



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 536

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 02 84
(21) PV 1285-84

(51) Int. Cl.³

C 08 G 69/24,

C 08 G 69/20

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 01 11 87

(75)
Autor vynálezu

BROŽEK JIŘÍ ing., PETROVICE,
RODA JAN ing.CSc.,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof.ing.DrSc., PRAHA

(54)

Způsob urychlení aniontové polymerace
2-pyrrolidonu

Vynález spočívá v tom, že se polymerační násada tvořená monomerm a iniciačním systémem, popřípadě její část tvořená monomerm a 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem temperuje v teplotním intervalu 70 °C až 250 °C s výhodou 100 až 150 °C 5 minut až 5 hodin s výhodou 0,5 až 5 hodin a potom se nechá polymerovat při teplotě 15 až 70 °C.

Vynález se týká způsobu urychlení aniontové polymerace 2-pyrrolidonu /PD/ iniciované alkalickou či amoniovou solí PD a urychlené 1-/1-azacyklohept-1-en-2-yl/-1-aza-2-oxocykloheptanem^{t.j.} 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem /N-iminolaktam/ v blokovém uspořádání, případně v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer ani polymer.

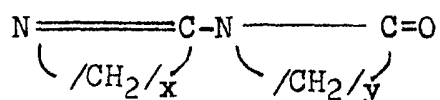
Polymerace PD iniciovaná alkalickými či amoniovými solemi /i v optimálních koncentracích/ probíhá nízkou rychlostí a i když poskytuje termicky stabilní poly-/2-pyrrolidon/ /PPD/, je vzhledem k extrémním polymeračním dobám ekonomicky nevyužitelná. Tato tzv. neaktivovaná polymerace se vyznačuje lineárním vzrůstem konverze s polymerační dobou do vysokých stupňů přeměny kolem 60 %. Polymerace je heterogenní, vznikající polymer není rozpustný v monomeru a separuje se z reakční směsi.

Urychlení neaktivované polymerace lze dosáhnout několika způsoby. Řádového zvýšení rychlosti se dosáhne použitím aktivátorů, tj. takových látek, které mají N-acylamidovou strukturu $-R-CO-N-$ - $-CO-$ nebo umožňují její vznik v systému. Nejběžnější aktivátory¹ jsou N-acyllaktamy, jako např. N-benzoyl- či N-acetyl-2-pyrrolidon. Aktivovaná polymerace probíhá ve dvou kineticky i fázově odlišných stadiích. V počáteční velmi rychlé homogenní fázi /max. minuty/ se dosahuje relativně vysoké přeměny monomeru v polymer, ale o nízké molární hmotnosti. Ovšem ani polymer z následující heterogenní fáze, kdy výrazně vzrůstá molární hmotnost a konverze roste rychlostí obdobnou neaktivované polymeraci, nelze využít pro vláknařské účely. Jeho termická stabilita je nevyhovující.

Urychlení neaktivované polymerace je možné dosáhnout také přidavkem CO_2 . Rychlost polymerace se několikrát zvýší a přesto má

proces kinetický charakter neaktivované polymerace. Isolovaný polymer lze s úspěchem spřádat z taveniny, ovšem pro dosažení ekonomických výtěžků je nutné polymeraci vést desítky hodin za optimálních podmínek.

Prozatím nejvýraznějšího urychlení polymerace lze dosáhnout N-iminolaktamy typu:



/I/ : x = 3, y = 3

/II/ : x = 5, y = 3

/III/ : x = 5, y = 5

Za optimálních podmínek je doba nutná k dosažení limitní /maximální/ konverze řádově nižší než u aktivované polymerace. Přitom si polymerace překvapivě zachovává kinetický charakter neaktivované polymerace /tj. lineární vzrůst konverze s polymerační dobou /; polymerace je od počátku heterogenní.

Všechny uvedené sloučeniny byly již pro urychlení polymerace 2-pyrrolidonu použity resp. patentovány /US pat. 3 040 004, Eur. pat. appl. 033 019/. V posledním uvedeném případě byla prokázána dobrá termická stabilita polymeru vyhovující pro spřádání z taveniny. Z literárních údajů je možné vyvodit, že z urychlujících sloučenin /I/ až /III/ je relativně nejpomalejší právě /III/. K dosažení limitní konverze je nutné polymerovat více jak 5 hodin.

Uvedenou nevýhodu odstraňuje způsob urychlení polymerace iniciované alkalickou či amoniovou solí 2-pyrrolidonu a urychlené 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem /III/ o koncentraci 0,1 až 10 mol %, který spočívá v tom, že se polymerační násada, tj. směs monomeru, alkalické či amoniové soli 2-pyrrolidonu a urychlovače /III/ nebo její část vytvářená monomerem a 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem /III/ zahřívá nejprve 5 minut až 24 hodin, nejlépe 0,5 až 5 hodin, v teplotním intervalu omezeném stropní teplotou polymeračního procesu 70 °C a bodem tání polymeru 250 °C, s výhodou v intervalu 100 až 150 °C a pak se polymerace provádí při teplotě 15 až 70 °C.

Tento uvedený postup zdokonaluje způsob aniontové polymerace

2-pyrrolidonu urychlené /III/ a iniciované alkalickou či amoniou solí 2-pyrrolidonu v blokovém uspořádání či v přítomnosti organických rozpouštědel nerozpouštějících monomer ani polymer podle vynálezu. Za optimálních podmínek, tj. při vhodně zvolené koncentraci iniciačního systému, době a teplotě temperace se ve srovnání s polymerací bez temperace násady zvýší nejméně pětinasobně rychlost polymerace a tudíž srovnatelně se sníží doba k dosažení maximální konverze při zachování molární hmotnosti vhodné pro spřádání polymeru z taveniny.

Předností způsobu podle uvedeného vynálezu je výrazné zkrácení polymerační doby při zachování všech důležitých fyzikálně-chemických parametrů polymeru a tudíž i zlepšení ekonomiky procesu.

Vynález a jeho účel jsou blíže objasněny v dále uváděných příkladech provedení.

Příklad 1

Draselná sůl 2-pyrrolidonu o koncentraci 3,0 mol % byla připravena oddestilováním metanolu a 18 g PD ze směsi 96,6 g PD a 6,0 g metanolickeho roztoku KOH o koncentraci 4,507 mol.kg⁻¹ pod inertní atmosférou argonu při 85 °C/13 Pa. 3 ml násady byly vneseny injekční stříkačkou do jedné části směšovací ampule /ampule s oddělenými prostory pro dva roztoky/, do druhé části byly vneseny 3 ml roztoku l-kaprolaktim-6-kaprolaktamu /III/, který byl připraven rozpuštěním 1,2908 g /III/ v 52,2 g PD pod inertní atmosférou argonu. Po zatavení pod proudem argonu byla ampule vložena do olejové lázně 45 °C teplé, po 15ti minutách temperace obsah ampule promíchán a temperováno 1 hodinu při 90 °C. Pak byla ampule přenesena do lázně vytemperované na 45 °C. Po 0,5 h byla polymerace zastavena, po extrakci polymerizátu metanolem bylo získáno 1,4677 g suchého polymeru, tj. konverze 26,9 %, vnitřní viskozita [η] měřená v technickém kresolu při 25 °C byla 100,1 cm³.g⁻¹.

Za obdobných podmínek, ale bez temperace při 90 °C, tj. po smíchání při 45 °C obsahu obou částí ampule temperovaných také při 45 °C byla konverze 2,59 % a vnitřní viskozita [η] = 124 cm³.g⁻¹ po 0,5 h polymerace.

Polymery vykazovaly obdobné tvary TGA a DSC křivek, TGA určený počátek rozkladu 290 °C resp. 281 °C, dosažení 50 % úbytku navážky 304 °C resp. 294 °C. Podmínky měření: 50 cm³.min⁻¹, Ar, rychlost ohřevu 10 °C.min⁻¹. Polymery měly tudíž i obdobnou termickou stabilitu vhodnou pro spřádání z taveniny.

Příklad 2

Obdobně jako u příkladu 1 byl připraven roztok draselné soli PD o koncentraci 3,0 mol % a 1,0 mol % roztok /III/ v PD a vnesen odděleně do směšovací ampule, po smíchání temperovány při teplotě T_1 τ_1 hodin a pak polymerovány při T_2 τ_2 hodin. Výsledky polymerací a srovnání s polymerací bez temperací při T_1 jsou uvedeny v následující tabulce:

Vzorek č.	T_1 /°C/	τ_1 /h/	T_2 /°C/	τ_2 /h/	konverze /%/	cm ³ .g ⁻¹
1	45	0	45	0,5	2,59	124,0
2	70	1	45	0,5	9,56	95,5
3	70	2	45	0,5	12,71	81,6
4	70	3	45	0,5	16,14	75,4
5	90	1	45	0,5	26,86	100,1
6	90	2	45	0,5	28,87	84,7
7	150	1	45	0,5	20,38	73,5

Příklad 3

20 g 4 mol % Me₄NPD /tetrametylamonium-2-pyrrolidonát/ a 20 g 1,5 mol % /III/ bylo smícháno při 120 °C a necháno pod inertem temperovat 0,5 hodin. Pak byl roztok vnesen do míchaného reaktoru a polymerováno 20 minut při 45 °C za otáček míchadla 600 min⁻¹. Pak bylo přidáno 200 ml suchého heptanu a 2 g parafinu /b.t. 48 °C/. Po 3 hodinách polymerace bylo míchání zastaveno, granulky polymeru odfiltrovány a promyty metanolem; bylo získáno 30,0 g polymeru, tj. konverze byla 75 %. Srovnávací polymerace poskytla 19,1% konverzi.

Příklad 4

Nejprve byly připraveny 3 cm³ roztoku /III/ v PD o koncentraci 1,0 mol %, které byly temperovány 1 h při 150 °C v inertní atmosféře Ar a pak ochlazeny na 45 °C a smíchány pod inertní atmosférou Ar /postup viz příklad 1/ s 3 cm³ 3,0 mol % roztoku draselné soli PD v PD, připravené obdobně jako v příkladu 1. Po 1 h polymerace při 45 °C byla konverze 74,5 %, $[\eta] = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, kdežto ve srovnávací isothermní polymeraci bez temperace byla konverze 6,2 %, $[\eta] = 140 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 5

Tepelně upravený roztok /III/ v PD /alkalická sůl nepřítomna/ je možné několik dnů skladovat bez změny její aktivity. Roztok /III/ v PD o stejné koncentraci jako v příkladu 4 temperovaný 1 h při 150 °C byl po 70 hodinách skladování při 45 °C smíchán s 3 cm³ čerstvého roztoku draselné soli PD v PD /viz příklad 4/. Bylo dosaženo obdobných výtěžků polymeru i $[\eta]$ jako v příkladě 4.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

238 536

Způsob urychlení aniontové polymerace 2-pyrrolidonu vyvolané iniciačním systémem tvořeným alkalickou či amoniovou solí 2-pyrrolidonu o koncentraci 1,5 až 3 mol % a 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem o koncentraci 0,1 až 10 mol % jako urychlující sloučeninou v blokovém uspořádání nebo v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer ani polymer, vyznačený tím, že se polymerační násada tvořená monomerem a iniciačním systémem, případně její část tvořená monomerem a 1-kaprolaktim-6-kaprolaktamem temperuje v teplotním intervalu 70 °C až 250 °C s výhodou 100 až 150 °C 5 minut až 5 hodin, s výhodou 0,5 až 5 hodin a pak se nechá polymerovat při teplotě 15 až 70 °C.