



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210543

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 10 07 80
(21) (PV 4926-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/24

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob zpracování aniontových polymerizátů 2-pyrrolidonu

Vynález se týká způsobu zpracování aniontových polymerizátů 2-pyrrolidonu, tvořených polymerem, monomerem, draselnou solí a draselným karboxylátem 2-pyrrolidonu a získaných v přítomnosti kysličníku uhličitého nebo N-acyllaktamů, jejich precursorů jako aktivátorů a alkalické nebo kvartérní soli 2-pyrrolidonu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polymerizát extrahuje vodou v přítomnosti kysličníku uhličitého, přičemž se hydrolyzou vzniklý hydroxid draselný převede na uhličitán, nezreagovaný monomer v extraktu se od vody oddělí vysolením uhličitánem draselným v koncentraci 2 až 10 mol/kg. V průběhu extrakce se upraví molekulová hmotnost polymeru, výhodně heterogenní hydrolyzou 0,5 až 2 N hydroxidem draselným při teplotě 20 až 60 °C po dobu 0,3 až 5 hodin.

Dále se upraví obsah zbytkové fáze ve formě uhličitánů na obsah menší než 10^{-3} mol draslíku na 1 monomerní jednotku polymeru, načež se polymer suší výhodně v přítomnosti inertního plynu. Způsobem podle vynálezu je možné připravit termicky stabilní produkt.

Vynález se týká způsobu zpracování aniontových polymerizátů 2-pyrrolidonu, tvořených polymerem, monomerm, draselnou solí a draselným karboxylátem 2-pyrrolidonu a získaných v přítomnosti kysličníku uhlíčitýho nebo N-acyllaktamů, jejich prekursorů jako aktivátorů a alkalické nebo kvartérní soli 2-pyrrolidonu.

Pětičlenný laktam 2-pyrrolidon poskytuje aniontovou polymeraci polypyrrolidon, jehož některé výjimečné vlastnosti předurčují jeho využití jako vláknotvorného materiálu. Jeho hydrofilita je natolik výrazná, že se na vláknech nevytváří elektrostatický náboj a vlákno se z tohoto hlediska blíží vlastnostem bavlny.

Aniontová polymerace 2-pyrrolidonu aktivovaná rychlými aktivátory probíhá ve dvou kineticky i fázově odlišných stadiích. V počáteční homogenní fázi rychlost propagace řádově převyšuje rychlost nukleace a krystalizace polymeru a dosahuje se, v závislosti na podmínkách, během několika minut 10 až 40 % přeměny monomeru v polymer.

K dosažení ekonomicky výhodných výtěžků o vyhovující molekulové hmotnosti je nutné vést dále polymeraci desítky hodin v heterogenní fázi. V této fázi se již konkurují krystalizace polymeru a růstu polymeračního řetězce. Při použití výše uvedených aktivátorů se však nezíská termicky stabilní polypyrrolidon. Je zřejmé, že kromě propagace se uplatňují vedlejší reakce, výsledkem kterých jsou neregulární, termicky labilní struktury v polymeru. Zároveň má polymer nevýhodnou distribuci molekulových hmotností.

Jedinou známou cestou přípravy relativně termicky stabilního polypyrrolidonu je použití CO_2 jako aktivátoru, například společně s alkalickou solí 2-pyrrolidonu jako iniciátorem. Reakcí mezi alkalickou solí 2-pyrrolidonu a CO_2 vzniká alkalický karboxylát 2-pyrrolidonu, látka iontového charakteru v systému minimálně rozpustná. Polymerace má tedy v přítomnosti CO_2 od počátku heterogenní charakter. Bylo zjištěno, že proces asi do 40% konverze je formálně nultého řádu a rychlost tvorby růstových center, hodnocená koncentrací bazických skupin v polymeru, je o více než tři řády nižší než tvorba polymeru.

Proto z důvodu nízké koncentrace růstových center je rychlost nižší než u ostatních aktivovaných procesů. Ze stejného důvodu musí být snížena pravděpodobnost průběhu vedlejších reakcí a tím pozitivně ovlivněna stabilita takto připraveného polymeru.

Po skončení polymerace je nutné polymerizát desintegrovat: je popsáno několik možností od vhodného mletí polymerizátu až po kontinuální polymeraci na běžícím pásu v tenké vrstvě, kterou lze poměrně snadno rozmělnit.

Desintegrace je nutná pro následující zastavení polymerace spojené s odstraněním monomeru a zbytků iniciačního systému od polymeru. To se provádí skoro výhradně extrakcí vodou, která je výborným rozpouštědlem monomeru a zároveň hydrolyzou alkalické soli a karboxylátu je dosaženo okamžitého zastavení polymerace. Obdobného účinku lze dosáhnout nižšími alkoholy, ale jejich cena a hořlavost stejně jako u řady dalších látek, hovoří proti jejich užití ve větším měřítku. Též bylo popsáno odstranění části iniciátoru z polymer-monomerní směsi extrakcí samotným 2-pyrrolidonem, pak následovně extrakcí vodou.

Použití CO_2 jako zatím jediného vhodného aktivátoru polymerace vyžaduje dávkování 3 až 10 mol %, nejlépe 5 až 10 mol % draselné soli 2-pyrrolidonu, tedy při přípravě soli in situ i použití odpovídajícího množství hydroxidu draselného.

Toto množství báze je po skončení polymerace bezpodmínečně nutné z polymeru odstranit. Extrakcí vodou lze poměrně snadno tento požadavek splnit. Reakcí mezi vodou, draselnou solí 2-pyrrolidonu a draselným karboxylátem 2-pyrrolidonu vzniká při extrakci alkalický roztok, který bude katalyzovat alkalickou hydrolyzu monomeru i polymeru.

V první fázi extrakce je tedy hlavním nebezpečím rychlý úbytek monomeru, neboť rychlost

jeho hydrolyzy je o 4 řády vyšší než hydrolytické štěpení polymeru. Jeho ztráty by byly citelné, neboť je známo, že zatím nelze dosáhnout více než 70 % přeměny monomeru v polymer.

Zároveň hydrolyzou 2-pyrrolidonu vzniká 4-aminomáselná kyselina, resp. její alkalická sůl, kterou lze velmi těžko od 2-pyrrolidonu oddělit; bylo prokázáno, že tato kyselina při polymeraci snižuje molekulovou hmotnost polypyrrolidonu a tak by nemusel být polymerační proces zcela reprodukovatelný. Proto je nutné účinně snížit alkalitu vodného roztoku 2-pyrrolidonu a zároveň rychle a účinně monomer oddělit.

Uvedené nedostatky dosud známého stavu řeší způsob zpracování aniontových polymerizátů 2-pyrrolidonu podle vynálezu. Podstatou vynálezu je to, že se polymerizát extrahuje vodou v přítomnosti kysličníku uhličitého, přičemž se hydrolyzou soli vzniklý hydroxid draselný převede na uhličitán, nezreagovaný monomer v extraktu se od vody oddělí vysolením uhličitánem draselným o koncentraci 2 až 10 mol/kg, výhodně 5 až 7 mol/kg, v průběhu extrakce se upraví molekulová hmotnost polymeru a obsah zbytkové fáze ve formě uhličitánů, načež se polymer suší.

Molekulová hmotnost polymeru se výhodně upraví heterogenní hydrolyzou 0,5 až 2 N hydroxidem draselným za teploty 20 až 60 °C po dobu 0,3 až 5 hodin. Je výhodné obsah zbytkové báze v polymeru ve formě uhličitánů upravit na obsah menší než 10^{-3} mol draslíku na 1 monomerní jednotku. Sušení polymeru je vhodné provádět za přítomnosti inertního plynu, zejména kysličníku uhličitého nebo za vakua, při teplotách od 20 do 150 °C, výhodně při 120 °C.

Do extrakční vody se intenzívně zavádí plynný kysličník uhličitý, aby se všechn přítomný hydroxid draselný přeměnil na uhličitán. Po odstranění polymeru, většinou filtrací, se upraví koncentrace K_2CO_3 ve vodném roztoku 2-pyrrolidonu tuhým K_2CO_3 či jeho nasyceným roztokem, aby došlo k vysolení 2-pyrrolidonu.

Lze také postupovat tak, že se prvá extrakce vede přímo koncentrovaným roztokem K_2CO_3 a po zavedení kysličníku uhličitého se extrakt ihned vede k separaci monomeru.

Ve směsi 2-pyrrolidonu, vody a K_2CO_3 dochází k vydělení organické fáze při koncentraci K_2CO_3 vyšší než 2 mol/kg ve vodné vrstvě, tj. při 2,2 M roztoku K_2CO_3 . Již při této koncentraci přesahuje hustota vodné vrstvy hustotu organické fáze; pohybuje se v rozmezí 1,1 až 1,2 g/cm³.

Z důvodů rychlosti separace fází je výhodné zvýšit koncentraci K_2CO_3 na 3 až 7 molů K_2CO_3 v 1 kg vodné fáze, nejlépe 5 až 7 mol/kg a vést proces při teplotě vyšší než t. t. 2-pyrrolidonu (25 °C), resp. hydrátu 2-pyrrolidonu (33 °C), nejlépe mezi 30 až 50 °C. Pak je separace velmi rychlá a účinná a nedochází ke ztrátám 2-pyrrolidonu. Tabulka 1 ilustruje schopnosti popsané metodiky.

T a b u l k a 1

		hmotnost (g)	bazicita (mol/kg)	celková bazicita (mol)
před separací	roztok K_2CO_3	218,1	5,51	1,201
	2-pyrrolidon	53,2	-	-
		271,3	-	1,201
po separaci	vodná fáze	200,2	5,90	1,181
	organická fáze	70,7	0,10	0,007
		270,9	-	1,188

Při tomto způsobu se izoluje více než 95 % původního 2-pyrrolidonu z vodného extraktu. Je zřejmé, i z látkové bilance, že obsahuje asi 30 až 35 % vody a minimálně báze - nedochází k hydrolyze 2-pyrrolidonového cyklu, vodu lze snadno destilačně oddělit, popřípadě využít ke tvorbě hydrátu 2-pyrrolidonu a dosáhnout lepšího vyčištění recyklovaného 2-pyrrolidonu. Přítomná voda dále snižuje hustotu organické fáze na méně než $1,1 \text{ g/cm}^3$ a tak je organická fáze, přestože hustota 2-pyrrolidonu je $1,12 \text{ g/cm}^3$ (20°C), horní, lehčí vrstvou.

Jak je uvedeno, bude se K_2CO_3 ve vodné vrstvě koncentrovat (viz tabulka 1.), čehož lze vhodně využít k zahušťování roztoku. Vodná fáze obsahuje i řadu nečistot vzniklých při polymeraci či extrakci například kyseliny 4-aminomáselné.

Předností uvedené separace monomeru z extraktů polymerizátů 2-pyrrolidonu je nenáročnost technická i energetická, jednoduchost a snadnost metodiky.

Polymerací 2-pyrrolidonu v přítomnosti CO_2 se získávají polymery, jejichž molekulová hmotnost nejméně dvojnásobně přesahuje hodnoty požadované pro přípravu vlákna spřádáním z taveniny. Snižování je možné přidáním regulátorů molekulové hmotnosti na počátku polymerace. Součástí podstaty předkládaného vynálezu je snížení molekulové hmotnosti extrahovaného polymeru působením 0,5 až 2 N KOH použitého v množství 1,5 až 150 dm^3 roztoku KOH na 1 kg polymeru, nejlépe 15 dm^3 na 1 kg suchého polymeru.

Reakční doba se řídí molekulovou hmotností polypyrrolidonu a při 20 až 60°C se pohybuje mezi 0,5 až 5 hodinami, nejvhodnější je 1 N KOH, 20°C a doba 1 až 2 hodiny. Za těchto podmínek nedochází ke změnám hmotnosti polymeru ani jeho termické stability.

Příklad průběhu alkalické hydrolyzy pro polymery o různé výchozí molekulové hmotnosti hodnocené $[\eta]$ trikresolových roztoků je uveden na obr. 1, kde je znázorněna časová změna molekulové hmotnosti polypyrrolidonu hodnocené $[\eta]$, při hydrolyze $\sim 0,5 \text{ N KOH}$. Polymery byly připraveny v přítomnosti CO_2 , $[\eta]_0 = 541 \text{ cm}^3/\text{g}$ křivka 1, $[\eta]_0 = 778 \text{ cm}^3/\text{g}$ křivka 2, $[\eta]_0 = 918 \text{ cm}^3/\text{g}$ křivka 3 - při teplotě 50°C a $[\eta]_0 = 964 \text{ cm}^3/\text{g}$ křivka 4, při teplotě 60°C .

Předností způsobu podle uvedeného vynálezu je snadné a relativně rychlé snížení molekulové hmotnosti polymeru při zachování dobré termické stability polymeru a tím i ekonomiky polymeračního procesu. Není nutné používat regulátory organické povahy, které jsou vždy dražší než KOH.

Pro další zpracování polymeru je nutné znát hranici, na kterou je nutné snížit obsah báze v polymeru, aby nebyla negativně ovlivněna jeho termická stabilita.

Extrakce se vede tak, aby se všechny KOH vzniklý z draselné soli 2-pyrrolidonu přeměnil zaváděním CO_2 na uhličitán, KHCO_3 či K_2CO_3 , pak je maximální přípustný obsah k iontů v extrahovaném polymeru 10^{-3} mol K na 1 mol 2-pyrrolidonových jednotek v polypyrrolidonu. V tomto rozsahu koncentrací dochází dokonce k výhodnému zvýšení termické stability polymeru. Vynález je ilustrován obr. 2, kde je termická stabilita polypyrrolidonu o $[\eta]_0 = 800 \text{ cm}^3/\text{g}$ hodnocena podle úbytku hmotnosti polymeru (Δw) při degradaci v závislosti na koncentraci KOH (1), KHCO_3 (2) a K_2CO_3 (3) v polymeru.

Zároveň obr. 2 a 3 zdůrazňuje, že v případě KOH je nutné snížit jeho koncentraci nejméně na $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol K}$ na 1 mol monomerních jednotek v polypyrrolidonu.

Předností vynálezu je tedy dále možnost zvýšení termické stability polymeru, snížení nároků na extrakci a tím i na ekonomiku procesu.

V optimálních podmínkách sušení teplota nesmí přesáhnout 120°C , jak při sušení za vakua, tak pod proudem inertního plynu (CO_2).

Vynález je blíže objasněn v následujícím popisu technologie zpracování. Polymerizát, tj. heterogenní směs, kde převažují 2-pyrrolidon, polypyrrolidon, draselná sůl a draselný karboxylát 2-pyrrolidonu, po desintegraci vstupují spolu s CO_2 do prvního extraktoru, kde se působením vody polymerace zastaví a hydrolyzou vzniklý KOH převede na uhličitán. Tím se omezí výrazně možnost hydrolytického štěpení 2-pyrrolidonového cyklu.

Extrakt je veden do kontinuální děličky, kde se nejprve upraví nasyceným roztokem K_2CO_3 na požadovanou koncentraci K_2CO_3 potřebnou k vysolení. 2-Pyrrolidon se 30 % vody se oddělí a vede k regeneraci destilací. Vodný roztok, kde se zvýšila koncentrace K_2CO_3 , obsahuje nízkou koncentraci 2-pyrrolidonu, kyselinu 4-aminomáselnou, její sůl a další nečistoty, se regeneruje zahuštěním a krystalizací K_2CO_3 z matečných louhů.

K_2CO_3 se vrací zpět jednak k přípravě zásobního nasyceného roztoku a pak k přípravě KOH nutného pro přípravu draselné soli 2-pyrrolidonu in situ. Při přípravě KOH uvolněný CO_2 se též vrací do procesu.

Matečné louhy se vedou k destilaci, kde se dále vyděluje K_2CO_3 a oddělí se vodu obsahující organická vrstva. Voda se recykluje, organická fáze se stále obohacuje nečistotami, část se bude recyklovat a další pravděpodobně pálit.

Matečné louhy po zahuštění budou používány opakovaně k vysolení 2-pyrrolidonu, místo nasyceného roztoku K_2CO_3 a případně dořeďovány vodným extraktem z druhého extraktoru. V prvním extraktoru by se mohla provést extrakce nevýrazným přebytkem vody - z důvodu vysolování 2-pyrrolidonu; v druhém extraktoru dojde k dokonalému promytí přebytkem vody, která postoupí přímo do odparky k zahuštění, neboť bude obsahovat nízké procento 2-pyrrolidonu.

Zde se oddělí většina vody a zbytek se vrátí na oddělení 2-pyrrolidonu a zapojí se do čistícího cyklu. Po extrakci je možné odebírat polymer k sušení, bude-li mít vhodnou molekulovou hmotnost upravenou již během polymeračního procesu.

Dodatečné snížení molekulové hmotnosti se provede reakcí extrahovaného polymeru s roztokem KOH. Reakce probíhá relativně rychle a maximálně po 2 hodinách se zastaví zavedením kysličníku uhličitého do reaktoru, s následující dokonalou extrakcí teplou vodou a zaváděním CO_2 v dalším reaktoru. Extrakce se ukončí při obsahu K_2CO_3 či KHCO_3 , který nesnižuje termickou stabilitu polymeru. Extrakt se zpracuje obdobně dřívějším extraktům, tj. zahuštěním a recirkulací vody a 2-pyrrolidonu.

Hlavního podílu vody se polymer zbaví ve speciálním lisu, dokonale se vysuší v sušárně za vyšší teploty, buď ve vakuu nebo v atmosféře CO_2 jako ochranného plynu - teplo odvedené lze využít k ohřívání extrakční vody. Podmínky sušení je nutné dodržet, aby nebyla negativně ovlivněna termická stabilita polymeru.

Obr. 1

Časová změna molekulové hmotnosti polypyrrolidonu hodnocená $[\eta][\eta]_0$ při hydrolyze ~ 0,5 N KOH. Polymery připraveny v přítomnosti CO_2 ; $[\eta]_0 = (\bullet) 541$; ($\otimes$) 778; ($\circ$) 918; ($\ominus$) 964 cm^3/g . Teplota u závislosti 1, 2, 3 50 °C, u závislosti 4 60 °C.

Obr. 2

Závislost hmotnostního úbytku polymeru (Δw) o $[\eta]_0 = 800 \text{ cm}^3/\text{g}$ na obsahu fáze po 15minutovém zahřívání v uzavřené ampuli při 270 °C, ($\circ$) KOH; ($\bullet$) KHCO_3 ; ($\ominus$) K_2CO_3 .

Obr. 3

Závislost relativního poklesu vnitřní viskozity polymeru o $[\eta]_0 = 800 \text{ cm}^3/\text{g}$ na obsahu báze po 15minutovém zahřívání v uzavřené ampuli při 270 °C, ($\bullet$) KOH; ($\circ$) KHCO_3 ; ($\ominus$) K_2CO_3 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

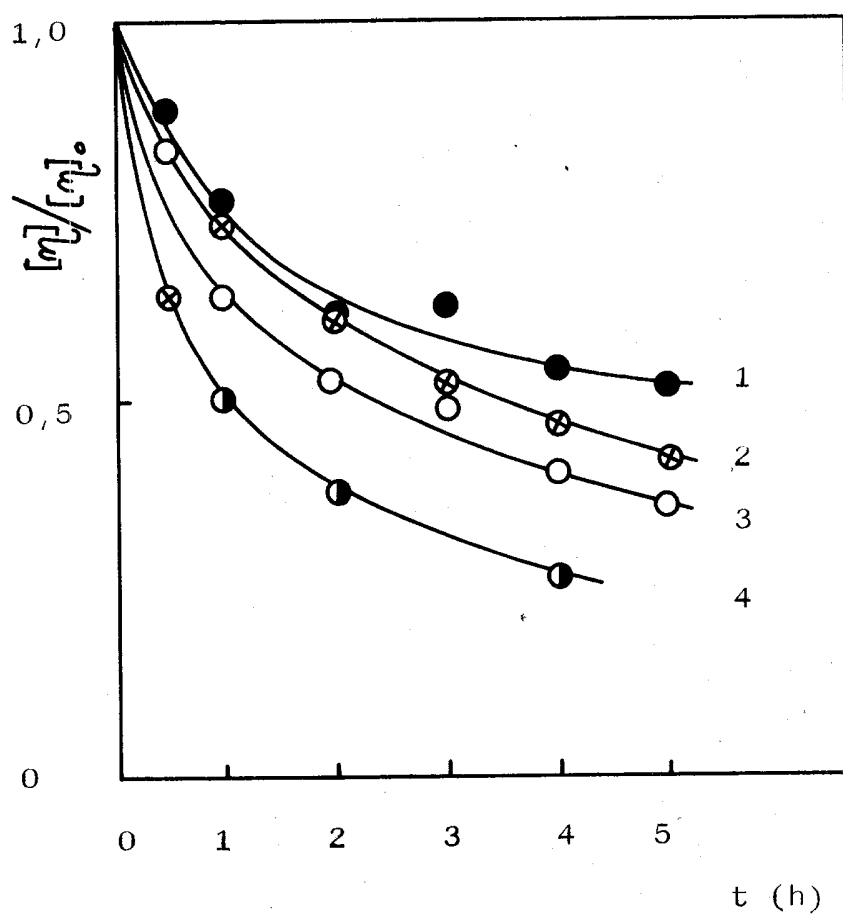
1. Způsob zpracování aniontových polymerizátů 2-pyrrolidonu, tvořený polymerem, monomermem, draselnou solí a draselným karboxylátem 2-pyrrolidonu a získaných v přítomnosti kysličníku uhličitého, nebo N-acyllaktamů, jejich prekursorů jako aktivátorů a alkalické nebo kvartérní soli 2-pyrrolidonu vyznačený tím, že se polymerizát extrahuje vodou v přítomnosti kysličníku uhličitého, přičemž se hydrolýzou soli vzniklý hydroxid draselný převede na uhličitán, nezreagovaný monomer v extraktu se od vody oddělí vysolením uhličitánem draselným v koncentraci 2 až 10 mol/kg, výhodně 5 až 7 mol/kg, v průběhu extrakce se upraví molekulová hmotnost polymeru a obsah zbytkové báze ve formě uhličitánů, načež se polymer suší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se molekulová hmotnost upraví heterogenní hydrolýzou 0,5 až 2 N hydroxidem draselným za teploty 20 až 60 °C po dobu 0,3 až 5 hodin.

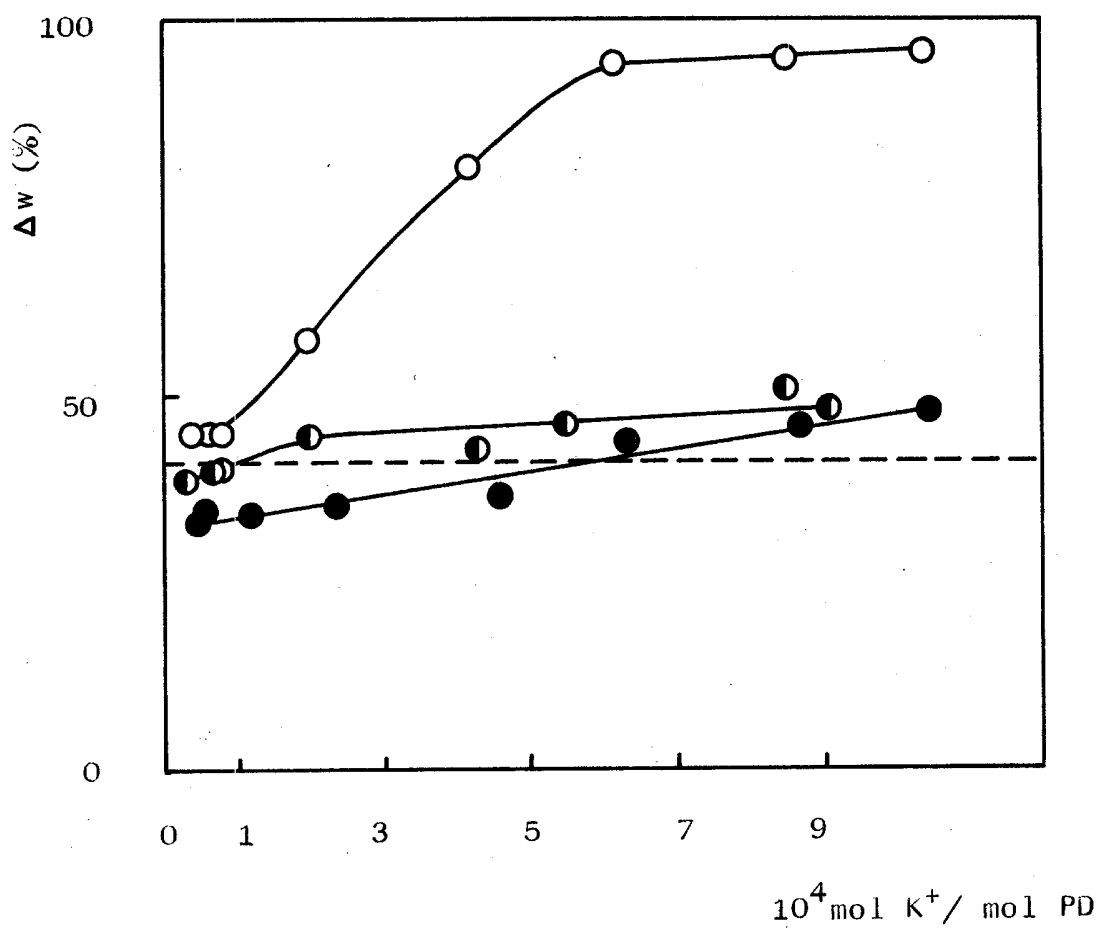
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se obsah zbytkové fáze ve formě uhličitánů upraví na obsah menší než 10^{-3} mol draslíku na 1 monomerní jednotku polymeru.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymer suší za přítomnosti inertního plynu, výhodně kysličníku uhličitého nebo za vakua při teplotách 20 až 150 °C, výhodně 120 °C.

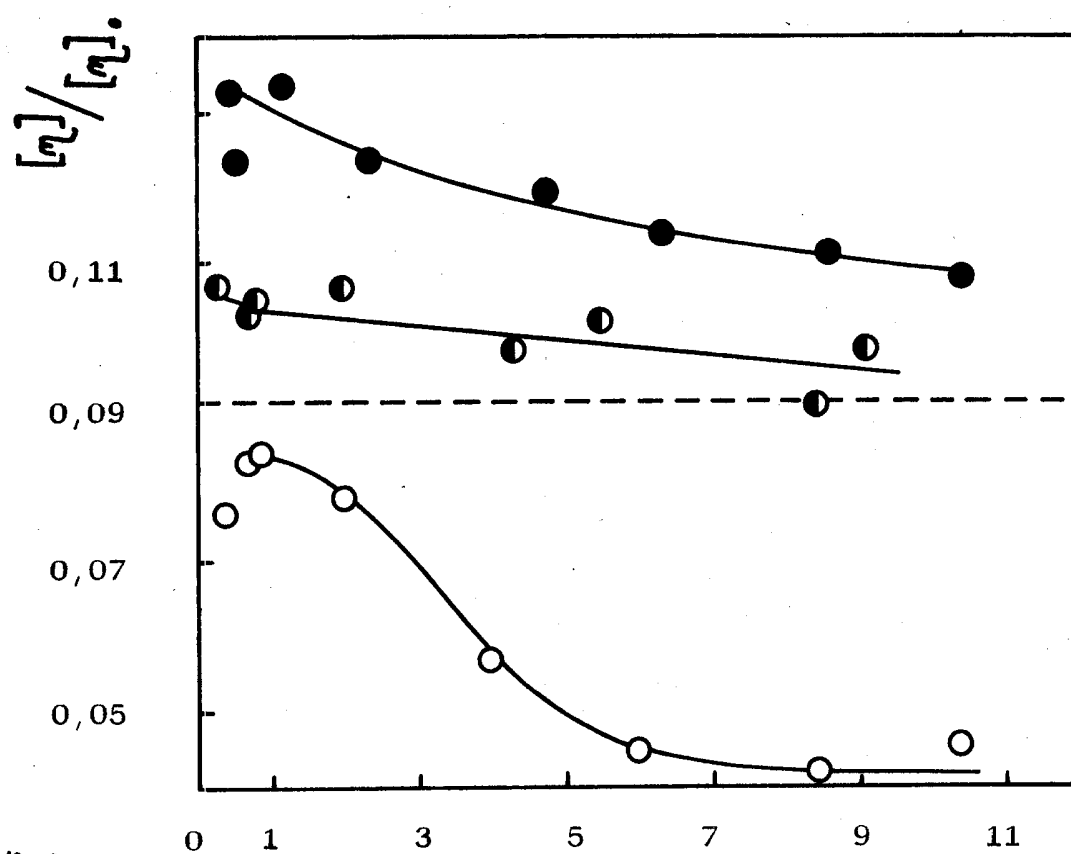
3 listy výkresů



OBR.1



OBR.2



OBR 3