



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 05 12 79  
(21) (PV 8446-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 01 07 84

207096

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 69/18  
C 08 G 69/24

(75)

Autor vynálezu

RODA JAN ing. CSc. a KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

### (54) Způsob aniontové polymerace 2-pyrrolidonu

Vynález se týká způsobu aniontové polymerace 2-pyrrolidonu aktivované kyslíčkem uhličitým popřípadě alkalickým karboxylátem 2-pyrrolidonu a iniciované alkalickou či amoniovou solí 2-pyrrolidonu v blokovém uspořádání nebo v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer ani polymer.

Aniontová polymerace 2-pyrrolidonu aktivovaná rychlými aktivátory typu  $R - \overline{CO} - N - CO$  probíhá ve dvou kineticky i fázově odlišných stádiích.

V počáteční homogenní fázi, kdy rychlost propagace řádově převyšuje rychlost tvorby krystalizačních center (následovaná krystalizací polymeru), se během několika minut (v závislosti na typu a koncentraci iniciačního systému) dosáhne 10–40% ní přeměny monomeru v polymer, ale o relativně nízké molekulové hmotnosti nevhodné pro vláknářské aplikace. K dosažení ekonomicky výhodných výtěžků polymeru o vyhovující molekulové hmotnosti je nutné vést dále polymeraci desítky hodin v následující heterogenní fázi. V této fázi si konkurují dva pochody, krystalizace polymeru a růst polymerního řetězce.

Naproti tomu aniontová polymerace 2-pyrrolidonu v přítomnosti kyslíčku uhličitého popřípadě alkalického karboxylátu 2-pyrrolidonu jako aktivátoru má odlišný průběh. Bylo potvrzeno, že

reakcí mezi alkalickou solí 2-pyrrolidonu a kyslíčkem uhličitým se vytváří alkalický karboxylát 2-pyrrolidonu, látka iontového charakteru a zároveň imidové struktury, minimálně rozpustná ve směsi 2-pyrrolidonu a jeho alkalické soli. Má tedy polymerace 2-pyrrolidonu v přítomnosti kyslíčku uhličitého již od počátku heterogenní charakter bez citované výrazné homogenní fáze. Je známo, že na počátku procesu roste konverze s časem lineárně. Při optimálních podmínkách je dosahováno až 25 % konverze během 10–15 hodin; molekulové hmotnosti jsou již v počátku vysoké a přesahují minimální hodnotu  $[\eta] = 500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Poněvadž počet polymerních molekul ( $N_{PM}$ ) vyjádřený  $N_{PM} = (\%) 10^{-2} M_w^{-1}$  roste lineárně s polymerační dobou i s konverzí, buď se růstová centra stále vytvářejí v systému na úkor nízké rozpustnosti alkalického karboxylátu nebo je možné se na polymeraci 2-pyrrolidonu dívat jako na neaktivovanou polymeraci regulovanou přítomností karboxylátů. Oproti aktivované, ale i neaktivované polymeraci je obsah rostoucích polymeračních řetězců až řádově snížen. Tím musí být snížena pravděpodobnost průběhu vedlejších reakcí, především kondenzací, a tak pozitivně ovlivněna termická stabilita vznikajícího polypyrrolidonu, což bylo pozorováno.

Ze stejných důvodů, tj. nízkého obsahu aktiv-

ních růstových center, je rychlost polymerace nižší než u ostatních aktivovaných procesů.

Rychlost aniontové polymerace 2-pyrrolidonu lze částečně ovlivnit volbou reakčních podmínek a vhodně voleným složením iniciačního systému.

V poslední době byl nalezen způsob urychlení aktivované i neaktivované polymerace 2-pyrrolidonu, který spočívá v tom, že se bezprostředně před tím připravená polymerační ná sada, obsahující monomer a složky iniciačního systému, ochladí pod bod tání směsi, načež se krystalická reakční směs vyhřeje na polymerační teplotu 25–60 °C.

Způsob podle vynálezu zdokonaluje způsob aniontové polymerace 2-pyrrolidonu aktivované kyslíčkem uhlíčitým popřípadě alkalickým karboxylátem 2-pyrrolidonu a iniciované alkalickou či amoniovou solí 2-pyrrolidonu v blokovém uspořádání nebo v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer ani polymer podle vynálezu. Podstatou vynálezu je, že se polymerační směs tvořená monomerem a iniciačním systémem popřípadě inertní kapalinou, nechá nejprve polymerovat po dobu 1 až 100 min nad teplotou tání monomeru, při teplotě 25 až 70 °C, poté se polymerační směs rychle ochladí na teplotu –50 až –190 °C a po době 1 až 10<sup>3</sup> min. se směs nechá polymerovat při teplotě 15 až 75 °C. Za optimálních podmínek, tj. při vhodně zvoleném časovém intervalu mezi počátkem polymerace a rychlým zmrazením, interval je určován polymerační teplotou a koncentrací a složením iniciačního systému, se ve srovnání s polymerací v izotermním uspořádání získá polymer až ve dvojnásobném výtěžku s vyšší molekulovou hmotností.

Způsobem polymerace podle vynálezu se kromě zkrácení polymerační doby při zachování všech důležitých fyzikálních a chemických parametrů polymeru a možnosti snížení koncentrace iniciačního systému, se dále zlepší termická stabilita polymeru, což je výhodné zejména z hlediska zpracování polymeru. Toto zvýšení činí řádově > 10 °C.

Předností způsobu podle uvedeného vynálezu je tedy další zlepšení vlastností polypyrrolidonu i ekonomiky polymeračního procesu.

Vynález a jeho účinky jsou blíže objasněny v dále uvedených příkladech provedení.

#### Příklad 1

Draselná sůl 2-pyrrolidonu o koncentraci 5,6 mol % byla připravena oddestilováním metanolu a 40 g 2-pyrrolidonu ze směsi 150 g 2-pyrrolidonu a 12,4 g metanolickeho roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 4,9 mol. kg<sup>-1</sup> pod inertní atmosférou argonu při 85 °C/12 Pa. Pak byl do směsi 2-pyrrolidonu a jeho draselné soli zaváděn

při 90 °C suchý kyslíčník uhlíčitý rychlostí 200 cm<sup>3</sup>/min. Z diferenčního vážení byla pak zjištěna konečná koncentrace draselné soli 2-pyrrolidonu – 4,9 mol % a draselného karboxylátu 0,7 mol %. Tato polymerační ná sada byla ihned dávkována do skleněných ampulí o průměru cca 8 mm; ampule byly zataveny pod proudem inertního plynu a vloženy do lázně vyhřáté na 45 °C. Po zvolené době  $\Delta t$ , jak je dále uvedeno v tabulce, byly ampule na 10 minut vloženy do tuhého CO<sub>2</sub> a etanolu (–78 °C) a poté opět vyhřáty v termostatu na 45 °C; celková polymerační doba byla 20 hodin

| ozn.<br>vzorku | $\Delta t$<br>(min) | konverze<br>(%) | $[\eta]^*$<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---------------------|-----------------|--------------------------------------------------|
| 1              | 0                   | 33,7            | 940                                              |
| 2              | 5                   | 47,9            | 1247                                             |
| 3              | 10                  | 52,5            | 1310                                             |
| 4              | 15                  | 57,5            | 1220                                             |
| 5              | 20                  | 57,6            | 1200                                             |
| 6              | 30                  | 37,1            | 1070                                             |
| 7              | 45                  | 34,4            | 989                                              |

\* 25 °C, m — kresol

Výsledky shrnuté v tabulce indikují pro každé složení iniciačního systému nutnost určení optimální hodnoty  $\Delta t$ .

Polymery připravené se zmrazením polymerační ná sady vykazují oproti polymerům připraveným bez přechodného ochlazení ná sady vyšší termickou stabilitu.

#### Příklad 2

Obdobně jako v příkladu 1 byla připravena polymerační ná sada o koncentraci 4,9 mol % draselné soli 2-pyrrolidonu a 0,9 mol % draselného karboxylátu. Polymerace při 50 °C byla po době  $\Delta t = 20$  min. přerušena, 10 minut byla ampule chlazená na –198 °C (stejně i při –50 °C) a pak opět vyhřívána na 50 °C. Po 45 h polymerace byl výtěžek polymeru 74,8% a jeho  $[\eta] = 1200$  cm<sup>3</sup>/g – m-kresol při 25 °C. Srovnávací vzorek v izotermním uspořádání měl konverzi 56,7 %. Obdobných výsledků bylo dosaženo v přítomnosti heptanu či jiných inertních uhlovodíků nerozpouštějících ani 2-pyrrolidon ani jeho polymer.

Při trojnásobné molární koncentraci iniciačního systému při 40 °C se dosáhne shodné konverze s výše uvedenou polymerací s přechodným ochlazením až po 40 hodinách, s původní koncentrací nelze dosáhnout 70%ní konverze ani po 100 hodinách při 40 °C.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob aniontové polymerace 2-pyrrolidonu aktivované kyslíčkem uhlíčitým popřípadě alkalickým karboxylátem 2-pyrrolidonu a iniciované

alkalickou či amoniovou solí 2-pyrrolidonu v blokovém uspořádání nebo v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer ani polymer

vyznačený tím, že se polymerační směs tvořená monomerem a iniciačním systémem popřípadě inertní kapalinou, nechá nejprve polymerovat po dobu 1 až 100 min. nad teplotou tání monomeru,

při teplotě 25 až 70 °C, poté se polymerační směs rychle ochladí na teplotu –50 až –190 °C a po době 1 až 10 min. se směs nechá polymerovat při teplotě 15 až 75 °C.