

ZDZISŁAWA MAJCHRZAK, WIOLETTA HERZOG, JERZY LIPCZYŃSKI

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

Badania kopolimeryzacji propylenu z etylenem

STUDIES ON THE COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH ETHYLENE

Summary — Propylene/ethylene copolymers (EPR) containing up to 4 molar % of ethylene were prepared in the presence of supported titanium-magnesium catalyst $TiCl_4/MgCl_2$ activated with dibutyl phthalate as internal donor, $AlEt_3$ as cocatalyst and dicyclopentylodimethoxysilane as external donor. The process of one-stage suspension copolymerization has been carried out. The effects of copolymerization time, initial ethylene content in the reaction mixture (c_{Et}), temperature and pressure on the catalytic system activity and copolymerization rate (R_p) were studied (Figs. 1 and 2, Table 1). Ethylene content in EPR and its weight average molecular weight (\bar{M}_w) as time functions were also analyzed (Figs. 3 and 4). The results show that using of highly active titanium catalyst let obtain higher yield of copolymers containing up to 4 molar % of ethylene, in comparison with the yield of propylene homopolymer. However, an increase in ethylene content in EPR causes increase in atactic propylene fraction content and decrease in isotacticity index (II) as well as in bulk density (Table 1). Tensile properties and freeze resistance (impact strength at low temperature) of selected EPR samples have been determined and compared with respective properties of propylene homopolymer and of copolymer prepared earlier in two-stage process (Table 2). Copolymers, especially those produced in two-stage process, show improved strength properties, particularly better freeze resistance.

Key words: propylene/ethylene copolymers, one-stage process, copolymerization conditions, copolymer structure, functional properties, freeze resistance.

Kopolimeryzacja propylenu z etylenem jest szczególną metodą modyfikacji właściwości polipropylenu. Kopolimery propylen/etylen (EPR) zawierające niewielkie ilości etylenu cechują się mniejszą krystalicznością i większą odpornością na uderzenie w porównaniu z izotaktycznym homopolimerem propylenowym [1, 2]. Sposób rozłożenia merów etylenowych w łańcuchu kopolimeru i związane z tym właściwości fizyczne oraz mechaniczne zależą od stosowanego katalizatora, warunków polimeryzacji i stężenia komonomeru. Prowadzone przez nas wcześniej prace nad kopolimeryzacją propylenu z etylenem dotyczyły dwuetapowego sposobu otrzymywania kopolimerów w reaktorze wahliwym [3]. Pierwszy etap tej metody stanowi homopolimeryzacja propylenu, a drugi — kopolimeryzacja utworzonego polipropylenu z etylenem [3]. Kopolimeryzacja powoduje wyraźne zwiększenie wydajności produktu w porównaniu z homopolimeryzacją propylenu, bez ujemnych skutków takich jak: wzrost zawartości polipropyle-

nowej frakcji ataktycznej, spadek izotaktyczności bądź znaczne zmniejszenie gęstości nasypowej proszku. Pozwala też na zmniejszenie ilości donora zewnętrznego (silanu) w układzie katalitycznym.

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule było zbadanie przebiegu jednoetapowej kopolimeryzacji propylenu z etylenem w obecności wybranego, aktywnego heterogenicznego katalizatora tytanowego na nośniku magnezowym ($MgCl_2$) z udziałem ftalanu dibutylowego w charakterze donora wewnętrznego (D_w). W pierwszej serii badań określono wpływ zawartości etylenu (stężenie etylenu w mieszaninie reakcyjnej od 0 do $0,018 \text{ mol/dm}^3$), ciśnienia i stosunku molowego składników katalizatora na aktywność układu katalitycznego oraz taktyczność i niektóre właściwości produktu. W drugiej serii badań przeanalizowano wpływ temperatury i czasu na wydajność oraz szybkość procesu kopolimeryzacji prowadzonego w warunkach określonych stężeń etylenu ($0,007$, $0,010$ i $0,014 \text{ mol/dm}^3$).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Argon, czysty (firmy Praxair, Polska);
- heksan (PKN Orlen SA) — frakcja heksanowa, czystość do polimeryzacji;
- związek glikoorganiczny ($AlEt_3$, firmy Schering), stosowany w postaci roztworu w heksanie;
- dicyklopentylodimetoksylan (DCPDMS) cz.d.a. firmy Dow Corning;
- katalizator — układ tytanowy na nośniku magnetycznym $MgCl_2$ /ftalan dibutylowy/ $TiCl_4$ (1,7 % mas. Ti) otrzymany zgodnie z [4] i aktywowany $AlEt_3$, zawierającym DCPDMS jako donor zewnętrzny.

Otrzymywanie kopolimeru

Kopolimeryzację propylenu z etylenem prowadzono w szklanym reaktorze pojemności 250 cm^3 (pojemność robocza 100 cm^3) z zamknięciem śrubowym, wyposażonym w kapilary ze stali kwasoodpornej doprowadzające argon i mieszaninę reakcyjną (propylen + etylen), przewód odpowietrzający (na którym zamontowano manometr), magnetyczne mieszadło teflonowe z regulowaną szybkością obrotową oraz miernik cyfrowy z termoparą Fe-Co. Do suchego, odtlenionego reaktora w temp. $25\text{ }^\circ\text{C}$ wprowadzano kolejno heksan, roztwór trietyloglinu, silan, katalizator tytanowy i mieszaninę reakcyjną propylen + etylen, a następnie całość ogrzewano w taki sposób, aby podczas kopolimeryzacji utrzymywać zadaną temperaturę i ciśnienie. Stężenie katalizatora we wszystkich doświadczeniach wynosiło $2,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$, a stosunki molowe składników układu katalitycznego wynosiły Ti:Al:Si = 1:200:10 lub 1:200:20. Po upływie określonego czasu trwania kopolimeryzacji przerywano dopływ monomerów, reaktor chłodzono i odgazowywano. Zawiesinę kopolimeru z reaktora sączono, przemywano heksanem i suszono w temp. $120\text{ }^\circ\text{C}$, w atmosferze azotu, do stałej masy (w g, określanej symbolem Y_P). Przesącz zawierający rozpuszczoną w heksanie polimerową frakcję ataktyczną poddawano destylacji z parą wodną. Pozostałość suszono w temp. $120\text{ }^\circ\text{C}$, również w atmosferze azotu, i ważono (Y_{P_a} , g). Udział utworzonego rozpuszczalnego w heksanie polimeru ataktycznego (P_a) odnoszono do sumy polimeru stałego i rozpuszczonego w heksanie [równanie (1)], a aktywność (wydajność) katalizatora (A) odnoszono jedynie do nierozpuszczalnego polimeru stałego (Y_P) [równanie (2)].

$$P_a(\%) = \frac{Y_{P_a}}{Y_P + Y_{P_a}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$A \text{ (kg/g Ti)} = \frac{Y_P}{g \text{ Ti}} \quad (2)$$

Określano też szybkość kopolimeryzacji (R_p) stosując wartość A w jednostce czasu.

Metodyka badań

— Zawartość merów etylenowych wbudowanych w kopolimer określano przy użyciu spektrometru FT-IR „Mattson 3000” z oprogramowaniem „Galaxy 3020”, firmy Unicam, analizując próbki w postaci błon, w zakresie długości fali $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Błony wykonywano w procesie prasowania w temp. $190\text{ }^\circ\text{C}$.

— Wskaźnik izotaktyczności (II) oznaczano na podstawie wyników ekstrakcji frakcji ataktycznej produktu wrzącym *n*-heptanem w aparacie Soxhleta, zgodnie z normą BN-77/6360-02.

— Średni ciężar cząsteczkowy oznaczano metodą GPC przy użyciu wysokotemperaturowego chromatografu żelowego firmy Millipore Waters typ 150 CV z kalibracją za pomocą wzorców polistyrenowych różniących się stosunkiem M_w/M_n .

— Temperaturę topnienia (T_m) oznaczano przy użyciu mikrokalorymetru różnicowego firmy Unipan, typ 605 M; za wynik przyjmowano temperaturę minimum endotermicznego piku topnienia.

— Właściwości wytrzymałościowe próbek polimerów określano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej „Instron” typu 4466 wg normy PN-81/C-89034, a mrozoodporność wg normy PN-79/C-04237.01.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pierwszej serii badań jednoetapowego procesu kopolimeryzacji propylenu z etylenem prowadzonej w ciągu 30 min pod wpływem katalizatora $MgCl_2/C_6H_9(COOC_4H_9)_2/TiCl_4$ i $AlEt_3$ jako kokatalizatora, w obecności donora zewnętrznego DCPDMS, przedstawia tabela 1. Tak więc, ze wzrostem zawartości etylenu w mieszaninie reakcyjnej następuje wyraźne zwiększenie wydajności EPR. Jej wartości są większe w warunkach wyższego ciśnienia ($0,6\text{ MPa}$) i pod wpływem układu katalitycznego o mniejszym udziale Si. Korzystny wpływ jaki wywiera dodatek etylenu, określany przez niektórych badaczy jako „efekt komonomeru”, może być wywołany aktywacją „drzemiających miejsc aktywnych”, bądź też, jak sugerowano wcześniej, stanowić wynik tworzenia się nowych centrów aktywnych [1, 5]. Z drugiej jednak strony, wzrost stężenia etylenu w mieszaninie monomerów powoduje tworzenie się większej ilości poli-propylenowej frakcji ataktycznej, przy czym wzrost ten jest wyraźniejszy w przypadku stosunku molowego Ti:Si = 1:10, czyli mniejszej zawartości silanu w układzie katalitycznym.

Jak wynika z tabeli 1, wzrost stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej prowadzi jednak do powstawania EPR o coraz mniejszym wskaźniku II oraz wpływa niekorzystnie na rozkład wymiarów ziaren polimeru, w wyniku czego spada jego gęstość nasypowa (d_n) i to niezależnie od stosowanego ciśnienia lub stosunku molowego składników układu katalitycznego.

T a b e l a 1. Wpływ warunków kopolimeryzacji i zawartości etylenu w mieszaninie monomerów na wydajność (A), taktyczność (II) i niektóre właściwości produktu

T a b l e 1. Effects of copolymerization conditions and ethylene content in monomers' mixture on the yield (A), tacticity (II) and some properties of the product

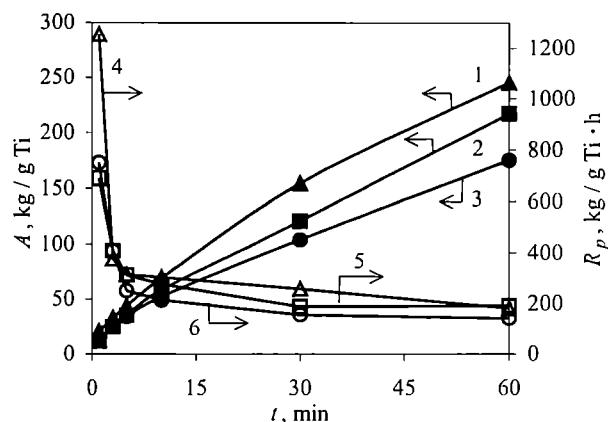
Zawar- tość etylenu mol/dm ³	Warunki procesu		A kg/g Ti	II % mas.	P _n % mas.	Gęstość nasy- powa (d _n) g/dm ³
	układ katali- tyczny Ti:Al:Si mole	ciśnie- nie MPa				
0,000	1:200:10	0,6	129,4	98,49	0,3	430
0,003			152,4	98,25	0,4	450
0,006			157,7	98,11	1,8	382
0,012			162,8	97,76	5,3	202
0,018			173,3	95,94	5,4	156
0,000	1:200:10	0,4	89,8	98,76	0,3	430
0,002			118,9	97,70	0,3	407
0,004			127,3	97,90	0,3	400
0,008			129,0	98,00	3,9	308
0,012			131,5	97,09	5,8	165
0,000	1:200:20	0,6	121,0	99,03	0,2	420
0,003			125,5	98,41	0,2	410
0,006			132,6	98,11	0,7	373
0,012			138,8	98,09	2,9	211
0,018			162,8	96,58	3,1	181
0,000	1:200:20	0,4	68,9	99,15	0,2	440
0,002			106,5	98,53	0,2	420
0,004			118,9	98,28	0,2	393
0,008			125,3	98,50	2,8	300
0,012			134,6	97,30	4,1	202

W wyniku pierwszej serii badań wytypowaliśmy następujące warunki kopolimeryzacji prowadzonych w drugiej serii: ciśnienie 0,6 MPa, stosunek Ti:Al:Si = 1:200:10. Ponieważ stwierdziliśmy, że temperatura >65 °C w naszych warunkach aparaturowych wpływa niekorzystnie na przebieg procesu, to kopolimeryzacje prowadziliśmy w temp. 50 lub 60 °C z odchyleniem ±2 °C.

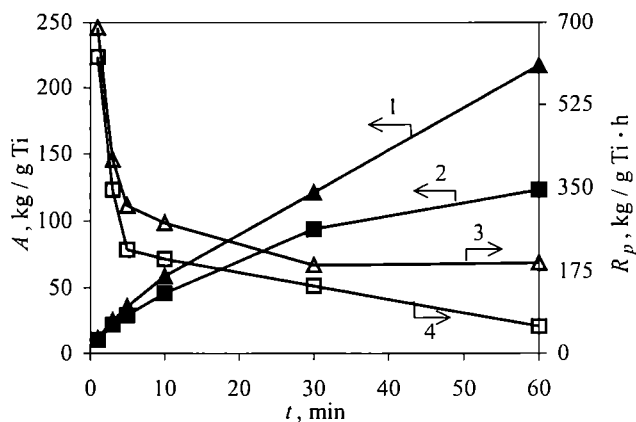
W doświadczeniach przeprowadzonych w ramach drugiej serii badań zaobserwowaliśmy charakterystyczny przebieg krzywych wydajności (A) w funkcji stężenia etylenu i czasu (rys. 1). Stwierdziliśmy, że wraz ze wzrostem zawartości etylenu i przedłużaniem czasu reakcji zwiększa się wartość A (krzywe 1—3).

Krzywe kinetyczne (4—6) wskazują na dużą początkową szybkość procesu kopolimeryzacji (R_p), której wartość jest tym większa, im większa jest zawartość etylenu w mieszaninie reakcyjnej. W ciągu trwania kopolimeryzacji (do 60 min) zmniejsza się wartość R_p i po 60 min, praktycznie biorąc, reakcja nie zachodzi, bez względu na zawartość etylenu w mieszaninie reakcyjnej.

Jak wynika z rys. 2, w temp. 60 °C (krzywe 1 i 3) aktywność układu katalitycznego mierzona wydajnością polimeru z 1 g Ti była zdecydowanie większa niż wydajność uzyskana w temp. 50 °C (krzywe 2 i 4). Cha-



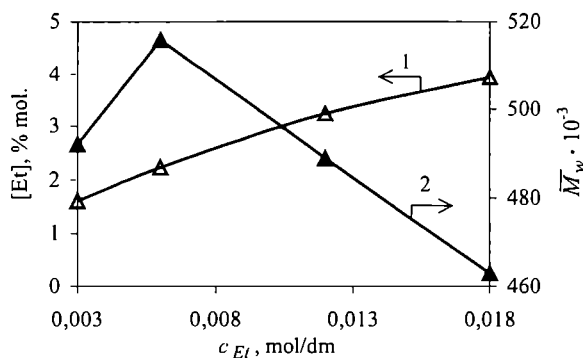
Rys. 1. Wpływ czasu (t) oraz zawartości etylenu w mieszaninie reakcyjnej na wydajność (A) i szybkość kopolimeryzacji (R_p) propylenu z etylenem; stężenie etylenu: 1 i 4 — 0,014 mol/dm³, 2 i 5 — 0,010 mol/dm³, 3 i 6 — 0,007 mol/dm³ (ciśnienie 0,6 MPa, Ti:Al:Si = 1:200:10, temperatura 60 °C)
Fig. 1. Effects of ethylene/propylene copolymerization time (t) and ethylene content in reaction mixture on copolymer yield (A) and copolymerization rate (R_p). Ethylene concentration: 1 and 4 — 0.014 mole/dm³, 2 and 5 — 0.010 mole/dm³, 3 and 6 — 0.007 mole/dm³ (pressure 0.6 MPa, Ti:Al:Si = 1:200:10, temperature 60 °C)



Rys. 2. Wpływ czasu (t) i temperatury na wydajność (A) i szybkość kopolimeryzacji (R_p) propylenu z etylenem (stężenie etylenu 0,01 mol/dm³, ciśnienie 0,6 MPa, Ti:Al:Si = 1:200:10); temperatura: 1 i 3 — 60 °C, 2 i 4 — 50 °C
Fig. 2. Effects of time (t) and temperature on EPR copolymer yield (A) and copolymerization rate (R_p). Ethylene concentration 0.01 mole/dm³, pressure 0.6 MPa, Ti:Al:Si = 1:200:10, temperature: 1 and 3 — 60 °C, 2 and 4 — 50 °C

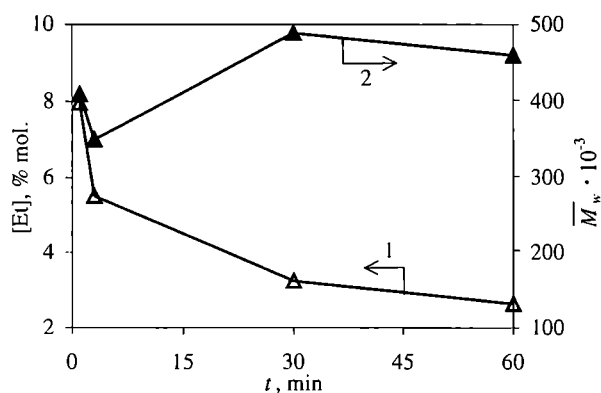
rakter krzywych kinetycznych (krzywe 3 i 4) nie zależy od temperatury (w badanym przedziale) — występuje duża początkowa szybkość reakcji, a następnie ostry spadek R_p, bardziej widoczny w niższej temperaturze.

Zgodnie z oczekiwaniami, wzrost zawartości etylenu (C_{Et}) w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do zwiększenia jego ilości w otrzymywanym kopolimerze (rys. 3, krzywa 1), natomiast wzrost ten tylko w niewielkim stopniu wpływa na zmniejszenie wartości średniego ciężaru



Rys. 3. Wpływ zawartości etylenu w mieszaninie monomerów (c_{Et}) na zawartość etylenu [Et] w EPR (krzywa 1) i na jego ciężar cząsteczkowy (\bar{M}_w) (krzywa 2) (warunki kopolimeryzacji jak na rys. 1)

Fig. 3. Effects of ethylene content in monomers' mixture (c_{Et}) on ethylene content in EPR [Et] (curve 1) and copolymer molecular weight (\bar{M}_w) (curve 2). Copolymerization conditions as in Fig. 1



Rys. 4. Zmiany zawartości etylenu [Et] w EPR (krzywa 1) i jego średniego ciężaru cząsteczkowego \bar{M}_w (krzywa 2) w funkcji czasu kopolimeryzacji (zawartość etylenu w mieszaninie reakcyjnej $0,012 \text{ mol/dm}^3$, pozostałe warunki jak na rys. 1)

Fig. 4. Changes of ethylene content in EPR [Et] (curve 1) and copolymer molecular weight (\bar{M}_w) (curve 2) as the functions of copolymerization time (ethylene content in monomers' mixture $0,012 \text{ mole/dm}^3$, other conditions as in Fig. 1)

cząsteczkowego (\bar{M}_w , krzywa 2). Na podstawie zmian zawartości etylenu w kopolimerze w toku procesu zaobserwowaliśmy, że najwięcej etylenu zawiera polimer, który powstał w pierwszej minucie, a wraz z upływem czasu zawartość etylenu maleje (rys. 4, krzywa 1), podczas gdy wartość \bar{M}_w nie ulega istotnej zmianie. Temperatura topnienia (T_m) próbki początkowej, w której zawartość etylenu wynosi $7,97 \text{ \% mol.}$ równa się $142,7 \text{ }^\circ\text{C}$, a próbka pobrana po 60 min ([Et] = $2,63 \text{ \% mol.}$) ma T_m $154 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne wybranych EPR zawiera tabela 2. W celach porównawczych zamieszczono również odpowiednie właściwości homopolimeru i kopolimerów otrzymanych w wyniku procesu dwuetapowego. Zatem wprowadzenie etylenu do łańcucha PP, bez względu na sposób kopolimeryzacji, powoduje wzrost naprężenia zrywającego oraz

Tabela 2. Porównanie fizycznych i mechanicznych właściwości EPR

Table 2. Comparison of the physical and mechanical properties of EPR copolymers

Zawartość etylenu w kopolimerze % mol.	Temperatura mięknięcia wg Vicata $^\circ\text{C}$	Granica plastyczności MPa	Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie względne %	Mrozoodporność ^{*)} $^\circ\text{C}$
Kopolimeryzacja jednoetapowa (czas 60 min)					
3,7	145	24,0	37,3	677	-10
2,1	150	28,1	37,2	659	-5
Kopolimeryzacja dwuetapowa (etap I czas = 5 min, etap II czas = 60 min)					
3,9	145	22,9	38,9	758	-25
2,1	153	26,8	39,4	662	-10
Homopolimer propylenu					
—	166	34,1	32,0	608	+5

^{*)} Minimalna temperatura, w której próbka nie pęka

wydłużenia względnego. Otrzymane wyniki sugerują, że kopolimer wytworzony w procesie dwuetapowym ma jednak korzystniejsze właściwości; w szczególności dotyczy to mrozoodporności.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wskazują, że pod wpływem katalizatora tytanowo-magnezowego można otrzymać ze zwiększoną wydajnością (w stosunku do homopolimeru) kopolimery propylen/etylen zawierające do ok. 4 \% mol. etylenu. Stwierdzono, że większa zawartość etylenu w mieszaninie reakcyjnej i większy udział donora zewnętrznego (silanu) w układzie katalitycznym ogranicza tworzenie się ataktycznej frakcji polipropylenu rozpuszczonej w środowisku reakcji. Wyższa temperatura i ciśnienie zwiększają aktywność katalizatora (wydajność EPR z grama Ti). Szczególnie korzystną cechą otrzymanych kopolimerów w porównaniu z homopolimerem jest ich zwiększona udarność w niskiej temperaturze (mrozoodporność).

LITERATURA

- Kravchenko R., Waymouth R. M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 1.
- Suhm J., Shneider M. J., Mulhaupt R.: „Copolymerization” w „Polypropylene AN A-Z Reference” (red. Karger-Kocsis J.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—Londyn 1999, str. 104.
- Majchrzak Z.: *Polimery* 2002, **47**, 808.
- Chein J. C., Vizzini J. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 273.
- Naga N., Ohbayashi Y.: *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1997, **18**, 837.

Otrzymano 18 XII 2003 r.