

ZDZISŁAWA MAJCHRZAK

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

Otrzymywanie kopolimerów propylen/etylen i ich charakterystyka

SYNTHESIS OF PROPYLENE/ETHYLENE COPOLYMERS AND THEIR CHARACTERISTICS

Summary — Propylene/ethylene copolymers (KEP) containing 1.3—5.1 mole % of ethylene were prepared with using supported titanium-magnesium catalyst, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, activated with dibutyl phthalate as internal donor, AlEt_3 as cocatalyst and dicyclopentylodimetoxy silane as external donor. The suspension copolymerization has been carried out in two steps. At first homopolymerization of propylene was conducted and then copolymerization of propylene with small amount of ethylene was carried out in the same reactor. The effects of propylene homopolymerization time (Table 1) and copolymerization time (Fig. 2) on the catalytic system activity were studied. KEP samples obtained have been characterized by determining the effect of ethylene mers content on melting temperature, isotacticity index (Fig. 3) as well as on the tensile strength and impact strength at low temperature (Table 2). The data obtained suggest that using of super active titanium catalyst let obtain copolymers containing up to about 5 mole % of ethylene with higher yield, in comparison with propylene homopolymer synthesized in the same conditions. Polypropylene modified this way shows improved mechanical properties, especially better impact strength at low temperature. The effect of KEP composition (in the range of 1.3—5.1 mole % of ethylene mers content) on the material properties changes, in comparison with PP, has been expressed quantitatively (Table 3).

Key words: polypropylene modification, copolymerization with ethylene, titanium-magnesium catalyst, functional properties, impact strength.

Polipropylen (PP) otrzymywany w procesie polimeryzacji propylenu pod wpływem wysoce aktywnych katalizatorów cechuje się wprawdzie m.in. znaczną sztywnością i twardością, ale ma małą udarność w niskiej temperaturze [1], a jego przezroczystość w niektórych zastosowaniach jest niedostateczna. Statystyczne kopolimery propylenu, np. z etylenem, są bardziej przezroczyste, charakteryzują się mniejszą krystalicznością i gęstością oraz niższą temperaturą topnienia; opracowano też specjalne kopolimery (tzw. „*impact copolymers*”), które cechują się przede wszystkim większą udarnością w niższej temperaturze i dlatego są używane w przemyśle motoryzacyjnym oraz wszędzie tam, gdzie wymagana jest zwiększona odporność w niskiej temperaturze [2].

Kopolimery propylenu o zwiększonej udarności w niskiej temperaturze otrzymuje się zazwyczaj w dwóch etapach. Mianowicie, na pierwszym etapie powstaje homopolimer propylenu, który następnie transportuje się do drugiego reaktora, gdzie w obrębie matrycy PP przebiega kopolimeryzacja, np. z etylenem. Właściwości tak otrzymanego materiału zależą m.in. od

udziału fazy kopolimeru etylen/propylen (KEP) i od jej struktury molekularnej [3].

Kopolimeryzacja propylenu z etylenem stanowi szczególny rodzaj modyfikacji właściwości PP. Statystyczne KEP zawierają zwykle 1—7% mas. etylenu występującego na ogół w postaci 75% pojedynczych i 25% wielokrotnych merów [4]. W praktyce, sposób rozłożenia merów etylenowych w łańcuchu KEP i związane z tym właściwości fizyczne oraz mechaniczne kopolimeru zależą od stosowanego katalizatora, warunków polimeryzacji i stężenia komonomeru.

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule była modyfikacja właściwości użytkowych PP w wyniku prowadzonej dwuetapowo kopolimeryzacji propylenu z etylenem w obecności wybranego, bardzo aktywnego heterogenicznego katalizatora tytanowego na nośniku magnezowym (MgCl_2) z udziałem ftalanu dibutyloвого w charakterze donora wewnętrznego (D_w). Określono wpływ niektórych warunków tego procesu na aktywność katalizatora oraz na właściwości fizyczne i użytkowe otrzymywanego KEP — przede wszystkim

na jego właściwości wytrzymałościowe i odporność cieplną. Zbadano też wpływ czasu (5 lub 15 minut) polimeryzacji propylenu (I etap) na przebieg kopolimeryzacji propylenu z etylenem (II etap), w zależności od zawartości etylenu w mieszaninie reakcyjnej w zakresie 0,006—0,032 mol/dm³.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Argon, czysty (firmy Praxair, Polska);
- heksan (PKN Orlen SA) — frakcja heksanowa, czystość do polimeryzacji, osuszana i przechowywana nad sitami molekularnymi 4 Å;
- propylen (PKN Orlen SA), czystość do polimeryzacji;
- związek glinoorganiczny (AlEt₃, firmy Schering), stosowany w postaci roztworu w heksanie;
- dicyklopentylodimetoksylan (DCPDMS) cz.d.a. firmy Dow Corning;
- katalizator — układ tytanowy na nośniku magnetycznym MgCl₂/ftalan dibutylowy (donor wewnętrzny)/TiCl₄ (1,7% mas. Ti) otrzymany zgodnie z [5] i aktywowany AlEt₃, zawierającym DCPDMS jako donor zewnętrzny.

Otrzymywanie kopolimeru

W wyniku wstępnych badań kopolimeryzacji etylenu z propylenem określono optymalne wartości temperatury i ciśnienia tego procesu, wynoszące, odpowiednio, 58—60°C oraz 0,6 MPa.

Homopolimeryzację propylenu i następnie kopolimeryzację z etylenem prowadzono w wahlwym reaktorze metalowym pojemności 500 ml, wyposażonym w płaszcz grzewczo-chłodzący, czynniki służące do pomiaru ciśnienia i temperatury oraz zawory doprowadzające monomery i katalizator. Do suchego i odtlenionego reaktora w temp. 25°C wprowadzano kolejno: heksan, roztwór trietyloglinu, silan, katalizator tytanowy i propylen, a następnie całość ogrzewano do temp. 68°C. Stężenie katalizatora tytanowego we wszystkich doświadczeniach było równe 3,14 · 10⁻⁵ mol/dm³, a stosunki molowe składników układu katalitycznego wynosiły Ti:Al:Si = 1:240:10. Wstępną homopolimeryzację propylenu prowadzono w określonym czasie — 5 min lub 15 min licząc od chwili osiągnięcia w reaktorze temp. 68°C i ciśnienia 0,6 MPa. Następnie, po zamknięciu dopływu propylenu, obniżano temperaturę do 60°C, usuwano nieprzereagowany propylen i rozpoczynano wprowadzanie mieszaniny propylen+etylen. Po upływie określonego czasu trwania kopolimeryzacji przerywano dopływ monomerów, reaktor chłodzono i odgazowywano. Zawieszinę polimeru z reaktora sączono na lejku Büchnera, przemywano heksanem i suszono w temp. 120°C do stałej masy (w g, określana symbolem Y_P).

Przesącz zawierający rozpuszczoną w heksanie polimerową frakcję ataktyczną poddawano destylacji z parą wodną. Pozostałość suszono w temp. 120°C i ważono (Y_P, g). Ilość utworzonego polimeru ataktycznego (P_a) rozpuszczonego w heksanie odnoszono do sumy wydajności polimeru stałego i rozpuszczonego w heksanie [równanie (1)], a aktywność katalizatora (A) odnoszono jedynie do polimeru stałego (Y_P) [równanie (2)]:

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

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

Metodyka badań polimeru

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

— 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.

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

— Właściwości wytrzymałościowe próbek polimerów określano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron typu 4466 wg normy PN-81/C-89034, a udurowienie w niskiej temperaturze wg normy PN-79/C-04237.01.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki dwuetapowego procesu kopolimeryzacji propylenu z etylenem pod wpływem katalizatora MgCl₂/C₆H₄(COOC₄H₉)₂/TiCl₄ i AlEt₃ jako kokatalizatora, w obecności donora zewnętrznego DCPDMS, przedstawia tabela 1. Tak więc, wraz ze wzrostem zawartości etylenu w wyjściowej mieszaninie monomerów początkowo następuje wyraźne zwiększenie wydajności KEP i to większe w przypadku krótszego czasu homopolimeryzacji propylenu. Dla porównania warto podać, że wydajność PP wobec tego katalizatora w procesie trwającej 60 min homopolimeryzacji propylenu wynosiła 171 kg polimeru (g Ti · h). Z drugiej jednak strony, wzrost stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej powoduje tworzenie się większej ilości frakcji ataktycznej, przy czym wzrost ten jest bardziej zauważalny w przypadku kopolimeryzacji poprzedzonej krótszym czasem wstępnej homopolimeryzacji propylenu. Należy jednak podkreślić, że ilość powstającego ataktycznego PP rozpuszczonego we frakcji heksanowej jest i tak bardzo mała (P_a = 0,20—1,70% mas; P_a homopolimeru wynosi 0,20% mas.).

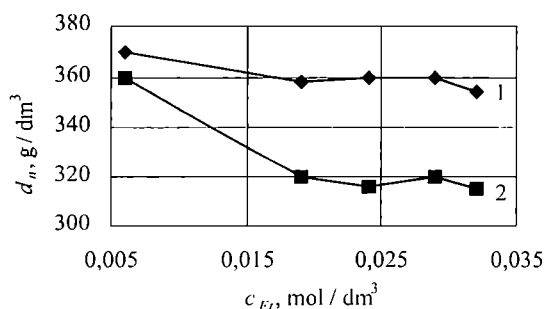
T a b e l a 1. Wpływ czasu wstępnej polimeryzacji propylenu i zawartości etylenu w mieszaninie monomerów na wydajność i skład KEP (czas kopolimeryzacji 60 min)

T a b l e 1. The effect of preliminary polymerization time of propylene and concentration of ethylene in monomers' mixture on the yield and composition of the copolymer KEP (copolymerization time 60 min)

Czas wstępnej homopolimeryzacji propylenu min	Zawartość etylenu mol/dm ³	Wydajność polimeru, A		Zawartość etylenu w kopolimerze % mol.	P _a % mas.
		kg/g Ti	g/dm ³		
15	0,006	188,6	199,2	1,32	0,20
	0,019	220,0	331,9	2,37	0,50
	0,024	217,3	327,8	2,97	0,90
	0,029	180,8	272,7	3,48	1,10
	0,032	160,1	241,5	3,85	1,60
5	0,006	200,8	302,9	1,55	0,50
	0,019	233,8	352,7	2,71	0,80
	0,024	195,0	294,2	3,90	1,15
	0,029	181,4	273,7	4,72	1,40
	0,032	167,6	252,8	5,10	1,17

Zatem przedstawione wyniki wskazują jednoznacznie na aktywujące katalizator oddziaływania niewielkiej zawartości etylenu (0,006—0,029 mol/dm³) w mieszaninie monomerów. Ten korzystny wpływ może być efektem powstawania większej liczby centrów aktywnych, co sugerowano wcześniej w publikacji [6].

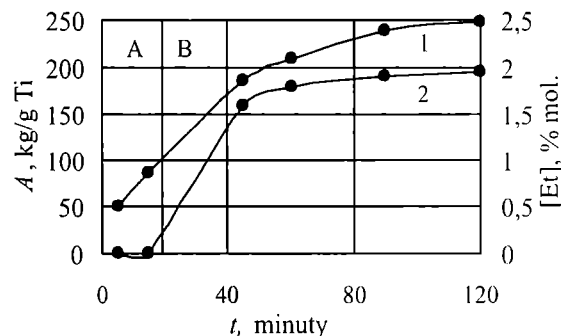
Zgodnie z oczekiwaniami, wzrost stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do wzrostu jego zawartości w otrzymywanym kopolimerze. Zawartość ta jest większa, gdy wstępna homopolimeryzacja propylenu trwa 5 minut. Zwiększanie stężenia etylenu wpływa jednak niekorzystnie na rozkład wymiarów ziaren polimeru, w wyniku czego następuje spadek jego gęstości nasypowej (rys. 1), zwłaszcza wyraźny w przypadku krótszego czasu homopolimeryzacji propylenu (krzywa



Rys. 1. Wpływ zawartości etylenu w mieszaninie monomerów (c_{Et}) i czasu homopolimeryzacji propylenu (t) na gęstość nasypową KEP (d_n); krzywa 1 — t = 15 min, krzywa 2 — t = 5 min (czas kopolimeryzacji 60 min)

Fig. 1. The effects of ethylene content in monomers' mixture (c_{Et}) and time of propylene homopolymerization (t) on bulk density of KEP (d_n); curve 1 — t = 15 min, curve 2 — t = 5 min, copolymerization time 60 min)

2). Warto też zauważyć, że gęstość nasypowa wszystkich badanych kopolimerów była mniejsza od gęstości nasypowej homopolimeru wynoszącej 390 g/dm³.



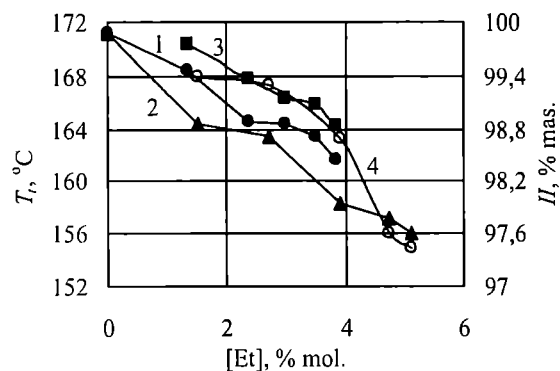
Rys. 2. Wpływ czasu kopolimeryzacji na wydajność KEP (A, krzywa 1) i na zawartość w nim etylenu ([Et], krzywa 2): obszar A — homopolimeryzacja propylenu, obszar B — kopolimeryzacja propylenu z etylenem; stężenie etylenu — 0,017 mol/dm³, czas wstępnej homopolimeryzacji propylenu — 15 min

Fig. 2. The effect of copolymerization time on KEP yield (A) (curve 1) and on ethylene content ([Et]) in KEP (curve 2). Area A — homopolymerization of propylene, Area B — copolymerization of propylene with ethylene; concentration of ethylene — 0.017 mole/dm³, time of propylene preliminary homopolymerization — 15 min

W oddzielnej serii doświadczeń zbadano wpływ czasu kopolimeryzacji na wydajność KEP i zawartość w nim etylenu (rys. 2). Zależność A od czasu ma do ok. 50 minut charakter liniowy (krzywa 1). Oznacza to, iż zarówno wstępna homopolimeryzacja, jak i kopolimeryzacja zachodzą tu ze stałą szybkością. Po tym czasie szybkość reakcji systematycznie zmniejsza się i po upływie 120 min reakcja, praktycznie biorąc, nie zachodzi, prawdopodobnie ze względu na ograniczenia dyfuzyjne spowodowane zbyt dużym stężeniem polimeru w mieszaninie reakcyjnej, co hamuje dopływ monomeru do centrów aktywnych.

Właściwym celem omawianej w niniejszym artykule kopolimeryzacji propylenu z etylenem była modyfikacja właściwości PP. Dlatego też właściwości otrzymywanych KEP porównywano z odpowiednimi właściwościami homopolimeru propylenu powstającego pod wpływem tego samego układu katalitycznego.

Temperatura topnienia homopolimeru (T_i) wynosi 171,2°C, a jego wskaźnik izotaktyczności (II) jest równy 99,8% mas., natomiast kopolimery charakteryzują się niższą temperaturą topnienia i mniejszą wartością II. Rysunek 3 przedstawia wpływ zawartości etylenu w KEP na T_i oraz II. Tak więc wzrost zawartości etylenu w kopolimerze wpływa na obniżenie temperatury topnienia (krzywe 1 i 2), a wartości II KEP zawierających do ok. 3,5% mol. etylenu są jedynie nieznacznie mniejsze od II samego PP.



Rys. 3. Wpływ zawartości etylenu w kopolimerze ([Et]) i czasu homopolimeryzacji propylenu (t) na temperaturę topnienia (T_m , krzywe 1 i 2) oraz wskaźnik izotaktyczności (II , krzywe 3 i 4): krzywe 1, 3 — $t = 15$ min, krzywe 2, 4 — $t = 5$ min; czas kopolimeryzacji 60 min

Fig. 3. Fig. 3. The effect of ethylene content ([Et]) in KEP and time of propylene homopolymerization (t) on melting point (T_m , curves 1 and 2) and isotacticity index (II , curves 3 and 4); curves 1, 3 — $t = 15$ min, curves 2, 4 — $t = 5$ min, copolymerization time 60 min)

Podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne omawianych KEP zawiera tabela 2. Dla porównania zamieszczono tam również odpowiednie właściwości homopolimeru propylenu. Zatem wprowadzenie niewiel-

wykonana z KEP zawierającego 3—4% mol. etylenu wytrzymuje uderzenie w temp. -20°C , podczas gdy kształtka wykonana z niemodyfikowanego PP pęka już w temp. niższej od $+5^{\circ}\text{C}$.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań wskazują, że pod wpływem zastosowanego, wysoce aktywnego katalizatora tytanowo-magnezowego można otrzymać ze zwiększoną wydajnością (w porównaniu z homopolimeryzacją propylenu) kopolimery propylen/etylen zawierające do ok. 4,7% mol. etylenu. Już niewielka zawartość etylenu w mieszaninie reakcyjnej (do $0,029$ mola/ dm^3) poprawia właściwości PP, zwłaszcza odporność na niską temperaturę, w połączeniu z bardzo ograniczoną zmianą wskaźnika izotaktyczności; oznacza to korzystne rozszerzenie możliwości praktycznego zastosowania tak zmodyfikowanego polipropylenu.

Aby ocenić w sposób ilościowy wpływ zawartości merów etylenowych w PP na użytkowe właściwości KEP, przedstawione tu wyniki badania odporności na niską temperaturę, temperatury mięknięcia wg Vicata, naprężenia zrywające oraz wskaźnika izotaktyczności, odniesiono do odpowiednich właściwości niemodyfikowanego PP i zmiany te wyrażono w procentach. Z tabeli 3 wynika, jak istotny wpływ na poprawienie mrozo-

T a b e l a 2. Wpływ zawartości etylenu na fizyczne właściwości KEP (czas kopolimeryzacji 60 min)

T a b l e 2. The effect of ethylene content on the physical properties of a polymer (copolymerization time 60 min)

Czas wstępnej homopolimeryzacji min	Zawartość etylenu w kopolimerze % mol.	Temperatura mięknięcia wg Vicata, $^{\circ}\text{C}$	Granica plastyczności MPa	Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie względne %	Minimalna temperatura, w której próbka nie pęka (mrozoodporność), $^{\circ}\text{C}$
15	1,32	165	28,5	32,0	620	0
	2,37	155	29,4	33,0	623	-15
	2,97	150	27,3	40,7	748	-10
	3,48	148	26,2	42,1	727	-20
	3,85	146	26,5	41,0	720	-20
5	1,55	163	30,0	32,1	700	0
	2,71	153	28,5	40,2	712	-15
	3,90	145	22,9	38,9	758	-25
	4,72	143	25,7	42,3	734	-20
	5,10	142	24,6	42,6	752	-30
Właściwości homopolimeru propylenu						
—	—	166	34,1	32,0	608	+5

kich ilości etylenu do łańcucha PP powoduje (niezależnie od czasu homopolimeryzacji propylenu) wzrost naprężenia zrywającego oraz wydłużenia względnego. Właściwości te polepszają się wraz ze zwiększaniem zawartości etylenu. Szczególnie korzystną cechą otrzymanych kopolimerów jest wynikający z badania udarności wzrost ich odporności na niską temperaturę: kształtka

odporności (T_k) ma już niewielka zawartość etylenu w polipropylenie. Na przykład, obecność ok. 3,5% mol. merów etylenowych obniża wartość T_k o 25°C . Jednocześnie obniża się także temperatura mięknięcia wg Vicata o 18°C oraz zmniejsza się wskaźnik izotaktyczności (o 0,7%), ale wydatnie polepsza się (o ok. 32%) naprężenie zrywające.

T a b e l a 3. Wpływ zawartości etylenu na procentowe zmiany właściwości KEP¹⁾ (w porównaniu z niemodyfikowanym PP) (w przypadku T_k i $T_v - \Delta T$)

T a b l e 3. The effect of ethylene content on the percentage changes of KEP properties (in comparison with unmodified PP) (in case T_k and $T_v - \Delta T$)

Zawartość etylenu w KEP, % mol.	$ \Delta T_k , ^\circ\text{C}$	$ \Delta T_v , ^\circ\text{C}$	% σ_r	% II
1,32	5	1	0,0	0,05
1,55	5	3	0,3	0,4
2,37	20	11	3,1	0,4
2,71	20	13	25,6	0,5
2,97	15	16	27,2	0,7
3,48	25	18	31,6	0,7
3,85	25	20	28,1	1,0
3,90	30	21	21,5	1,1
4,72	25	23	32,2	2,2
5,10	35	24	33,1	2,4

¹⁾ T_k — mrozoodporność, T_v — temperatura mięknięcia wg Vicata, σ_r — naprężenie zrywające.

Doświadczalnie określono warunki modyfikacji poli-propylenu etylenem metodą dwustopniowej polimeryzacji. Stosowana na pierwszym etapie kilkunastostopniowa (do 15 minut) homopolimeryzacja propylenu

i następna kopolimeryzacja mieszaniny propylenu z niewielką zawartością etylenu ($\leq 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) prowadzi mianowicie do produktu o polepszonych właściwościach, w szczególności o zwiększonej udarności w niskiej temperaturze.

LITERATURA

1. Klyamkina A. N., Aladyshev A. M., Nedorezova P. M., Tsvetkova V. I., Dubnikova I. L.: *Polimery* 2001, 46, 402.
2. 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.
3. Praca zbiorowa: „Polypropylene Handbook” (red. Moore E. P., Jr.), Carl Hanser Verlag, Monachium—Wiedeń—Nowy Jork 1996, str. 89.
4. „Polypropylene-The Definitive User’s Guide”, Plastics Desing Library 1998, str. 19.
5. Chien J. C., Vizzini J. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, 28, 273.
6. Ushakova T. M., Gultseva N. M.: *Polimery* 1994, 39, 593.

Otrzymano 24 IX 2001 r.

