



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 10 78
(21) (PV 6466-78)

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 30 04 82

202325

(11) (B₁)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/24

(75)
Autor vynálezu

RODA JAN ing. CSc., PRAHA, KUŠKOVÁ MARIE ing., NOVÁKY,
MOUCHA ANTONÍN ing., MOŘINA
a KRÁLÍČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy práškových polymerů
pyrrolidonu a jeho kopolymerů

Vynález se týká způsobu přípravy práškových polymerů pyrrolidonu a jeho kopolymerů s vyššími laktamy aniontovou polymerací v inertních organických rozpouštědlech.

Dosud se aniontová polymerace a kopolymerace laktamů $\text{NH} - \text{CO}$, kde $x = 3$ až 11, v provozním měřítku provádí nejčastěji v blokovém uspořádání nad nebo pod teplotou tání připravovaného polyamidu. Pak se získává buď tavenina polymeru, která se zpracovává buď přímo, nebo se vytlačuje a granuluje, resp. produktem jsou bloky polymeru, které sledují po vychladnutí tvar polymerační aparatury, případně polymerační formy.

Často je však pro mnohé účely nutné připravit polyamid ve formě prášků, popřípadě sférických granulí. Práškový polyamid lze připravit v podstatě dvěma technologickými postupy, a to fyzikální desintegrací předem připraveného polymeru, nebo chemickou cestou, polymerací ve vhodném uspořádání.

Fyzikální metody využívají mechanické drcení, ale vzhledem ke značné houževnatosti polyamidů je nutné předem ochladit polymer na nízkou teplotu 0 až -50 °C. Práškový polyamid se také připravuje například rozpuštěním granulovaného polyamidu v silně polárních rozpouštědlech, například kyselině mravenčí, octové, sírové a následujícím vysrážením, například vodou, methanolem, nebo prostým ochlazením. Získání práško-

vého polyamidu lze také dosáhnout suspendováním taveniny ve vodě či rozstříkáváním taveniny polymeru do proudu inertního plynu.

Při vedení heterogenní aniontové polymerace laktamů v monomerní fázi do nízkých konverzí lze také získat práškový polymer, ale tento postup je značně neekonomický.

K získání vysokých výtěžků a zároveň prášku polymeru se jeví jako výhodná cesta aniontová polymerace laktamů v přítomnosti organických rozpouštědel, ve kterých se nerozpouští vznikající polymer. Tato rozpouštědla musí být nepolární, nesmějí obsahovat aktivní vodíkové atomy, ani jiné aktivní funkční skupiny inhibující polymeraci. Přitom z dostupných údajů je známo, že velikost částic a výtěžek polymeru o vhodné hodnotě molekulární hmotnosti závisí na řadě faktorů, a to typu rozpouštědla, na polymerační teplotě, typu a dávkování iniciačního systému a v neposlední řadě na otáčkách míchadla. V ojedinělých případech byl průběh polymeračního procesu modifikován ještě přidavkem stearátů či přidavkem práškového polyamidu.

Při přípravě práškového polypyrrolidonu je situace značně odlišná a mnohé výše popsané metody není možné aplikovat. Je to dáno mnoha rozdíly mezi chováním pyrrolidonu při aniontové polymeraci a odlišnými vlastnostmi polypyrrolidonu ve srovnání s polymerací vyšších laktamů a jejich vlastnostmi.

Optimální teplota aktivované aniontové polymerace pyrrolidonu je v okolí 45 °C, nad 80 °C již polymerace neprobíhá, poněvadž je polymer v monomeru za těchto podmínek nerozpustný. Až na krátkou počáteční fázi má polymerace heterogenní charakter. Přitom pyrrolidon je tepelně nestálý, již v blízkosti teploty tání rychle depolymeruje na výchozí monomer, současně se jeho termická stabilita zřetelně snižuje již nad 200 °C. Proto nelze opakovaně zpracovávat taveninu a například před sprádkáním polypyrrolidonu z taveniny z této připravit drť.

Pro zvláknování polypyrrolidonu z taveniny především v moderních šnekových zařízeních je tedy nutné připravit prášek nebo perličky polymeru, aby ve sprádkacím zařízení byl snadný a rychlý transport materiálu. Výroba polypyrrolidonových bloků a jejich desintegrace je ekonomicky nevýhodná.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy práškových polymerů pyrrolidonu a jeho kopolymerů s vyššími laktamy aniontovou polymerací v inertních organických rozpouštědlech podle vynálezu, jehož podstatou je, že se polymerace provádí v přítomnosti separačních činidel na bázi syntetických nebo přírodních nízkomolekulárních uhlovodíkových polymerů s polymeračními stupni od 10 do 100. Jako separačních činidel lze použít polypropylenový olej, parafin, nízkomolekulární polyisobutylen nebo polyethylen.

Předností způsobu podle vynálezu je příprava práškového polymeru respektive pelet polymeru sférického tvaru, kdy velikost částic lze určovat dávkováním separačního činidla při zachování všech důležitých fyzikálních a chemických parametrů polymeru. Přitom lze využít jako separačních činidel i některých nízkomolekulárních polymerů, které v průmyslu odpadají jako nepotřebné.

Také materiál reakčních nádob může být v některých případech obdobný jako používaná separační činidla, například vysokomolekulární polyethylen či polypropylen.

Vynález je blíže objasněn v několika následujících příkladech.

Příklad 1:

Roztok draselné soli pyrrolidonu v pyrrolidonu byl připraven reakcí 9,0 g 30 % methanolickeho roztoku hydroxidu draselného a 115 ml čistého pyrrolidonu s následujícím oddestilováním methanolu, reakční vody a 15 ml pyrrolidonu při 0,26 kPa a 90 °C. Připravený ochlazený roztok se převedl do skleněného míchaného reaktoru se 150 ml bezvodého heptanu. Polymerace byla započata při rychlosti míchadla 800 ot/min. přidávkem 1,3 g N-acetylpyrrolidenu, po 10 minutách bylo přidáno v nasyceném heptanovém roztoku 4 g parafinu (t. t. 49 °C). Po 2,0 hod. polymerace při 45 °C bylo získáno 34,1 g práškového polypyrrolidonu ● $[\eta] = 0,76$ (100 cm³/g) (25 °C, m-kresol).

Příklad 2:

Polymerační násada byla připravena jako v příkladu 1. Aktivátorem byl opět N-acetyl-

pyrrolidon, jako separační činidlo sloužil nízkomolekulární polyethylen (5g). Po 15 hodinách polymerace při 800 ot/min. a 45 °C byl získán práškový polymer, přeměna monomeru v polymer byla 30 % a $[\eta] = 1,85$ (100 cm³/g) — (25 °C, m-kresol).

Příklad 3:

Polymerační násada byla připravena jako v případě příkladu 1. Do polyethylenového reaktoru obsahujícího 150 ml bezvodého heptanu a 2 g parafinu (t. t. 49 °C) byla vnesena polymerační násada a při 700 ot/min. byla polymerace započata přidávkem 1,3 g N-acetylpyrrolidonu. Po 3 hodinách snížena rychlost míchadla na 400 ot/min. Po 22 hod. byla polymerace zastavena přidávkem ethanolu. Bylo získáno 56,6 g perliček polypyrrolidonu o průměru ~ 2 mm a o $[\eta] = 2,5$ (100 cm³/g) (25 °C, m-kresol).

Příklad 4:

Polymerační násada byla připravena jako v příkladu 1. Polymerace byla prováděna ve skleněném reaktoru (700 ot/min. po 2 hod., pak 300 ot/min.) v organické fázi, kterou tvořilo 50 ml bezvodého heptanu a 50 ml polypropylenového oleje. Aktivátorem byl N-acetylpyrrolidon (1,4 g). Po 20 hod. při 45 °C bylo získáno 62 g perliček polypyrrolidonu o průměru ~ 3—4 mm a o $[\eta] = 2,1$ (100 cm³/g) — (25 °C, m-kresol).

Příklad 5:

Polymerační násada byla připravena jako v příkladě 1. Polymerace byla prováděna v polyethylenovém reaktoru ve 100 ml bezvodého heptanu s 2 g polyisobutylenu (mol. hmotnost 2000) při rychlosti míchání 500 ot/min., jako aktivátor byl použit N-benzoylpyrrolidon v množství 1 mol % na pyrrolidon. Po 48 hod. polymerace byl obsah polymeru zjištěn extrakcí granulí ethanolom 68,2 % a $[\eta] = 4,7$ (100 cm³/g) — (25 °C, m-kresol).

Příklad 6:

Provedla-li se polymerace ve stejném uspořádání jako u příkladu 5, pouze byl použit polypropylenový reaktor a aktivátor připraven probubláváním polymerační směsi kyslíčkem uhlíčitým po dobu 15 minut při míchání 800 ot/min., bylo získáno 60,2 % polymeru o $[\eta] = 5,1$ (100 cm³/g) (25 °C, m-kresol).

Příklad 7:

Polymerační násada byla připravena jako v příkladu 1. Po ochladnutí bylo do roztoku draselné soli pyrrolidonu v pyrrolidonu pod inertní atmosférou vneseno 20 g suchého 8-kaprylolaktamu. V míchacím reaktoru — 600 ot/min. — po 2 hod. 450 ot/min. — se 150 ml heptanu a 3 g parafinu bylo po 20 hod. získáno 18,2 g práškového kopolymeru s obsahem 14,0 % mol 8-kaprylolaktamu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy práškových polymerů pyrrolidonu a jeho kopolymerů s vyššími laktamy aniontovu polymerací v inertních organických rozpouštědlech vyznačený tím, že se polymerace provádí v přítomnosti separačních činidel na bázi syntetických nebo přírodních nízkomolekulárních uhlovodíkových polymerů s polymeračním stupněm od 10 do 100.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako separačních činidel použije polypropylenového oleje, parafinu, nízkomolekulárního polyisobutylenu nebo polyethylenu.