

Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule  
Darmstadt, Petersenstraße 20, 6100 Darmstadt

RADIKALISCHE COPOLYMERISATION VON ETHYLEN MIT SALZEN DER  
METHACRYLSÄURE UNTER HOCHDRUCK

Udo Kredel und Gerhard Luft

Herrn Prof. Dr. D. Braun zum 60. Geburtstag gewidmet

SUMMARY

In order to prepare ionomers, the radical copolymerisation of ethylene with salts of methacrylic acid was investigated. The polymerisation tests were performed in a continuously operated stirred autoclave at 1800 bar, 190 to 240°C and a residence time of 60 sec. The concentration of methacrylate in the feed was varied between 0,3 and 3,4 wt%. For comparison ethylene homopolymers were prepared.

From the polymerisation tests the conversion was determined. The resulting copolymers were analysed for their composition to calculate the reactivity ratios. Furthermore density, crystallinity and melt flow index were measured.

EINLEITUNG

Lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) wird durch katalytische Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen unter niedrigen Drücken seit etwas mehr als zehn Jahren hergestellt. Es hat sich aufgrund guter mechanischer Eigenschaften innerhalb sehr kurzer Zeit einen Anteil von über 15% des bisher weitgehend vom low density-Polyethylen (LDPE) beherrschten Folienmarktes erschlossen. Verarbeitungstechnische Probleme durch die hohe Schmelzviskosität des LLDPE und der für LDPE-Hersteller enger werdende Markt machten es interessant, unter Beibehaltung des Hochdruck-Verfahrens, nach Wegen zur Verbesserung der LDPE-Eigenschaften, z.B. durch geeignete Comonomere, zu suchen.

Es ist schon seit Anfang der sechziger Jahre<sup>1</sup> bekannt, daß durch Einführung schon geringer Mengen ionischer Verbindungen in das Polymere die mechanischen Eigenschaften von LDPE durch die Ausbildung struktureller Besonderheiten<sup>2</sup> stark beeinflusst werden. Diese Ionomeren werden in zweistufigen Prozessen durch Copolymerisation von Ethylen mit Methacryl- bzw. Acrylsäure und einer sich anschließenden Neutralisation der Säuregruppen hergestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die direkte radikalische Copolymerisation von Ethylen mit Methacrylsäuresalzen zu Ionomeren in einem Rührautoklaven untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend den in technischen LDPE-Autoklavenverfahren realisierten Drücken und Temperaturen gewählt.

#### EXPERIMENTELLES

Die Versuche zur radikalischen Copolymerisation von Ethylen mit Natrium- (NaMA) und Kaliummethacrylat (KMA) sowie Magnesium- ( $\text{Mg}(\text{MA})_2$ ) und Zinkdimethacrylat ( $\text{Zn}(\text{MA}_2)$ ) wurden in einer mit einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven ausgestatteten Hochdruckpolymerisationsapparatur durchgeführt. Das Ethylen wurde zusammen mit dem Initiator in den Reaktor dosiert. Die Zugabe der in Methanol gelösten Salze in den Autoklaven erfolgte getrennt vom Ethylen. Es wurden keine Molmassenregler eingesetzt. Zur Abtrennung des Polymeren wurde die Reaktionsmischung in einem Abscheider auf Atmosphärendruck entspannt. Die Versuchsanlage, erweitert durch eine Salzdosierung, und die Versuchsdurchführung sind in<sup>3</sup> bereits beschrieben.

Bei allen Versuchen betrug der Druck 1800 bar und die mittlere Verweilzeit 60 s. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 190 und 240°C. Als Initiator wurde tert-Butyl-per-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) in einer Konzentration von 60 mol ppm eingesetzt. Die Methacrylsäuresalze wurden in methanolischer Lösung (0,1 g/ml) in Konzentrationen von 0,3 - 0,7 Gew.% zugegeben. Mit Zinkdimethacrylat wurden zusätzliche Versuche bei höheren Zulaufkonzentrationen von bis 3,4 Gew.% durchgeführt.

Die Copolymeren wurden durch Messung der Dichte und des Schmelzindex charakterisiert. Die Polymerzusammensetzung wurde infrarotspektroskopisch an Polymerfolien von 30 - 50 µm Dicke aus der Carboxylat-Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Ferner wurde die Kristallinität durch DSC-Messungen ermittelt.

Polymerproben, die einer Extraktion mit Isopropanol unterzogen bzw. durch Auflösen in Isododekan und anschließendem Ausfällen in Aceton

behandelt wurden, zeigten keine signifikante Änderung der Intensität der Carboxylat-Bande. Damit wurde sichergestellt, daß das Salz einpolymerisiert war und nicht im Polymeren verteilt vorlag.

## ERGEBNISSE

### Umsatz

Der bei den Polymerisationsversuchen erzielte Umsatz wurde aus der gebildeten Polymermenge, der eingesetzten Menge der Ausgangsstoffe sowie der Reaktionsdauer bestimmt. Er ist in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Salzkonzentration im Feed für die Copolymerisation von Ethylen mit Zinkdimethacrylat in einem Temperaturbereich von 200 - 240°C dargestellt. Bei allen Temperaturen nimmt der Umsatz mit der Salzkonzentration im Zulauf zu. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verringert dagegen den Umsatz.

Die Copolymerisationen mit den anderen Salzen liefern sehr ähnliche Diagramme; die Lage der Kurven unterscheidet sich nur wenig, d.h. der Einfluß des Metallions auf die Reaktivität der Methacrylate ist nur gering.

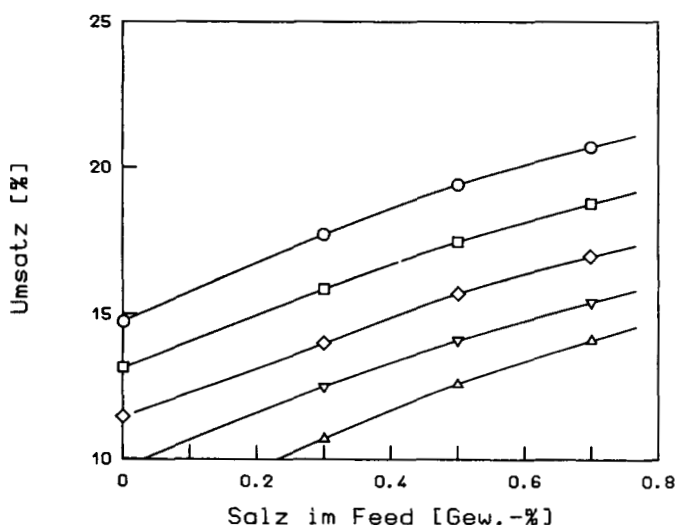


Abb. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Salzzulaufkonzentration bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. o: 200°C, □: 210°C, ◇: 220°C, ▽: 230°C, Δ: 240°C; Comonomer: Zinkdimethacrylat.

### Dichte

Die Dichte ist in Abb. 2 als Funktion der Reaktionstemperatur bei

verschiedenen Feedkonzentrationen des Salzes für die Versuche mit Magnesiumdimethacrylat wiedergegeben. Bei allen Salzen nimmt die Dichte mit steigendem Salzgehalt im Feed zu. Durch die Reaktionstemperatur wird die Dichte insgesamt nur wenig beeinflusst.

### Schmelzindex

Der Schmelzindex (MFI) wurde bei 190°C und einem Prüfgewicht von 21,6 kp gemessen. Die Werte liegen bei allen Copolymeren zwischen 0,1 und 2g/10 min. Der Schmelzindex nimmt mit steigender Salzkonzentration im Polymeren und mit steigender Reaktionstemperatur leicht zu. Ein Einfluß des Metallions ist nicht zu erkennen.

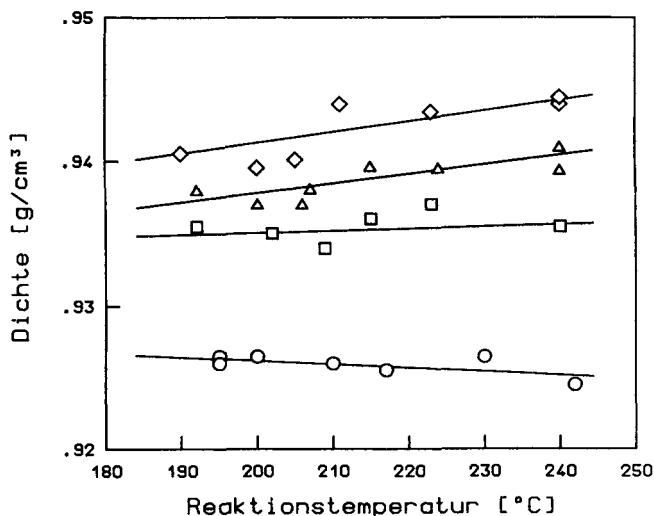


Abb. 2. Dichte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Zulauf.  $\square$ : 0,3 Gew.%,  $\Delta$ : 0,5 Gew.%,  $\diamond$ : 0,7 Gew.%; o: Homopolymerisation; Comonomer: Magnesiumdimethacrylat.

Einen interessanten Verlauf zeigt die Messung des Schmelzindex bei steigender Prüftemperatur und konstantem Prüfgewicht. In Abb. 3 sind entsprechende Meßergebnisse für ein Copolymer mit 1,5 Gew.% Kaliummethacrylat und ein Homopolymer dargestellt. Während die Anfangswerte bei 190°C etwa gleich sind, nimmt der Schmelzindex des Copolymeren mit steigender Prüftemperatur stärker zu. Bei ca. 233°C hat die Kurve des Comonomeren einen Knick und steigt dann wesentlich stärker an. Ein identischer Kurvenverlauf ergab sich, wenn die gleiche Probe nochmals vermessen wurde.

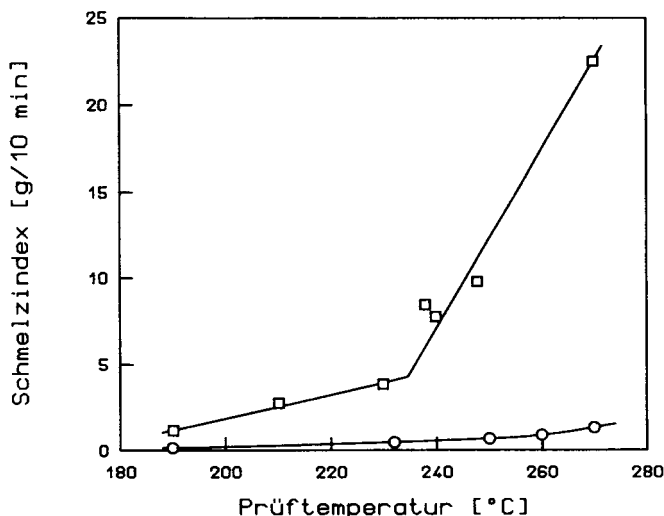


Abb. 3. Abhängigkeit des Schmelzindexes von der Prüftemperatur.

□: Copolymer mit 1,5 Gew.% Kaliummethacrylat; o: Homopolymer; Prüfungsgewicht: 21,6 kp.

#### Polymerzusammensetzung

Die infrarotspektroskopisch bestimmten Gehalte der Polymeren an Kaliummethacrylat sind in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Salzkonzentrationen im Zulauf dargestellt. Man erkennt eine Zunahme des Comonomergehalts im Polymeren mit steigender Temperatur und zunehmender Feedkonzentration. Ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf ergab sich auch bei den anderen eingesetzten Methacrylsäuresalzen. Dabei weisen die zweiwertigen Salze eine etwas höhere Konzentration im Polymeren auf, als die einwertigen.

#### Kristallinität

Für die Kristallinitätsmessungen wurden die Polymerproben für ca. 48 h etwas unter der Schmelztemperatur der Kristallite bei 95°C gehalten, um eine einheitliche "thermische Vorgeschichte"<sup>4</sup> zu gewährleisten. Die DSC-Kurven wurden mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen. In Abb. 5 ist die Kristallinität für Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Zinkdimethacrylat, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen erhalten wurden, wiedergegeben.

Man erkennt eine deutliche Abnahme der Kristallinität mit steigender Salzkonzentration. Die Kristallitschmelztemperatur lag bei allen Proben zwischen 109 und 113°C.

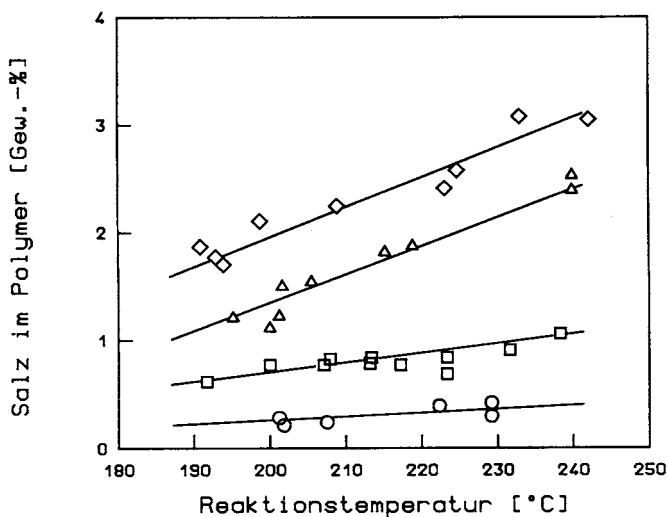


Abb. 4. Salzkonzentration im Polymer in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Feedkonzentration. o: 0,1 Gew.%, □: 0,3 Gew.%, Δ: 0,5 Gew.% und ◇: 0,7 Gew.%; Comonomer: Kaliummethacrylat.

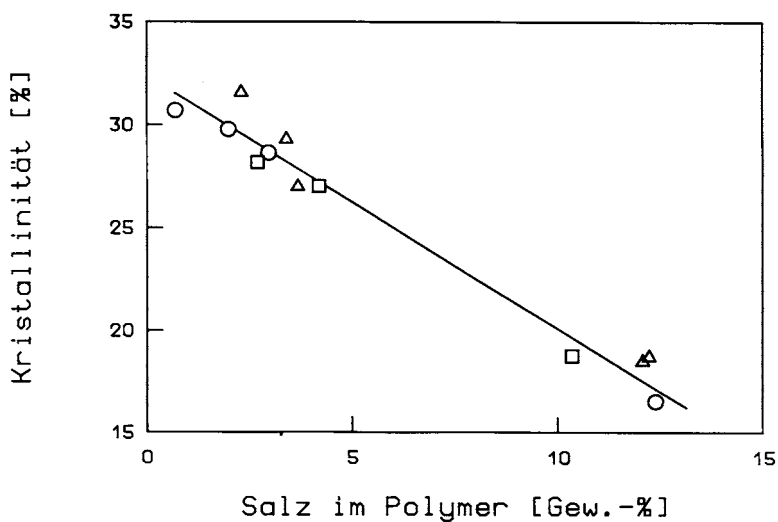


Abb. 5. Abhängigkeit der Kristallinität von der Salzkonzentration im Polymeren. Reaktionstemperaturen Δ: 200°C, □: 220°C, o: 240°C; Comonomer: Zinkdimethacrylat.

### Copolymerisationsparameter

Die Polymerisationsversuche wurden in einem kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) durchgeführt, der sich durch konstante Bedingungen von Druck, Temperatur und Konzentration auszeichnet. Ausgehend von einer allgemeinen Massenbilanz erhält man unter Berücksichtigung der stationären Betriebsbedingungen des CSTR die sogenannte Rührkesselgleichung:

$$\tau \cdot R_i = c_{i,0} - c_i \text{ oder } R_i = (\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i) / V_R \quad (1)$$

mit  $\tau$ : Verweilzeit;  $R_i$ : Reaktionsgeschwindigkeit;  $c_{i,0}$ : Feedkonzentration der Komponente  $i$ ;  $c_i$ : Auslaßkonzentration;  $\dot{n}_i$ : Molenströme;  $V_R$ : Reaktorvolumen.

Nimmt man an, daß der Monomerverbrauch fast ausschließlich durch die Wachstumsreaktionen erfolgt, erhält man unter Einführung der Molenbrüche an Ethylen (Index A) und Salz (Index B) für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Monomeren einen der LEWIS-MAYO-Gleichung<sup>5</sup> analogen Ausdruck:

$$Y_A = \left[ \frac{1 + r_A \cdot x_A / (1 - x_A)}{1 + r_B \cdot (1 - x_A) / x_A} \right]^{-1} \quad (2)$$

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Polymeren und des Reaktorinhaltes her. Damit wurden die Reaktivitätsverhältnisse  $r_A$  und  $r_B$  bestimmt. Als Beispiel sind in Abb. 6 Copolymerisationsdiagramme für das System Ethylen/Zinkdimethacrylat gezeigt.

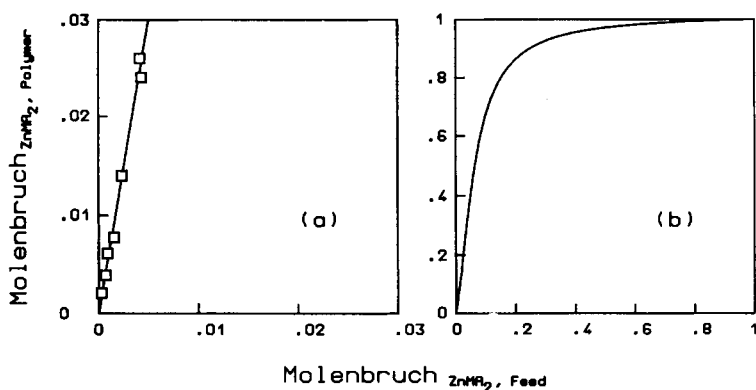


Abb. 6. Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethylen mit Zinkdimethacrylat. Reaktionstemperatur: 240°C.

Die beste Anpassung an die experimentellen Werte ergab sich mit  $r_A = 0,19$  und  $r_B \approx 40$ . Wegen der geringen Comonomerkonzentration gibt  $r_B$  nur die Größenordnung wieder.

## DISKUSSION

Wie die durchgeführten Versuche zeigen, können durch direkte radikalische Copolymerisation von Ethylen mit Methacrylsäuresalzen in einem einstufigen Verfahren unter den Reaktionsbedingungen der industriellen LDPE-Synthese Ionomere hergestellt werden. Dabei läßt sich feststellen, daß eine Variation des Kations fast keinen Effekt auf die Eigenschaften der erhaltenen Polymeren ausübt.

Aufgrund der gegenüber dem Ethylen höheren Reaktivität der Methacrylate nimmt der Umsatz mit steigendem Salzgehalt im Feed zu. Das Comonomere wird, wie die Bestimmung der Polymerzusammensetzung gezeigt hat, weitestgehend in das Polymer eingebaut, und zwar um so leichter, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Die aus Copolymeren hergestellten Folien sind bei geringen Salzgehalten ähnlich den in der Literatur beschriebenen Ionomerfolien hochtransparent<sup>1</sup>. Höhere Salzkonzentrationen führen allerdings zu spröden Folien.

Die Dichte der Proben nimmt bei nur geringer Temperaturabhängigkeit mit steigender Salzkonzentration im Feed zu, was hauptsächlich auf die im Vergleich zum Ethylen größere Molmasse des eingebauten Comonomeren zurückzuführen ist.

DSC-Messungen ergaben einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Salzkonzentration im Polymeren und der Kristallinität bei völlig gleich vorbehandelten Proben. Die Kristallinität nahm von ca. 40 % beim LDPE-Homopolymeren auf etwa 17 % für die Copolymeren mit 12 Gew.% Salzanteil ab. Die Kristallitschmelztemperatur wird vom Salzgehalt nicht beeinflusst.

Die Abhängigkeit des Schmelzindex von der Salzkonzentration und der Reaktionstemperatur ist nicht sehr groß, jedoch zeigen die Proben eine Änderung der Temperaturabhängigkeit des MFI. Da diese Änderung, wie Wiederholungsmessungen mit bereits eingesetztem Polymeren zeigten, reversibel sind, ist der Effekt nicht durch thermischen Abbau der Polymerkette zu erklären, sondern ist auf die strukturelle Besonderheiten der Ionomeren mit der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den ionischen Gruppen zurückzuführen.



- <sup>1</sup> R. W. Rees, D. J. Vaughan, Polym. Prepr.,  
Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 6 (1965) 287
- <sup>2</sup> W. J. Macknight, T. R. Earnest jr.,  
J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 16 (1981) 41
- <sup>3</sup> G. Luft, H. Seidl,  
J. Macromol. Sci., Chem. A15 (1981) 1
- <sup>4</sup> K.-H. Illers, Eur. Polym. J. 10 (1974) 911
- <sup>5</sup> F. R. Mayo, F. M. Lewis,  
J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1594