

Pagal 1 pavyzdį, tik gautos nuosėdos ant filtro 3 kartus praplaunamos vandeniu (po 50 ml). Gaunamas produktas, kuriame yra 98% PDMDAAJ ir apie 1,5% KCl ir NaCl.

3 pavyzdys

Pagal 2 pavyzdį, tik vietoj KI tirpalo naudojama 77 ml 30%- tinio $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GOST 8422-76) tirpalo.

Polidimetildialilamonio jodido panaudojimas jodo sorbcijai

4 pavyzdys

Įbėrus 1g pagal 1 pavyzdį gauto produkto į 200 ml 0,1n jodo tirpalo, po 30 min šio halogeno koncentracija tirpale sumažėjo 3,9 kartų, o nuosėdos, jas atskyrus ir išdžiovinus, pasunkėjo 190%.

5 pavyzdys

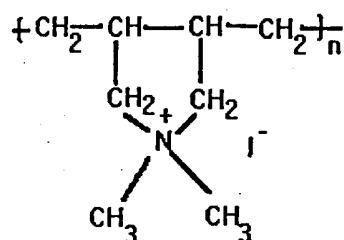
Išlaikius 1g pagal 1 pavyzdį gauto produkto miltelių Petri lėkštelėje virš jodokristalų sočioje jodo garų atmosferoje 18-20°C temperatūroje 19 parų, jie sorbavo apie 65% jodo nuo savo pradinės masės.

Pagal 2 ir 3 pavyzdžius gauto PDMDAAJ jodo sorbcinė geba yra labai panaši.

Pateikti pavyzdžiai patvirtina, kad sumaišius vandeninius PDMDAACl ir neorganinio jodido tirpalus, esant reagentų moliniam santykiui 1:1 gaunama mažai tirpi didele jodo sorbcine geba (iki 200% nuo polimero masės) pasižyminti medžiaga.

Išradimo apibrėžtis

1. Poliketvirtinė amonio druska, kurios formulė



2. Poliketvirtinės amonio druskos pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į polidimetildialilamonio chlorido tirpalą pila neorganinio jodido tirpalus, esant komponentų molių santykiui 1:1, ir atskiria susidariusias nuosėdas.

3. Poliketvirtinės amonio druskos gavimo būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip neorganinį jodidą naudoja KI arba NaI.

4. Poliketvirtinės amonio druskos pagal 1 punktą panaudojimas jodo sugėrimui iš vandens ir dujų fazės.