



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 198 069

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 10 78
(21) (PV 6766-78)

(11)

(B1)

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

(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 01 6 82

(75)
Autor vynálezu

RODA JAN ing. CSc.
KRÁLÍČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob aniontové polymerace 2-pyrrolidonu

1

Vynález se týká způsobu aniontové polymerace 2-pyrrolidonu.

Aniontová polymerace 2-pyrrolidonu probíhá, stejně jako aniontová polymerace vyšších laktamů prováděná při teplotách nižších než kritická teplota rozpustnosti vznikajícího polymeru v monomeru, ve dvou kineticky i fázově odlišných stadiích. 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 až 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 polymeračního řetězce. Přitom dochází k uzavírání aktivního konce polymerního řetězce do krystalické struktury polymeru, a tak zpomalení polymeračního procesu. Zároveň se v této fázi přednostně uplatňují z vedlejších reakcí pochody disproportionační, zatímco v počáteční fázi je nutno počítat s větším podílem kondenzačních reakcí imidových struktur. Rychlost aniontové polymerace 2-pyrrolidonu lze částečně ovlivnit volbou reakčních podmínek a vhodně voleným složením iniciačního systému.

198 088

V poslední době byl vynalezen 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 až 60 °C.

Tento uvedený způsob zdokonaluje způsob aniontové polymerace podle vynálezu, jehož podstatou je, že se polymerační ná sada nechá nejprve polymerovat po dobu 10 až 10⁴ s při teplotě 25 až 70 °C, načež se ná sada prudce ochladí na teplotu -50 až -190 °C a po 10² až 10⁵ s se vyhřeje na teplotu vyšší než je teplota tání 2-pyrrolidonu, s výhodou na 25 až 70 °C, a při této teplotě se provede druhá fáze polymerace. Za optimálních podmínek, tj. při vhodně zvoleném časovém intervalu mezi počátkem polymerace a rychlým zmražením, je interval určen polymerační teplotou a koncentrací a složením iniciačního systému. Ve srovnání s polymerací v izotermním uspořádání se získá polymer až ve více jak dvojnásobném výtěžku s vyšší molekulovou hmotností.

Předností způsobu podle vynálezu je zkrácení polymerační doby při zachování všech důležitých fyzikálních a chemických parametrů polymeru, získání polymerů s užší distribucí molekulových hmotností a se zlepšenou termickou stabilitou a přináší možnost snížení koncentrace iniciačního systému. Vyšší tepelné stability polymeru je dosahováno relativním potlačením vedlejších reakcí vzhledem k celkově vyšší rychlosti polymerace.

Předností způsobu podle uvedeného vynálezu je tedy výrazné zlepšení ekonomiky polymeračního procesu, které neklade vysoké nároky na technologické zařízení v případě průmyslové aplikace.

Vynález je blíže objasněn v několika následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Draselná sůl 2-pyrrolidonu v koncentraci 2,2 mol % byla připravena oddestilováním methanolu a 30 g 2-pyrrolidonu ze směsi 140 g 2-pyrrolidonu a 5,6 g methanolickeho roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 4,9 mol . kg⁻¹ pod inertní atmosférou. Roztok byl dávkován do jedné části směšovací ampule, vysušené a naplněné inertním plynem. Do druhé části byl nadávkován ve stejném množství zásobní 0,7 mol % roztok N-benzoylpyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu. Po zatavení ampule a jejím vytemperování na 40 °C byly oba roztoky intenzivně promíchány, čímž se dosáhlo 1,1 mol koncentrace draselné soli 2-pyrrolidonu a 0,35 mol % N-benzoylpyrrolidonu v polymerační směsi. Po zvolené době Δt , jak je dále uvedeno v tabulce, byly ampule na 10 min. vloženy do směsi tuhého CO₂ a etanolu (-78 °C) a potom opět vyhřáty v termostatu na 40 °C; celková polymerační doba byla 20 h.

Tabulka

číslo	Δt (s)	konverze (%)	η ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0	29,3	192
2	15	70,1	385
3	30	68,4	397
4	60	63,3	407
5	120	34,0	329
6	180	30,2	213

Výsledky shrnuté v tabulce dále indikují pro každý systém nutnost určení optimální hodnoty intervalu Δt .

Distribuce molekulových hmotností vzorků připravených podle vynálezu určená klasickou srážecí frakcionací je ve srovnání se vzorky připravenými v izotermním uspořádání užší se značným podílem vysokomolekulárních frakcí.

Polymery 2 a 3, viz tabulka, vykazovaly při 15 minutovém zahřívání při 270 °C úbytek hmotnosti 33,9 a 34,3 %, molekulová hmotnost hodnocená η poklesla na 67, resp. 68 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Vzorky připravené se stejným typem iniciačního systému za izotermních podmínek se při 270 °C po 15 minutách zcela rozložily.

Příklad 2

1,2 mol % roztok draselné soli 2-pyrrolidonu v 2-pyrrolidonu byl připraven in situ reakcí mezi roztokem hydroxidu draselného v metanolu a takovým množstvím 2-pyrrolidonu, aby se po vakuovém oddestilování metanolu a 10 % původního množství 2-pyrrolidonu pod inertní atmosférou dosáhlo žádané koncentrace soli; po vytemperování směsi na 30 °C byl přidán N-acetylpyrrolidon, jehož koncentrace v systému byla 0,35 mol %. Po 30 s polymerace, $t = 30$ s, byla polymerační násada chlazená při -50 °C a pak polymerační nádoba opět vyhřívána na 50 °C. Po 20 h byl výtěžek polymeru 67,8 % a jeho $\eta = 436$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) - m-kresol, 25 °C. Srovnávací vzorek v izotermním uspořádání měl konverzi 29,3 % a $\eta = 195$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Obdobných výsledků bylo dosaženo v přítomnosti heptanu nebo jiných inertních uhlovodíků, nerozpouštějících ani 2-pyrrolidon, ani jeho polymer.

Při trojnásobné molární koncentraci iniciačního systému při teplotě 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 teplotě 40 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob aniontové polymerace 2-pyrrolidonu v přítomnosti aktivátorů a alkalických a amoniových solí 2-pyrrolidonu, jako iniciátorů, v blokovém uspořádání nebo v přítomnosti inertních kapalin nerozpouštějících monomer i polymer, vyznačený tím, že se polymerační ná sada nechá nejprve polymerovat po dobu 10 až 10^4 s při teplotě 25 až 70 °C, dále se ná sada prudce ochladí na teplotu -50 až -190 °C a po 10^2 až 10^5 s se vyhřeje na teplotu vyšší než je teplota tání 2-pyrrolidonu, s výhodou na 25 až 70 °C, a při této teplotě se provede druhá fáze polymerace.