

프로필렌/1-헥센 공중합체의 제조와 성질

이 동 호 · 김 진 태 · 정 영 태*

경북대학교 공과대학 고분자공학과 · *대한유화공업(주) 연구개발실
(1992년 3월 25일 접수)

Preparation and Properties of Propylene/1-Hexene Copolymer

Dong-Ho Lee, Jin-Tae Kim, Young-Tae Jeong*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

*Department of R & D, Korea Petrochemical Ind. Co. Ltd., Ulsan, 680-110, Korea

(Received March 25, 1992)

요 약 : 염화마그네슘을 2-ethyl-1-hexanol(EHA)에 녹인 용액으로부터 제조한 사염화티탄 담지촉매로 프로필렌과 1-헥센의 공중합을 행하였다. 이때 촉매의 제조 조건 및 중합 조건 등에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 조사하였으며, 아올러 첨가제인 Lewis염기의 영향도 조사하였다.

프로필렌/1-헥센 공중합에서 [TEA]/[Ti]의 농도비가 60일 경우에 최대의 활성을 나타내었으며, 공중합체의 1-헥센 함량은 [TEA]/[Ti]의 농도비에 관계없이 일정하였다. Kelen-Tüdös 방법으로 구한 단량체의 반응성비는 촉매의 제조조건 및 Lewis염기의 유무에 따라 변하였다. Lewis염기를 첨가함에 따라 촉매의 활성과 1-헥센의 함량은 감소하였다. 또한 공중합체의 열적 성질과 기계적 성질도 조사하였다.

Abstract : The copolymerization of propylene and 1-hexene with $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA system has been studied in which $MgCl_2$ was dissolved in 2-ethyl-1-hexanol(EHA). The effects of catalyst preparation conditions and polymerization conditions on the activity and composition of copolymers have been investigated.

The maximum activity was obtained at [TEA]/[Ti]=60 and the content of 1-hexene was constant irrespective to [TEA]/[Ti]. The monomer reactivity ratio was dependent on the catalyst preparation conditions and the presence of Lewis bases. With addition of Lewis bases, the activity and 1-hexene contents in copolymer decreased.

Thermal properties and mechanical properties of copolymer were also investigated.

서 론

1950년대 K. Ziegler 와 G. Natta에 의하여 Ziegler-Natta 촉매가 개발되어, 고밀도폴리에틸렌 (High Density Polyethylene ; HDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌 (Linear Low Density Polyethylene ; LLDPE), 이소타틱 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, cis-1,4-폴리부타디엔 등과 같은 많은 플라스틱과 탄성체가 생산되고 있다.^{1,2}

올레핀의 중합시에 $MgCl_2$ 담지형 촉매가 많이 사용되고 있으며,³ 이때 $MgCl_2$ 를 물리적 분쇄법으로 처리하거나 또는 알코올 등을 이용한 화학적 방법으로 처리한² 촉매를 사용하여 왔다. 최근에는 $Mg(OEt)_2$ 를 담지체로 사용하여 제조한 촉매를 이용하는 방법도 보고되어 있다.⁴

이러한 촉매를 사용하여 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐 등의 공중합체가 제조 되었으나, 새로운 종류의 올레핀 중합체를 개발하기 위하여 여러가지 α -올레핀 공중합체의 제조와 성질을 조사연구할 필요가 있다고 하겠다.

따라서 본 연구에서는 $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA 촉매계를 이용하여 프로필렌/1-헥센 공중합체를 제조하였고 공중합체의 조성을 IR 과 ^{13}C -NMR 로 조사하였다. 이때 촉매의 제조조건과 중합조건 즉 촉매의 사염화티탄 재처리, 촉매성분 농도비, 단량체의 공급비 등에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 조사하였을 뿐만 아니라 첨가제인 Lewis 염기의 영향도 살펴보았다. 그리고 공중합체의 밀도, 열적 성질 및 기계적 성질과 공중합체 조성과의 관계 등을 검토하여, 열가소성탄성체(thermoplastic elastomer)로의 이용가능성을 알아 보았다.

실 험

시 약

단량체인 프로필렌은 대한유화공업(주)에서 입수하여 사용하였고, 1-헥센(Janssen Chimica, Belgium)은 나트륨금속과 질소기류하에서 증류하여 사

용하였다. 그외의 시약은 전보²와 같은 것이었다.

촉 매

촉매의 제조 방법은 전보와 동일하며,² 촉매에 존재하는 티탄의 함량은 UV법으로 분석하였다.

공중합

200cm³ 유리반응기를 사용하였으며, 반응기는 가열 건조시켜 뜨거운 상태로 조립한 후에 질소로 수분과 공기를 완전히 제거하였다.

그리고 질소분위기하에서 용제인 n-헥산, 1-헥센, TEA 또는 TEA/외부 Lewis염기 혼합물의 순서로 주입하고 상압에서 프로필렌을 10분 이상 흘려보낸 후, 지지된 티탄촉매를 주입하는 순서로 중합을 개시시켰다. 프로필렌을 계속 공급하면서 30℃에서 30분 동안 중합한 다음, 소량의 메탄올을 주입하여 반응을 정지시켰다.

공중합체의 조성분석

프로필렌/1-헥센 공중합체에 포함된 1-헥센의 함량은 적외선 분광기(Midac FT-IR)와 ^{13}C -NMR 분광기(JEOL GX-90)를 사용하여 구하였다.

적외선 분광기로 971cm⁻¹부근의 프로필렌의 -CH- stretching 진동수와 725cm⁻¹부근의 1-헥센의 -CH- rocking 진동수의 상대적인 강도의 비를 이용하여 공중합체의 1-헥센 함량을 구하였으며,⁵ 이때 사용한 검량선은 단독중합체인 폴리프로필렌과 폴리(1-헥센)을 일정한 물비로 균일하게 섞어 만든 필름의 적외선 스펙트럼으로 부터 얻었다.

그리고 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 1,2,4,-trichlorobenzene/benzene-d₆ (9/1 부피)로 10% 고분자용액이 되게 한 시료로부터 내부기준 물질로 tetramethylsiloxane(TMS)을 사용하여 120℃에서 얻었다. 이 때 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 chemical shift는 Lindeman-Adams의 방법⁶에 의해 구하였다.

공중합체의 성질

밀도 측정 : 중합체의 밀도는 정밀도가 0.001g/cm³인 Density Gradient Column(Daventest Ltd.)을 사용하였고, 밀도의 범위가 0.79에서 1.00까지 측정가능한 Isopropanol-water liquid system을 이용하여 23℃에서 ASTM D-1505에 따라 측정하였다.

열적 성질 : 공중합체의 열적 성질은 DSC(Du Pont DSC 2000)를 이용하였다. First run은 상온에서 20°C/min 의 heating rate로 200°C까지 가열하였고, 냉각기(Du Pont Mechanical Cooling Accessory FC-100A-DU)를 이용하여 -80°C까지 냉각시킨 후, second run을 first run과 같은 조건으로 행하였다.

Second run의 mid point를 기준으로 공중합체의 열분석 수치를 구하였다.

기계적 성질 : 프로필렌/1-헥센 공중합체의 stress-strain curve는 Universal Testing Machine(Instron 4202)으로 구하였으며, 23°C, 상대습도 55% 분위기하에서 cross head speed를 100mm/min로 하여 측정하였다. 시편 3개의 평균값으로 인장강도, 연신율 등의 변화를 조사하였다.

결과 및 고찰

염화마그네슘을 담지체로 사용한 촉매의 제조에서 염화마그네슘과 2-ethyl-1-hexanol(EHA)의 몰비는 1 : 6으로, 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응 온도는 30°C로 고정하였다.²

이렇게 얻은 촉매로 프로필렌/1-헥센을 공중합할 때에 촉매의 사염화티탄 재처리, 촉매성분의 농도비, 단량체의 공급비, 첨가제인 Lewis염기 등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향을 살펴 보았고, 공중합체의 조성에 따른 밀도, 열적 성질, 기계적 성질 등을 조사하였다.

촉매제조에서 사염화티탄 재처리의 영향

Chien은 염화마그네슘과 사염화티탄을 반응시켜 얻어진 촉매를 한 번 더 사염화티탄과 반응시키면 촉매의 활성과 입체규칙성이 모두 증가한다고 보고하였고, 또 내부 Lewis염기가 존재하는 경우에도 역시 촉매의 활성은 증가하나 입체규칙성은 조금씩 감소한다고 보고하였다.⁷

그러므로 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응으로 얻은 촉매 및 제조된 촉매를 사염화티탄으로 재처리시켜 얻은 촉매를 각각 사용하여 프로필렌과 1-헥센을 공중합할 때, 촉매의 활성과 공중합체의

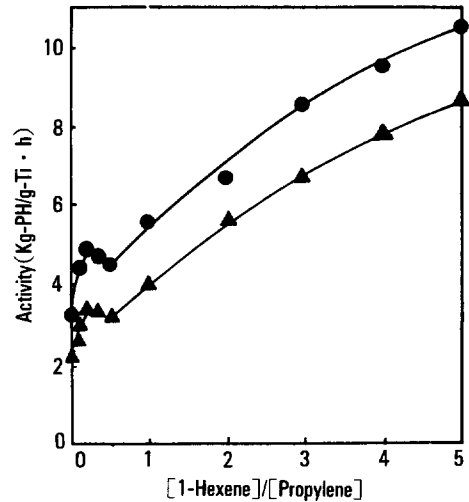


Fig. 1. Effects of TiCl_4 retreatment on activity of propylene/1-hexene copolymer produced with $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4\text{-TEA}$. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100ml ; temperature, 30°C ; $[\text{TEA}]/[\text{Ti}]=50$; $[\text{Ti}]=0.3\text{mmol/l}$; time, 30min. Precatalyst preparation conditions : 30°C, 2hr ; without TiCl_4 retreatment(▲), with TiCl_4 retreatment(●).

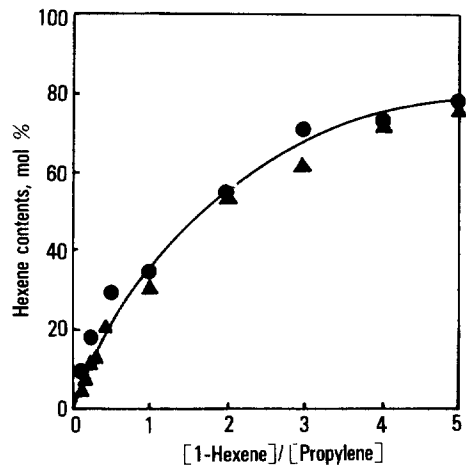


Fig. 2. Effects of TiCl_4 retreatment on 1-hexene contents of propylene/1-hexene copolymer produced with $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4\text{-TEA}$. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100ml ; temperature, 30°C ; $[\text{TEA}]/[\text{Ti}]=50$; $[\text{Ti}]=0.3\text{mmol/l}$; time, 30min. Precatalyst preparation conditions : 30°C, 2hr ; without TiCl_4 retreatment(▲), with TiCl_4 retreatment(●).

1-헥센함량을 조사하여 Fig. 1과 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이, 사염화티탄으로 재처리한 촉매의 활성이 더 크게 나타났다. 이러한 촉매활성의 증가는 사염화티탄으로 촉매를 재처리하면 촉매에 남아있는 비입체규칙성이며 저활성인 EHA와 사염화티탄의 반응생성물이 사염화티탄에 의해 제거되기 때문으로⁷ 생각되었다. 그리고 적은 양의 1-헥센이 포함 되었을 때에 중합 활성이 증가하는 것은 폴리프로필렌과 같은 결정성 중합체를 형성하는 단독중합계에 1-헥센이 첨가되어 성장중인 중합체의 결정성이 감소하고, 이로 인해 중합체내에서의 단량체의 확산에 대한 저항이 감소하기 때문이라고⁸ 생각되었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 촉매의 사염화티탄 재처리에 의하여도 1-헥센의 함량은 거의 변화가 없었는데, 이 사실은 프로필렌 및 1-헥센에 대한 활성점의 성질이 사염화티탄의 재처리에 의해서 크게 변하지 않았다는 것을 의미하였다.

중합 조건

촉매성분 농도비의 영향 : 촉매성분의 농도비가 촉매의 거동에 영향을 미치므로, 담지된 티탄촉매의 농도를 일정하게 두고 공촉매인 triethylaluminum (TEA)의 농도를 변화시키면서 촉매의 활성과 공중합체의 1-헥센의 함량을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이, TEA의 농도가 증가할수록 촉매의 활성이 증가하여 $[TEA]/[Ti]$ 의 몰비가 60부근에서 최대의 활성을 나타내었으며, 더 큰 TEA 농도에서는 활성이 감소하였다. 이는 $[TEA]/[Ti]$ 의 몰비가 증가함에 따라 Ti의 산화 상태가 Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} 로 변화하며,¹ 프로필렌과 1-헥센 모두에 대해 활성을 가지는 Ti^{3+} 의⁹ 농도가 $[TEA]/[Ti]=60$ 부근에서 최대가 되어 최대활성을 나타낸 것으로 생각되었다. 그리고 $[TEA]/[Ti] > 60$ 에서는 활성이 감소하기 시작하는데, 이것은 프로필렌과 1-헥센에 활성을 나타내는 Ti^{3+} 가 과량의 TEA에 의해 과환원 (over-reduction)되어 활성점이 감소하기 때문이다. 또 얻어진 공중합체 내에 포함된 1-헥

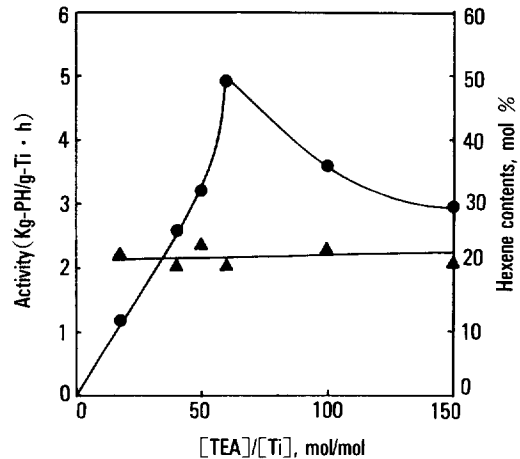


Fig. 3. Effects of $[TEA]/[Ti]$ on activity(●) and 1-hexene contents(▲) of propylene/1-hexene copolymer produced with $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100ml ; temperature, 30°C ; time, 30min ; $[Ti]=0.3mmol/l$; $[C_6H_{12}]/[C_3H_6]=1.0$. Precatalyst preparation conditions : 30°C, 2hr ; without $TiCl_4$ retreatment.

센의 함량은 $[TEA]/[Ti]$ 의 농도비에 관계없이 거의 일정하였는데, 이것은 프로필렌과 1-헥센의 중합에 모두 관여하는 활성종이 Ti^{3+} 뿐이며, 또 프로필렌과 1-헥센의 반응성비가 변하지 않기 때문이라고 생각되었다.

그런데 같은 촉매계에 의해 얻어진 프로필렌 단독 중합체에서는 $[TEA]/[Ti]=40$ 에서 최대의 활성을 나타내고, 에틸렌/프로필렌의 경우에는 $[TEA]/[Ti]=50$ 에서 최대활성을 나타내었다.² 이러한 현상은 같은 촉매계라 할지라도 각각의 단량체에 작용하여 최대의 활성을 가질 수 있는 활성점의 분포가 달라지기 때문이라고 추측되었다.

중합시간의 영향 : 중합시간이 공중합체의 활성 및 구성에 미치는 영향을 조사하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이, $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA 촉매계는 반응초기에 잠시 활성이 증가하다가 시간이 지남에 따라 활성이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 중합시간에 따라 촉매가 붕괴함으로써

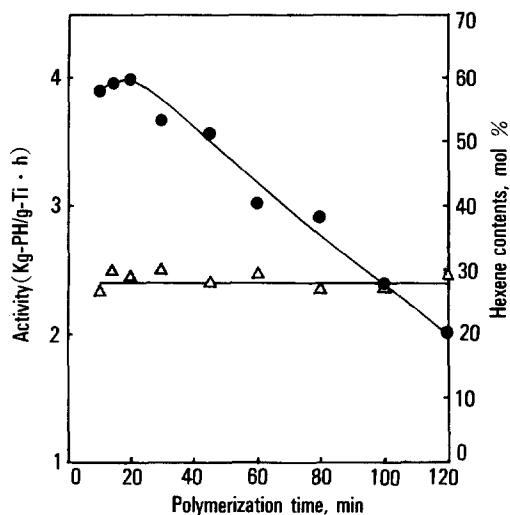


Fig. 4. Effects of polymerization time on activity(●) and 1-hexene contents(△) of propylene/1-hexene copolymer produced with $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100 ml ; temperature, 30°C ; time, 30min ; $[TEA]/[Ti] = 50$; $[Ti] = 0.3$ mmol/l ; $[C_6H_{12}]/[C_3H_6] = 1.0$. Precatalyst preparation conditions : 30°C, 2hr ; without $TiCl_4$ retreatment.

활성점이 감소하기 때문이라고¹⁰ 생각되었으며, 이러한 현상은 마그네슘 담지촉매의 전형적인 특징이다.² 또 얻어진 공중합체 내에 포함된 1-헥센의 함량은 중합시간에 대하여 거의 일정함을 보였는데, 이것은 에틸렌/프로필렌 공중합에서 프로필렌의 함량이 일정한 것과 같은 경향을 보이고 있다.²

첨가제인 Lewis염기의 영향 : $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA 촉매제를 이용한 프로필렌의 중합에서 입체규칙성을 증가시키기 위하여 Lewis염기를 첨가하며,^{11,12} Lewis염기를 첨가함에 따라 촉매의 활성은 감소하는 반면에 중합체의 입체규칙성은 개선된다는 것이 널리 알려져 있다. 이렇게 첨가되는 Lewis염기는 촉매 제조시 촉매의 구성 성분으로 들어가는 내부 Lewis염기(internal donor ; 이하 ID로 표기)와 공촉매인 유기알루미늄 화합물과 함께 사용하는 외부 Lewis염기(external donor ; 이하 ED로 표기)로 구분된다.

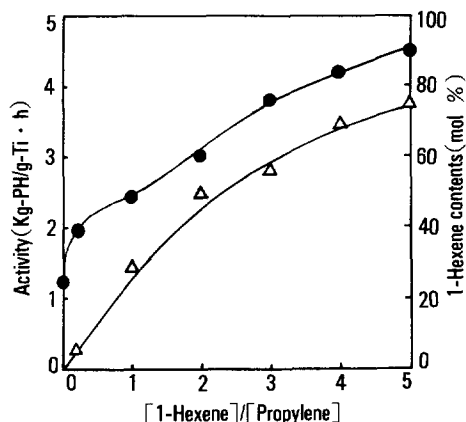


Fig. 5. Effects of internal Lewis base on activity(●) and 1-hexene contents(△) of propylene/1-hexene copolymer produced with $MgCl_2/EHA/DIBP/TiCl_4$ -TEA. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100 ml ; temperature, 30°C ; $[TEA]/[Ti] = 50$; $[Ti] = 0.3$ mmol/l ; time, 30min. Precatalyst preparation conditions : $[DIBP]/[MgCl_2] = 0.13$, 30°C, 2hr ; without $TiCl_4$ retreatment.

본 연구에서는 ID로 diisobutyl phthalate(DIBP)를 첨가하여 촉매를 제조하고 ED로 phenyltriethoxysilane(PTES)를 사용하여, 프로필렌과 1-헥센의 공급비를 달리하여 공중합할 때 ID 및 ED가 촉매의 활성과 공중합체의 1-헥센 함량에 미치는 영향을 조사하였다.

프로필렌과 1-헥센의 공중합체에서 ID와 ED를 전혀 사용하지 않은 경우의 촉매 활성과 1-헥센의 함량을 조사하여 Fig. 1과 2에 나타내었으며, ID(DIBP)만을 사용한 경우와 ID(DIBP) 및 ED(PTES)를 모두 사용한 촉매에 대한 실험 결과를 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. 모든 경우에서 1-헥센을 소량 첨가하였을 때에 활성이 증가하는 것은 앞서 Fig. 1에서 설명한 것과 동일하다.

그리고 Fig. 1과 5를 비교하면 알 수 있듯이, ID가 첨가되면 촉매의 활성이 감소하였다. 이는 촉매 표면에 있는 비입체규칙성 활성점이 Lewis염기의 선택적인 흡착에 의해 비활성화됨에 따라 활성점의 수효가 감소되기 때문이다.¹³ 1-헥센의 함량은 내부 Lewis염기의 첨가 여부에 무관하게 거의 변화가 없었

다.

ID와 ED가 모두 첨가된 경우의 촉매활성이 ID만을 사용한 경우보다 작다는 것을 Fig. 5와 6을 비교하여 알 수 있었다. 염화마그네슘 표면에는 DIBP와 강하게 결합되어 있는 Ti종과 DIBP와 결합되어 있지 않는 Ti종이 존재하는데, 여기에서 DIBP와 결합되어 있지 않는 Ti종은 비입체규칙성 활성점으로 작용하여 ED로 사용된 PTES가 쉽게 접근하여 리간드 교환반응이 일어나 비활성화되며, 이로 인해 ID인 DIBP만 존재하는 촉매보다 활성점의 수효가 감소하여 활성이 작아졌다.^{14, 15} 따라서 공중합체의 1-헥센의 함량도 ID와 ED를 모두 사용한 경우가 가장 작았다.

단량체의 공급비: 여러가지 촉매계에 대하여 단량체의 공급비에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 앞에서 구하였으며, 이 결과를 이용하여 Kelen-Tüdös method로 단량체의 반응성비를 구하여 Table

1에 주었다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 두 반응성비의 곱이 1보다 작으므로 이들 촉매계에서는 random 공중합체가 생성됨을 알 수 있었다. 또 단량체의 반응성비는 $TiCl_4$ 재처리나 ID의 존재에는 크게 영향을 받지 않으나, ED의 첨가에 따라 크게 변화였다.

공중합체의 성질

밀도: 고분자의 밀도는 가지의 양, 길이 등에 관계하며, 짧은 가지는 녹는점, 항복점, 굽힘률, 강성 등의 중합체의 결정성에 영향을 주고, 긴 가지는 용융흐름, 점성 등의 성질에 영향을 미친다고¹⁶ 알려져 있다.

그러므로 1-헥센의 함량에 따른 공중합체의 밀도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7를 보면, 1-헥센의 함량의 증가에 따라 밀도가 감소하는 경향을 보이다가 1-헥센 함량 20% 이상에서는 밀도가 조금 증가하는 경향을 보이고 있

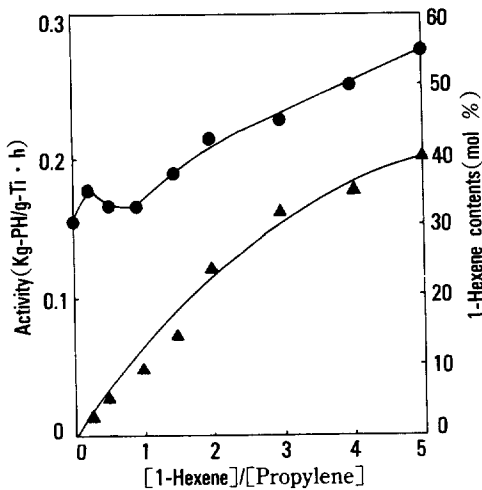


Fig. 6. Effects of internal and external Lewis base on activity(●) and 1-hexene contents(▲) of propylene/1-hexene copolymer produced with $MgCl_2/EHA/DIBP/TiCl_4-TEA/PTES$. Copolymerization conditions : medium, n-hexane 100ml; temperature, 30°C; $[TEA]/[Ti] = 50$; $[Ti] = 0.3mmol/l$; time, 30min; $[PTES]/[TEA] = 0.06$. Precatalyst preparation conditions : $[DIBP]/[MgCl_2] = 0.13$, 30°C, 2hr; without $TiCl_4$ retreatment.

Table 1. Reactivity Ratios of Propylene/1-Hexene Copolymer for Various Catalyst System

Catalyst system	Polymerization Temp.(°C)	$TiCl_4$ retreatment	r_p	r_H	$r_p \cdot r_H$
$MgCl_2/EHA/$	30	no	1.50	0.22	0.33
$TiCl_4-TEA$	30	once	0.91	0.37	0.33
$MgCl_2/EHA/$	30	no	0.98	0.48	0.47
$DIBP/TiCl_4-TEA$					
$MgCl_2/EHA/$	30	no	3.87	0.18	0.70
$DIBP/TiCl_4-TEA/PTES$					

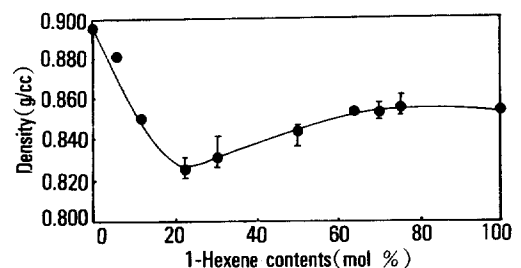


Fig. 7. Changes of density with 1-hexene contents of propylene/1-hexene copolymer.

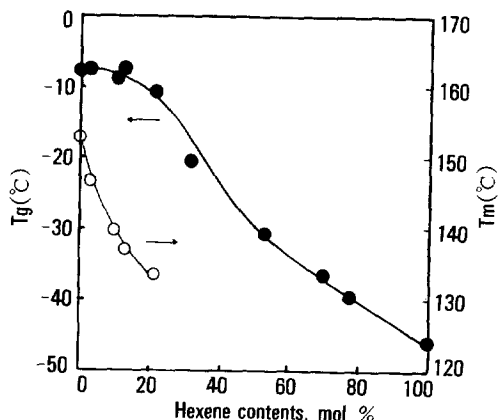


Fig. 8. Changes of glass transition temperature(●) and melting temperature(○) with 1-hexene contents of propylene/1-hexene copolymer.

었다.

열적 성질 : 프로필렌/1-헥센 공중합체의 열적 성질을 알기 위하여 DSC 를 사용하였는데, 1-헥센의 함량이 적은 프로필렌/1-헥센 공중합체의 경우에는 결정화 온도(Tc)가 관찰되지 않았으나 유리전이온도(Tg)와 녹는점(Tm)은 관찰되었다. 그러나 1-헥센의 함량이 20% 이상인 경우의 공중합체는 비결정성이므로 Tg만이 관찰되었다.

따라서 공중합체에 포함된 1-헥센의 양에 따른 Tg와 Tm의 변화를 구하여 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8 에서 알 수 있듯이, 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 Tg가 감소하였다. 즉 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 1-헥센의 부틸기에 의한 내부가소화 효과가 나타나서 부분적 운동의 활성화 에너지가 감소하게 됨에 따라¹⁷ Tg가 낮아지는 것으로 생각되었다.

그리고 Tm은 1-헥센의 함량이 약 20% 미만의 영역에서만 나타났는데, 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있었다.

이러한 사실로 보아, 프로필렌/1-헥센 공중합체는 약 20% 전후의 1-헥센 함량에서 성질이 크게 바뀐다는 것을 알 수 있었다.

기계적 성질¹⁸ : ① **1-헥센 함량의 영향 :** 프로필렌/1-헥센 공중합체에서 1-헥센의 함량을 변화시키면서 측정한 stress-strain (S-S) curve를 Fig. 9 에 나타

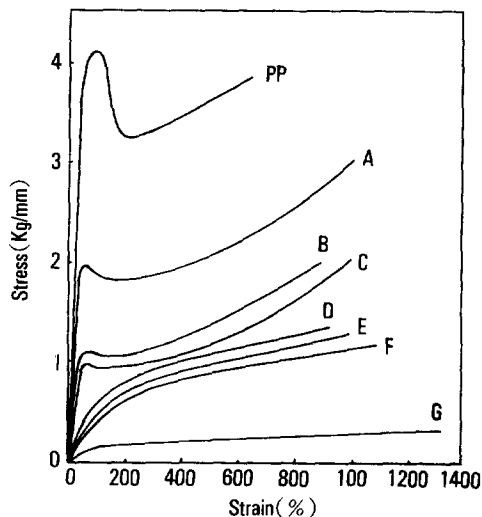


Fig. 9. Stress-strain curve of propylene/1-hexene copolymer for various 1-hexene contents.

1-hexene contents(mol%) : A, 3% ; B, 8% ; C, 10% ; D, 14% ; E, 18% ; F, 21% ; G, 31%.

내었다.

Fig. 9 에서 알 수 있듯이, 1-헥센의 함량이 적은 경우에는 플라스틱의 전형적인 곡선을 나타내어 뚜렷한 yield point를 보이나, 1-헥센의 함량이 증가할수록 작은 응력에도 쉽게 변화가 일어나는 고무의 전형적인 S-S curve를 나타내었다.

② **인장강도 :** 인장강도(tensile strength)는 고분자 시편을 잡아당길 때의 시편에 걸리는 최대 하중을 시편의 단면적으로 나누어 준 값으로 얻을 수 있으며, 1-헥센 함량변화에 따른 공중합체의 인장강도 변화를 Fig. 10 에 나타내었다.

Fig. 10 에서 알 수 있듯이, 1-헥센 함량이 증가됨에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 알 수 있었다. 따라서 비결정성 영역인 1-헥센의 증가로 이상적인 감소 경향을 따르고 있음을 확인할 수 있었다.

③ **연신율 :** 연신율(elongation)은 시편의 파단시 늘어난 길이를 백분율로 나타내는데, 1-헥센의 함량에 따른 공중합체의 파단시 연신율을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 알 수 있듯이, 1-헥센의 함량이 증가됨에 따라 연신율이 증가하는데, 이는 1-헥센의 함량이

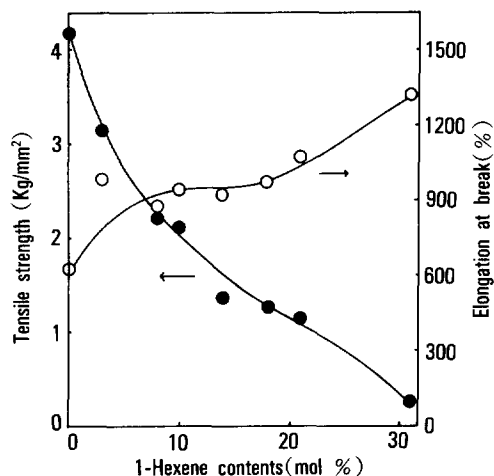


Fig. 10. Tensile strength(●) and elongation at break (○) for various 1-hexene contents.

증가함에 따라 공중합체의 결정성이 감소하여 프로필렌의 결정영역 부분이 낮은 연신에서 파단되는 것을 방지하기 때문이라고 생각되었다.

여러가지 기계적 성질을 고려해 볼 때, 프로필렌/1-헥센 공중합체는 적당한 1-헥센의 함량에서 고무의 성질을 가지고 있으므로 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)로써의 응용가능성이 충분하다고 사료된다.

결 론

MgCl₂/EHA/TiCl₄-TEA 촉매계를 이용하여 프로필렌/1-헥센 공중합체를 공중합할 때, 촉매의 사염화티탄 재처리, 중합시간, 촉매성분의 농도비, 첨가제인 Lewis 염기 등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향과 여러가지 공중합체의 성질을 조사하였다.

사염화티탄의 재처리에 의해 촉매의 활성은 증가하였지만 1-헥센 함량은 변화가 없었다. Lewis염기를 첨가하면 촉매의 활성이 감소하였고, 1-헥센 함량도 감소하였다. [TEA]/[Ti]=60 부근에서 최대의 활성을 나타내었으나, 1-헥센의 함량은 거의 일정하였다. 또 중합시간에 대한 영향은 시간이 증가

할수록 촉매의 활성이 감소하는 현상을 보이며, 1-헥센의 함량은 일정하였다. 단량체의 공급비에 따른 두 단량체의 반응성비의 곱이 1보다 작으므로 random 공중합체임을 알 수 있다.

밀도는 1-헥센 함량이 증가할수록 감소하다가 1-헥센 함량이 20% 이상인 공중합체에서 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

열적 성질에서 Tg의 변화는 1-헥센의 함량이 증가할수록 감소하였다. 1-헥센 함량이 20% 이상인 공중합체에서는 Tg만 나타나고, 1-헥센 함량이 20% 미만인 공중합체에서는 Tg, Tm 이 나타났으나, 결정화온도(Tc)는 나타나지 않았다.

1-헥센의 함량이 증가됨에 따라 S-S curve의 경향은 플라스틱의 전형적인 곡선에서 고무의 전형적인 곡선으로 바뀌어서, 인장강도는 감소하고 연신율은 증가하는 경향을 보였다.

감사의 말 : 이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Boor, Jr. "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", p. 264, Academic Press, New York, 1979.
2. D. H. Lee and C. C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2373 (1980); D. H. Lee, and C. C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 653 (1981); D. H. Lee, J. K. Jang, and T. O. Ahn, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **25**, 1457 (1987); D. H. Lee, K. E. Min, and C. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 110 (1987); D. H. Lee, K. E. Min, and T. O. Ahn, *Polym. J.*, **8**, 973 (1987); D. H. Lee, K. E. Min, K. R. Ha, and W. H. Jo, *Polymer(Korea)*, **11**, 278 (1987); D. H. Lee, D. H. Lee, and T. O. Ahn, *Polymer*, **29**, 713 (1988); D. H. Lee, K. E. Min, Y. H. Jo, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 68 (1989); D. H. Lee, K. H. Ryu, H. M. Jeong, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 738

- (1989) ; J. G. Do, Y. T. Jeong, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **14**, 240 (1990) ; D. H. Lee, K. C. Song, Y. T. Jeong, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **16**, 61 (1992)
3. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefin with Heterogeneous Zieger-Natta Catalysts", p. 105, Springer-Verlag, New York, 1985.
4. Y. T. Jeong and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **191**, 1487 (1990) ; Y. T. Jeong, D. H. Lee, and K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991) ; Y. T. Jeong, D. H. Lee, T. Shiono, and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **192**, 1727 (1991).
5. T. E. Nowlin, Y. V. Kissin and, K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 755 (1988).
6. L. P. Lindeman and J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
7. Y. Hu and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003 (1988).
8. K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
9. K. Soga, S. I. Chen, and R. Ohnishi, *Polym. Bull.*, **8**, 473 (1982).
10. Y. V. Kissin and D. L. Beach, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1056 (1983).
11. N. Kasiwa, M. Kawasaki, and J. Yoshitake, "Catalytic Polymerization of Olefins", ed. by T. Keiji, K. Soga, p. 43, Kodansha, Tokyo, 1986.
12. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, and Y. Doi, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, p. 97, Harward Academic Publishers, New York, 1983.
13. N. Kashiwa, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, p. 379, Harward Academic Publishers, New York, 1983.
14. K. Soga, T. Shiono and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
15. K. Soga and T. Shiono, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, p. 266, Cambridge University Press, New York, 1983.
16. M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110 (1953).
17. Z. Florjanczyk, B. Deopura, R. S. Stein, and O. Vogel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1051 (1982).
18. 안태완, 이동호, 박이순, 이상원, 정한모, "고분자물성", p. 425, 대광문화사, 1989.