

부텐-1과 헥센-1 코모노머를 이용한 프로필렌의 공중합에 관한 연구

양 현 수 · 이 성 찬

충남대학교 대학원 공업화학과
(1995년 12월 15일 접수, 1996년 6월 7일 채택)

A Study on Copolymerization of Propylene over Butene-1 and Hexene-1 Comonomer

Hyun S. Yang and Seng C. Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea
(Received December 15, 1995, Accepted June 7, 1996)

요 약 : 코모노머와 코모노머의 조성을 변화시켜 프로필렌/부텐-1 및 프로필렌/헥센-1의 공중합을 실시하여 반응성비, 용융점 및 폴리머 형상등을 관찰하였다. 공중합에 사용한 촉매는 담체로서 실리카(촉매 I)와 마그네슘(촉매 II)을 사용한 고탄성촉매이다. 코모노머의 조성이 증가함에 따라 폴리머의 용융점이 낮아지며, 또한 코모노머의 조성이 프로필렌/부텐-1 공중합의 경우에는 40% 이상, 프로필렌/헥센-1 공중합의 경우에는 80% 이상이면 폴리머의 형상이 무정형화 되어진다. 반응성비는 Fineman-Ross법과 Kelen-Tüdös법으로 구하였다.

Abstract: The reactivity ratios, melting temperature and polymer morphology in propylene/butene-1 and propylene/hexene-1 copolymerization reactions were studied by examining comonomer compositions of resulting polymers. The catalysts used here are different in their supports which are silica(catalyst I) and magnesium(catalyst II). As the content of comonomer(butene-1 and hexene-1) increased in the copolymer, the melting temperature of the copolymer decreased. The morphology of polymer was amorphous in the range of comonomer(butene-1) composition over 40% in the propylene/butene-1 copolymerization and comonomer(hexene-1) composition over 80% in the propylene/hexene-1 copolymerization. The reactivity ratios were obtained by the Fineman-Ross and Kelen-Tüdös methods.

1. 서 론

1950년대 중반 ICI의 고압라디칼 법에 의한 다양한 종류의 저밀도 폴리에틸렌 및 실리카나 알루미늄 등의 금속산화물에 산화크롬을 담지시킨 필립스 촉매를 사용하여 중압에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 중합 등이 있었으며, 1953년 K. Ziegler에 의하여 최초로 titanium chloride와 triethyl aluminum(TEA)을 사용하여, 상온 상압에서 폴리에틸렌이 중합 되었으며,

1954년 G. Natta는 K. Ziegler와 같은 형태의 전이 금속화합물과 유기금속화합물 촉매를 이용하여 프로필렌 중합을 통해 고결정성 폴리프로필렌을 합성하는데 성공하였다[1, 2]. 이후 1957년에 최초로 이태리의 몬테디슨사가 Ziegler-Natta 촉매를 사용하는 중합법을 공정화 시켰으며, 입체규칙성 촉매가 발명되어 올레핀 중합에 성공한 이래 많은 종류의 폴리올렌핀이 제조되었으며, 많은 연구를 통하여 고탄성 및 고입체 규칙성을 갖는 촉매가 개발되었다[3, 4].

폴리올레핀의 대표적인 것으로는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 들 수 있으며, 이들은 경도, 기계적강도, 내열성, 내마모성, 내수성, 내약품성, 전기절연성 등이 우수하며, 가공성형이 우수하고 가격이 저렴하여 일용잡화에서 전기전자 자동차 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 최근에 폴리올레핀의 제조공장의 신증설로 인하여 급격한 공급과잉을 초래하였으며, 향후 몇년간은 계속될 전망이다.

따라서 공급과잉으로 인한 경쟁력을 확보하기 위하여 새로운 중합방법 및 촉매 기술의 개발에 의한 기능개선을 시도하고 있으며, 블렌딩 및 복합화 등을 통하여 폴리올레핀의 개질이 되고 있다. 일반적으로 폴리에틸렌의 개질방법으로는 장쇄의 올레핀 코모노머에 의한 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 개발의 경우 극성 코모노머에 의한 기능성 부여 및 성형가공에 의한 개질이 실행되고 있으며, 폴리프로필렌의 경우는 중합에 의한 개질, 블렌드에 의한 개질 및 복합화에 의한 개질 등이 행해지고 있다[5].

본 연구에서는 중합체의 형상성을 조절하기 위하여 실리카를 담지체로 사용하여 제조한 촉매와 마그네슘을 담지체로 사용하여 제조한 상용 프로필렌 촉매로 프로필렌과 1-부텐 및 프로필렌과 1-헥센의 공중합을 실시하여, 반응 매체에서의 각각의 모노머 농도와 공중합체에서의 각각의 모노머 함량으로부터 반응성비(reactivity ratio)를 Fineman-Ross법[6]과 Kelen-Tüdös 법[7]으로 구하고, 공중합체에서의 코모노머의 함량에 따른 물성변화 및 공중합체의 형상에 관하여 관찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료

중합에 필요한 프로필렌과 부텐-1, 질소가스등은 산소와 물을 제거하기 위하여, 분자체 3A 트랩과 산소트랩(Fischer Ridox)을 통과시켜 사용하였으며, 촉매제조 및 중합반응에 필요한 헥센-1, 톨루엔, 헵탄 및 헥산 등의 용매는 질소 분위기하에서 나트륨 금속을 넣고 24시간 이상 가열환류하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

촉매 담체인 실리카(SiO_2 , Davison 952)는 고온 소성 단계를 거쳐 사용하였으며, TiCl_4 (Aldrich, 99%), Dibutyl magnesium(Aldrich, 1M solution in he-

ptanes), 2, 2, 2-Trichloroethanol(Aldrich, 99+%), Di-n-butylphthalate(TCI, 99%) 등의 시약은 정제 과정없이 그대로 사용하였다. 또한, 중합에 필요한 조촉매인 Tri-isobutylaluminum(Aldrich, 1.0M solution in toluene) 역시 시약급 그대로를 사용하였다.

2.2 촉매제조

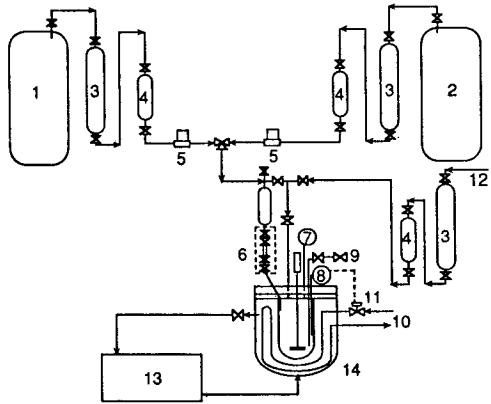
촉매제조시 사용한 실리카는 소성한 후 사용하였으며, 초자기구는 120°C 건조기에서 4시간 이상 건조시킨 후 질소로 불어내어 사용하였고, 모든 실험은 schlenk technique과 glove box를 이용하였다.

촉매 I은 EP 0187034[8]에 의거 제조하였다. 즉, dropping funnel과 stirrer, 질소 공급이 가능한 삼구 플라스크에서 소성한 실리카 5g을 넣고 헵탄 20ml를 가한 다음 90°C 에서 30분간 가열한 후 상온으로 식혀서 dibutylmagnesium(1M solution in heptane) 용액을 20ml 가한 후 90°C 까지 온도를 서서히 승온하여 2시간 동안 교반한다. 반응 후 여과하여 용매를 제거하고 얻어진 침전물을 50ml의 헥산으로 1회, 50ml의 헵탄으로 4회 세척한다. 침전물에 헵탄 20ml를 가하며, 여기에 dropping funnel을 사용하여 헵탄 10ml 및 trichloroethanol 6.2ml를 섞은 용액을 0°C 에서 30분 동안 적가하고 1시간 교반한 후 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 80°C 까지 서서히 온도를 올린 후 1시간 반응시킨다. 다시금 여과하여 용매를 제거하고 50ml의 헵탄으로 2회, 50ml의 톨루엔으로 3회 세척한다. 얻어진 침전물에 20ml의 톨루엔을 가한 다음 50°C 에서 di-n-butylphthalate를 0.6ml 가하여 2시간 반응시키며, TiCl_4 30ml를 가하고 분당 2°C 의 속도로 90°C 까지 승온하여 2시간 동안 반응시킨다. 얻어진 침전물을 90°C 에서 50ml의 톨루엔으로 15분 동안 2회 반복하여 세척한다. 다시 톨루엔 20ml를 가하여 슬러리로 하고 90°C 로 유지하면서 TiCl_4 30ml를 적가한 후 2시간 반응시키고 여과한다. 이와 같이하여 얻어진 촉매를 50ml의 헥산으로 8회에 걸쳐 충분히 세척한 후 상온에서 1시간 동안 진공건조하여 촉매 I을 제조하여 질소 분위기에서 보관하였다.

또한 촉매 II는 H사에서 제조 판매하는 상용 폴리프로필렌 촉매로써, 마그네슘을 담체로 사용한 고풍성 촉매이다

2.3 촉매분석

제조한 촉매에 담지된 금속성분의 양을 측정하기



- | | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 1. Propylene monomer | 2. Butene-1 comonomer |
| 3. Molecular Sieve Column | 4. Oxygen scavenger Column |
| 5. Mass Flow Controller | 6. Catalyst Injection Port |
| 7. Pressure Gauge | 8. Temperature indicator controller |
| 9. Sample Port | 10. Cooling/Return Water |
| 11. Solenoid V/V | 12. Nitrogen |
| 13. Circulator | 14. Reactor |

Fig. 1. Schematic diagram of polymerization unit.

위해 X-ray fluorescence spectroscope(XRF, Rigaku 3270E)를 사용하였다. 제조한 촉매를 flux($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)와 일정 비율로 섞은 후 고온에서 용융하여 용액으로 만들어 이를 분석하였다. 촉매의 비표면적 및 기공부피는 BET 질소흡착장치(Autosorb-1, Quantachrome)를 사용하였으며, 실리카 담체와 촉매입자의 크기 측정은 droplet과 particle size analyzer(PSA, Malvern series 2600)를 사용하였다.

제조 촉매에 함유된 magnesium, silicon, titanium 등의 성분은 flux인 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와 일정비율로 섞어서 고온으로 녹여 시편을 만든 후 XRF로 분석하였다.

2.4 중합실험

2.4.1 중합장치

제조한 촉매의 반응실험에 사용한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다.

반응기는 1ℓ jacket type으로, jacket 내부로는 circulator의 열매체유가 순환되며, 냉각 코일이 장착되어 있고, solenoid valve 작동에 의하여 반응온도를 조절토록 하였다.

반응물인 프로필렌은 질량유량조절계에 의하여, 정량하여 반응기로 도입되며, 부텐-1 및 헥센-1 등의 코모노머는 질량유량조절계 및 실린지로 주입량을 조

절하였다.

프로필렌과 질소에 포함되어 있는 불순물인 수분과 산소 제거를 위하여 분자체 column과 Ridox 산소억제제가 충전된 column을 통과시킨 후 사용하였다.

2.4.2 중합방법

본 실험에서는 슬러리 중합방법으로, 용매로는 n-헥산을 사용하여 실험을 수행하였다. 먼저 반응기에 질소를 흘려보낸 후, 미리 정제하여 저장된 프로필렌으로 반응기내의 질소를 완전히 대치 한다. 촉매는 glove box내에서 정량하여, 반응기 상부에 장착한다음 조촉매를 용매의 일부와 함께, 반응기로 주입하여 교반시킨 다음 일정량의 코모노머를 용매에 용해시킨 후 프로필렌을 포화시킨 다음 남은 일부 용매로 촉매를 주입하여 반응을 시작한다. 원료의 주입량은 질량유량계로 측정하고 용매내에 용해된 모노머 및 코모노머의 조성비는 가스분석기로써 측정하였다.

반응온도는 circulator의 열매체유와 냉각 코일로서 조절하였으며, 중합은 30psi, 40℃에서 15분간 수행하였다. 촉매 잔사를 제거하기위하여 염산과 메탄올의 혼합용액을 주입하여 반응을 종결시킨 후 산화방지제인 BHT를 첨가하여 교반한 후 미반응 물질을 제거시키고 반응기로부터 용매와 공중합체를 분리 회수하여 건조시켰다.

2.5 공중합체의 분석

2.5.1 공중합체 조성 분석

생성된 중합체는 상온에서 10시간 이상 건조하여 ^{13}C -NMR(BRUKER ARX-300)을 사용하여, C_6D_6 /o-dichlorobenzene(1:9 vol. ratio) 용매로 중합체를 용해시킨 후, 130℃ 조건에서 측정하였다.

2.5.2 공중합체 열적특성

공중합체의 용융점과 용해열을 측정하기 위하여 DSC를 사용하여, 승온속도를 10℃/min으로 하여 200℃까지 승온하여 열이력을 제거하고 냉각하여, 다시금 10℃/min의 속도로 승온하여 측정하였다.

2.5.3 공중합체의 형상

모노머와 코모노머의 함량을 달리하고 각각의 촉매를 사용하여 중합시킨 코폴리머의 형상을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(CAM-250, Cambridge)을 사용하였다. 시료의 처리는 10^{-3} torr 진공하에서 Au

Table 1. Analysis Data of Support and Prepared Catalysts

Properties Sample	BET 측정			XRF 분석		
	비표면적 (m ² /g)	기공부피 (cc/g)	기공반지름 (Å)	Ti(wt%)	Mg(wt%)	Si(wt%)
Silica	356	3.08	173	—	—	—
Catalyst I	297	1.69	114	3.16	3.55	26.47
Catalyst II	290	0.37	25.69	2.47	19.56	—

Table 2. Copolymerization of Propylene and Butene-1 with Catalyst I

Conc. of monomer in heptane [Mp], mol/ℓ [Mb], mol/ℓ		B in copolymer mol%	G	F	G/(F+a)	F/(F+a)
0.1594	0.0300	4.72	5.0501	1.3985	304321	0.9509
0.0901	0.0410	10.00	1.9534	0.5366	3.2050	0.8804
0.0357	0.0654	21.20	0.3990	0.0802	2.6068	0.5237
0.0213	0.0805	33.52	.01312	0.0353	1.2124	0.3263
0.0225	0.1642	49.85	0.0008	0.0187	0.0090	0.2040
0.0207	0.3821	56.29	-0.0156	0.0038	-0.2033	0.0493

Copolymerization condition : Catalyst=200mg, Al/Ti=100, Heptane=500ml

Total pressure=30psi, Temperature=30°C, Polymerization time=15min

스퍼터링(sputtering) 방법으로 처리한 후 고진공을 유지하면서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조촉매의 특성

담체로 사용된 실리카의 비표면적 및 기공부피는 356m²/g-silica, 3.08cc/g-silica이며, 이를 사용하여 제조한 촉매의 XRF와 BET 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

비표면적 및 기공부피를 비교할 때 사용한 담체에 비하여 그 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 실리카에 Mg 및 Ti성분이 함유된 촉매층이 생성되었음을 나타내는 것이다.

따라서 실리카의 전처리 조건을 조절한다면 촉매층의 Mg성분의 함량을 조절할 수 있으며, Mg성분과 Ti성분의 함량이 적절히 조절될 경우 올레핀 중합에 알맞은 활성점을 가진 촉매의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

폴리프로필렌의 중합촉매의 경우 Mg/Ti의 변화량에 따라 isotactic index에 커다란 영향을 미치며, Mg성분이 증가할 경우 활성이 증가됨이 보고된 바 있다[9].

3.2 프로필렌과 부텐-1 및 프로필렌과 헥센-1 공중합체의 특성

3.2.1 공중합체 조성분석

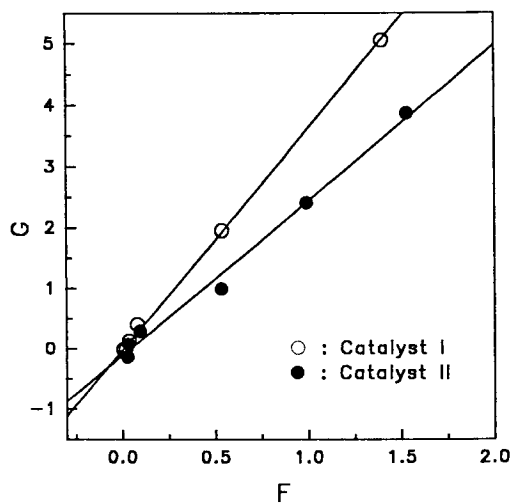
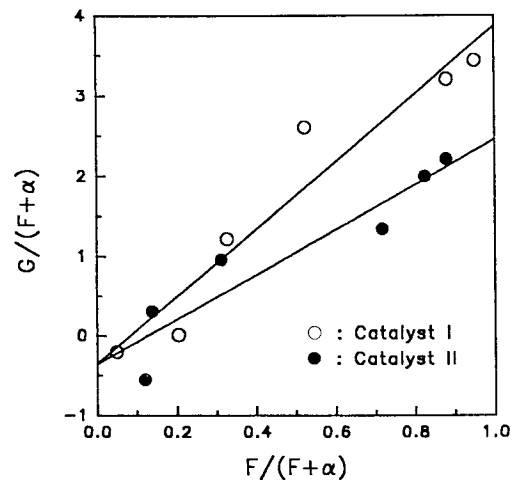
공중합체로부터의 코모노머 함량에 따른 ¹³C-NMR 특성피크를 보면 부텐-1의 특성피크[10]는 11ppm 부근에서 나타나며, 헥센-1의 특성피크[11]는 14ppm 부근에서 메틸기 피크가 나타나는데, 코모노머 함량의 계산은 20~22ppm에서 나타나는 프로필렌의 특성 피크를 기준으로 계산하였다[12]. 동일한 촉매를 사용하여 중합반응을 하여도 코모노머의 종류에 따라 공중합체에 함유되는 코모노머의 농도에는 한계가 있다는 일반적인 이론과 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며, 부텐-1 코모노머 경우에는 최고 68.1wt%와 헥센-1 코모노머를 사용한 경우에는 최고 13.1wt%까지 포함된 것으로 나타났다. Table 2와 3은 각각의 촉매를 사용하여 프로필렌과 부텐-1 공중합체의 분석결과를 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 동일한 반응조건에서 중합하여, 각각의 촉매에 따른 영향을 고찰하였다. 모노머의 반응성비를 확인하기 위하여, Fig. 2는 촉매 I 및 촉매 II를 사용하여 프로필렌과 부텐-1 공중합의 Fineman-Ross법에 의한 그래프이며, Fig. 3은 촉매 I 및 촉매 II를 사용하여 프로필렌과 부텐-1 공중합의 Kelen-Tüdös법에 의한 그래프를 나타내었다.

Table 3. Copolymerization of Propylene and Butene-1 with Catalyst II

Conc. of monomer in heptane		B in copolymer	G	F	G/(F+ α)	F/(F+ α)
[Mp], mol/ℓ	[Mb], mol/ℓ	mol%				
0.0964	0.0228	7.90	3.8654	1.5334	2.2175	0.8797
0.1791	0.0648	11.50	2.4047	0.9926	1.9999	0.8255
0.1345	0.0972	21.80	0.9980	0.5338	1.3422	0.7179
0.0896	0.1838	28.60	0.2922	0.0952	0.9582	0.3121
0.0651	0.2896	40.00	0.0749	0.0337	0.3078	0.1384
0.0643	0.5545	68.10	-0.1316	0.0287	-0.5518	0.1204

Copolymerization condition : Catalyst=80mg, Al/Ti=100, Heptane=500ml

Total pressure=30psi, Temperature=30°C, Polymerization time=15min

**Fig. 2.** Fineman-Ross plot of propylene/hexene-1 copolymerization with catalyst I and catalyst II.**Fig. 3.** Kelen-Tüdös plot of propylene/hexene-1 copolymerization with catalyst I and catalyst II.**Table 4.** Copolymerization of Propylene and Hexene-1 with Catalyst I

Conc. of monomer in heptane		H in copolymer	G	F	G/(F+ α)	F/(F+ α)
[Mp], mol/ℓ	[Mb], mol/ℓ	mol%				
0.1176	0.2057	3.15	0.5530	0.0106	39.8348	0.7655
0.1123	0.3331	4.77	0.3202	0.0057	35.7861	0.6362
0.1097	0.4599	7.07	0.2204	0.0043	29.0573	0.5707
0.1108	0.5885	10.80	0.1655	0.0043	21.9246	0.5686
0.1088	0.8875	11.54	0.1065	0.0020	20.4332	0.3756
0.0968	1.1875	13.12	0.0692	0.0010	16.2484	0.2356

Copolymerization condition : Catalyst=200mg, Al/Ti=100, Heptane=500ml

Total pressure=30psi, Temperature=30°C, Polymerization time=15min

Table 5. Copolymerization of Propylene and Hexene-1 with Catalyst II

Conc. of monomer in heptane		H in copolymer	G	F	G/(F+α)	F/(F+α)
[Mp], mol/l	[Mb], mol/l	mol%				
0.1335	0.2668	3.36	0.4830	0.0087	40.9352	0.7378
0.1299	0.3898	4.28	0.3183	0.0050	39.5013	0.6162
0.1228	0.4125	5.32	0.2810	0.0050	34.8028	0.6168
0.1198	0.5018	6.38	0.2225	0.0039	31.8830	0.5567
0.1022	0.9007	10.68	0.0999	0.0015	21.5630	0.3323
0.1019	1.0825	10.80	0.0827	0.0011	19.8581	0.2575

Copolymerization condition : Catalyst=80mg, Al/Ti=100, Heptane=500ml

Total pressure=30psi, Temperature=30°C, Polymerization time=15min

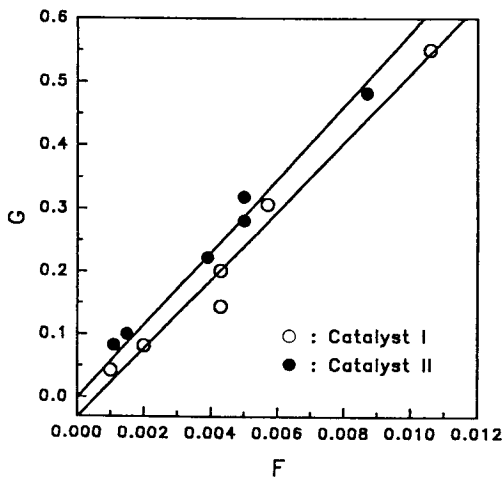


Fig. 4. Fineman-Ross plot of propylene/hexene-1 copolymerization with catalyst I and catalyst II.

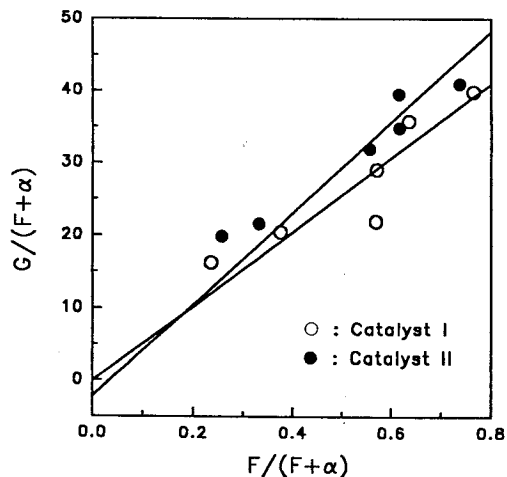


Fig. 5. Kelen-Tüdös plot of propylene/hexene-1 copolymerization with catalyst I and catalyst II.

또한 코모노머를 달리하여 프로필렌과 헥센-1의 공중합 실험을 통하여 얻은 공중합체의 분석결과를 Table 4와 5에 나타내었으며, 같은 방법으로 Fineman-Ross법 및 Kelen-Tüdös법을 이용하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

3.2.2 공중합체 반응성 비

반응물내에서의 두 모노머의 양을 알면 공중합체의 조성을 예측할 수 있기 때문에 반응성비를 구하는 방법이 연구되어 왔다[6, 7]. 본 연구에서 사용한 방법은 Fineman-Ross법 및 Kelen-Tüdös법으로 다음과 같다.

$$G = \frac{([m_p] - 1) \left(\frac{[M_p]}{[M_B]} \right)}{[M_p]/[M_B]}$$

$$F = ([M_p]/[M_B])^2 ([m_p]/[m_B])$$

여기에서,

$$\frac{[M_p]}{[M_B]} = \frac{\text{헵탄용매내에서의 프로필렌 농도}}{\text{헵탄용매내에서의 부텐-1 농도}}$$

$$\frac{[m_p]}{[m_B]} = \frac{\text{공중합체내에서의 프로필렌의 농도}}{\text{공중합체내에서의 부텐-1의 농도}}$$

Fineman-Ross식

$$G = -r_B + r_p F$$

Kelen-Tüdös식

$$\frac{G}{(F+\alpha)} = \left(\frac{-r_B}{\alpha} \right) + \left(r_p + \frac{r_B}{\alpha} \right) \left(\frac{F}{F+\alpha} \right)$$

여기에서, $\alpha = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2}$ 이다.

Table 6. Monomer Reactivity Ratios of Propylene/Butene-1 and Propylene/Hexene-1 Copolymerizations with Catalyst I and Catalyst II

Catalyst Type	r_P		r_B	
	Fineman-Ross	Kelen-Tüdös	Fineman-Ross	Kelen-Tüdös
Catalyst I	3.64	3.86	0.026	0.025
Catalyst II	2.54	2.73	0.112	0.075

Catalyst Type	r_P		r_H	
	Fineman-Ross	Kelen-Tüdös	Fineman-Ross	Kelen-Tüdös
Catalyst I	51.56	51.17	0.0007	0.0004
Catalyst II	57.81	60.86	0.0010	0.0069

Table 7. Properties of Propylene-Butene-1 Copolymer and Propylene-Hexene-1 Copolymer with Catalyst I

Feed ratio [B]/([P]+[B])	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH (joule/g)	Feed ratio [H]/([P]+[H])	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH (joule/g)
0.16	153.7	10.04	0.64	150.8	20.47
0.31	148.9	7.75	0.75	146.2	10.77
0.65	131.9	2.14	0.81	152.5	8.87
0.79	128.9	0.42	0.84	152.0	9.46
0.88	113.9	0.17	0.89	151.8	4.48
0.95	108.5	0.10	0.92	150.7	4.04

Fig. 2, 3 및 Fig. 4, 5로부터 반응성비 r_P 와 r_B 및 r_P 와 r_H 를 구하여 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 나타난 바와같이 반응조건을 동일하게 유지한 상태에서 중합반응을 수행하여도 사용한 촉매에 따라 각각 다른 반응성 비가 나타나고 있는데, 이는 촉매에 함유되어 있는 Ti 양이 다르기 때문에 Ti/Al 몰비를 일정하게 유지함에도 불구하고 활성점이 다르게 생성되는 촉매의 특성으로 생각되어진다. 본 실험으로부터 얻은 결과를 보면 프로필렌과 부텐-1의 공중합에서는 실리카 담체로 제조한 촉매 I 보다 촉매 II를 사용할 경우에 있어서 부텐-1의 반응성비(r_B)가 상대적으로 더 높게 나타났다. 이는 상용 프로필렌 촉매가 활성 측면에서 본 실험에서 제조한 촉매보다 우수하여 반응 초기에는 프로필렌 모노머의 소비가 촉진되어 프로필렌의 농도가 상대적으로 부텐-1 농도 보다 낮아지므로써 부텐-1이 공중합에 많이 참여하기에 충분한 반응시간이 제공되었기 때문으로 생각되어진다.

다소 차이가 있으나 촉매 I 과 촉매 II를 사용한 경우의 반응성비는 거의 일치하고 있다. 또한 프로필렌과 헥센-1의 공중합에서도 반응성비를 구하는 두 가지의 방법이 비교적 일치함을 볼 수 있다. 따라서

본 연구의 결과에서도 부텐-1과 헥센-1 코모노머를 이용하여 프로필렌 모노머와의 공중합에서는 헥센-1 보다는 부텐-1의 반응성비가 수십배 크다는 것을 알 수 있다.

3.3 코모노머 조성에 따른 열적특성

공중합체의 용융 거동을 관찰하기 위하여 DSC 분석을 하였으며, Table 7에 용융점 및 용해열을 나타내었다. Table 7에서 보는 바와 같이 프로필렌-부텐-1의 공중합체의 경우에는 주입되는 원료의 부텐-1 코모노머의 몰 비가 0.16에서 0.95로 증가함에 따라 용융점은 153.7 $^{\circ}C$ 에서 108.5 $^{\circ}C$ 로 감소하고 있음을 알 수 있고, 용융점의 감소정도가 큼을 알 수 있었다. 또한 프로필렌-헥센-1 공중합체의 경우에는 헥센-1 코모노머의 몰비가 0.64에서 0.92로 증가함에 따라 용융점변화는 부텐-1 코모노머를 사용한 경우 보다는 작게 나타났다. 본 실험에서 얻은 결과로 보면 공중합에 사용한 코모노머의 함량이 증가함에 따라 용융점이 작아지는 것을 확인하였으며[13, 14], 중합체 내에 코모노머 함량이 증가됨에 따라 공중합체의 물리적 성질이 변화되어 밀도 등이 낮아지고 용해되기 쉬운 상태의 폴리머가 되므로 용해열 또한 낮아지는



Fig. 6. SEM micrographs of propylene/butene-1 copolymer with catalyst I.

결과를 얻었다.

3.4 코모노머 함량에 따른 공중합체의 형상

Fig. 6, 7, 8, 9는 폴리머의 형상을 관찰하기 위한 SEM 사진으로 프로필렌-부텐-1 공중합체 및 프로필렌-헥센-1 공중합체 모두 코모노머의 함량이 증가함에 따라 촉매의 형상에서 상이한 모습을 보이게 된다. 일반적으로 호모폴리머는 촉매의 형상을 복제 [15]하여 최종의 중합체 또한 촉매와 같은 모양을 나타내나, 본 실험에서 얻은 코폴리머의 형상은 코모노머의 농도가 낮은 경우에는 촉매의 형상과 유사하

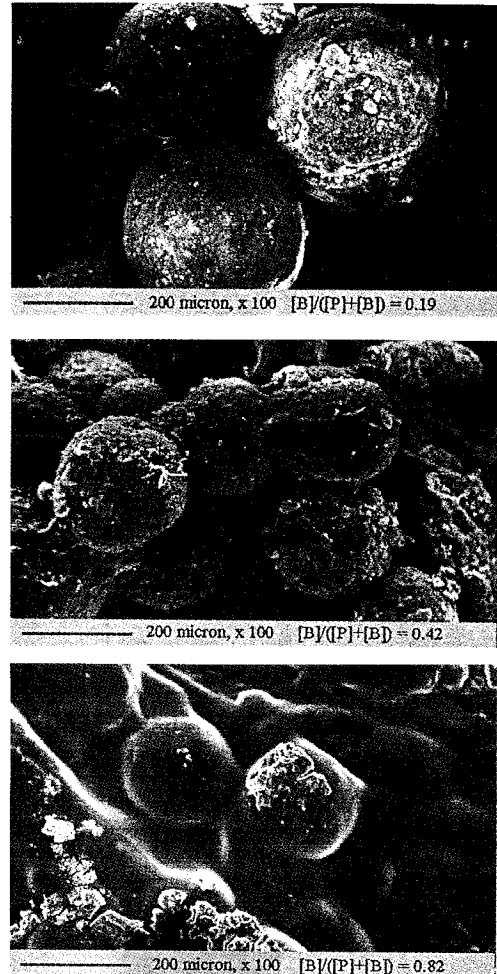


Fig. 7. SEM micrographs of propylene/butene-1 copolymer with catalyst II.

나 점차적으로 코모노머의 농도가 80% 이상 증가함에 따라 촉매의 형상에서 벗어나 균열되거나, 형태가 없는 무정형이 되는 등의 상이한 모양이 나타나는데, 공중합체내에는 코모노머의 함량이 프로필렌-부텐-1의 공중합에서는 대략 40% 이상 함유될 경우이며, 프로필렌-헥센-1의 공중합 경우에는 약 10% 이상 함유되면 공중합체 형상에 영향이 있는 것을 알 수 있었다. 이는 모노머의 반응성이 다르고 또한 불규칙적으로 결합되는 관계로 규칙성이 작아 중합시 용매에 용해된 상태를 거쳐 반응중결 후 건조하므로 폴리머의 형상이 촉매의 형상을 잃는 것으로 생각된다.

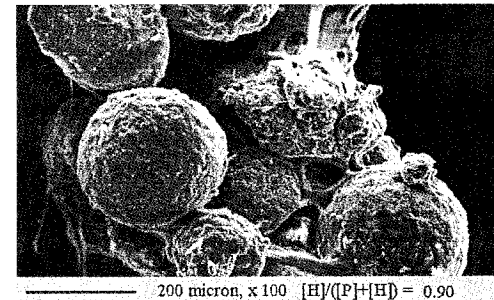
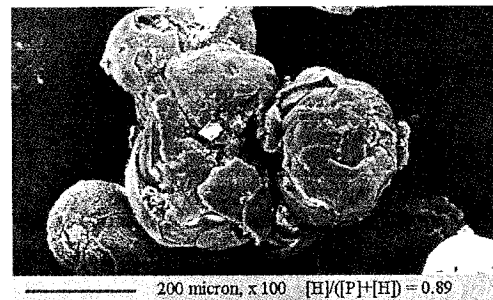
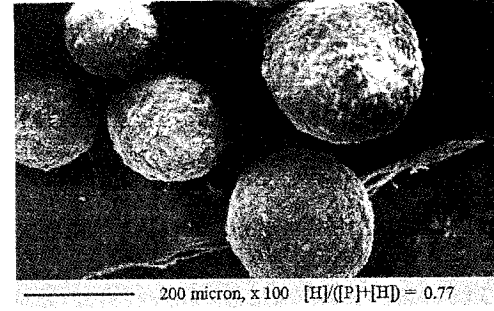
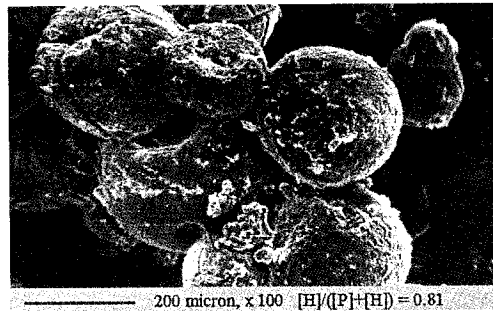
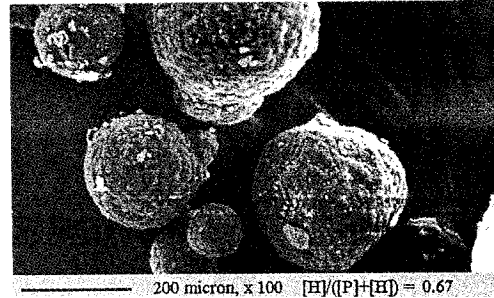


Fig. 8. SEM micrographs of propylene/hexene-1 copolymer with catalyst I.

Fig. 9. SEM micrographs of propylene/hexene-1 copolymer with catalyst II.

4. 결 론

부텐-1과 헥센-1 코모노머를 이용하여 프로필렌 공중합 특성 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 프로필렌-헥센-1 공중합 및 프로필렌-부텐-1 공중합에서 코모노머의 반응성비를 보면 r_H 가 r_B 보다 월등히 크게 나타났다.
2. 본 연구에서 제조한 촉매 I 및 촉매 II 등의 각각의 촉매를 동종의 모노머와 코모노머 반응계에서 사용함에 있어서도 반응성비가 다르게 나타난다. 프

로필렌/부텐-1 공중합에서는 코모노머 반응성비(r_B)는 크기는 촉매 I을 사용한 경우 보다 촉매 II를 사용한 경우에 크게 나타났으며, 프로필렌/헥센-1 공중합에서의 코모노머 반응성비(r_H)는 비슷한 결과를 얻었다.

3. 프로필렌-헥센-1 공중합체에서의 모노머와 코모노머의 농도에 따라 용융점의 변화는 작은 반면 프로필렌/부텐-1 공중합체에서의 용융점 변화는 크게 나타났다.

4. 공중합체의 형상성은 코모노머 함량비($\{[B]/([P]+[B]), [H]/([P]+[H])\}$)가 80% 이상 증가

함에 따라 elastomer의 성질이 있으므로 rubber 성분에 의해 성장 폴리머 엉김 현상이 나타난다.

참고문헌

1. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952)
2. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955)
3. U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, and R. Mazzochi, Belg. Pat 785332 (1972)
4. Eur. Pat. 86288 (1983)
5. S. Kitagawa and I. Okada, *Polymer Bulletin*, **10**, 109 (1983)
6. M. Fineman. and S. D. Ross., *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950)
7. T. Kelen. and F. Tudos., *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A9**, 1 (1975)
8. Eur. Pat. E. P. 0187034 (1985)
9. Eur. Pat. E. P. 0566074 A2 (1992)
10. P. Lcatelli, M. Carmela Sacchi, I. Tritto, and G. Zannoni., *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **9**, 575-580 (1989)
11. A. Piloz, Q. T. Pham, J. Y. Decroix, and J. Guillot, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 517-537 (1975)
12. M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, and Y. Kawai, *Macromolecules*, **21**, 8 (1988)
13. P. Cavallo, E. Martuscelli, and M. Pracella, *Polymer*, **18**, 891-896 (1977)
14. K. Kimura, T. Shigemura and S. Yuasa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3161(1984)
15. J. A. Ewen, "Catalytic Polymerization of OlefinsC", T. Keil and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, **271** (1986)