

에틸렌 중합에서 중합방식에 따른 중합체 물성의 변화

유 의 연·최 병 렬^{†*}·문 한 주

전남대학교 화학공학과, *호남석유화학(주) 대덕연구소

(1995년 10월 14일 접수)

Change of Properties of Polymer with Polymerization Modes in Ethylene Polymerization

Eui-Yeon Yu, Byung-Ryul Choi^{†*}, and Han-Joo Moon

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]D. eduk Research Institute, Honam Petrochemical Corp., Taejeon 305-343, Korea

(Received October 14, 1995)

요 약: 회분식 슬러리반응기에서 고효성 Ziegler-Natta 촉매계를 사용하여 여러 가지의 중합방식으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 단중합에서 중합인자(수소/에틸렌 몰비, 온도, 압력, 공단량체의 함량)에 따른 고분자의 기본물성(분자량, 분자량분포, 밀도)영향을 조사하였다. 분자량은 수소농도에 의해 지배되었고, 밀도는 공단량체의 함량에 의하여 제어되었다. 이들 실험결과로부터 분자량과 수소의 상관 관계식과 $MI=1.0$ 을 기준으로 밀도와 공단량체 함량의 상관관계식을 유도하였다. Bimodal형의 분자량분포를 갖는 폴리에틸렌을 얻기 위하여 반응기 두 개를 사용하여 평행중합과 연속중합을 실시하였다. 단중합에서 얻은 상관관계식을 이용하여 각 반응기에서 생성되는 중합체의 기본물성을 제어하고, 블렌드 비를 제어하여 bimodal형의 분자량분포를 갖는 폴리에틸렌을 얻을 수 있었다. Bimodal형의 고분자 생성에는 평행중합방식보다 연속중합방식이 효과적임을 알 수 있었는데, 그 이유는 연속중합에서 중합체의 균일성과 저분자량체의 생산성이 양호하기 때문이었다. 단중합, 평행중합, 연속중합에서 얻은 중합체의 가공성을 평가하기 위하여 capillary rheometer를 사용하여 용융거동을 검토하였다. 용융물성은 생성된 분자량 및 분자량분포와 상관성이 있었다.

ABSTRACT: Ethylene polymerizations using highly active Ziegler-Natta catalyst were carried out with various polymerization modes in a batch slurry reactor. The influences of basic properties(molecular weight, molecular weight distribution, and density) for polymers according to polymerization parameters(hydrogen/ethylene mole ratio, temperature, pressure, comonomer content) in a single polymerization were investigated. Molecular weight was governed by hydrogen concentration and density was controlled by comonomer content. From these results, correlative equation between the molecular weight and hydrogen concentration was derived, and another correlative equation between density and comonomer content based on $MI=1.0$ was obtained. Parallel and cascade polymerizations with two reactors were carried out to obtain polyethylene having bimodal molecular weight distribution. Polyethylene with bimodal molecular weight distribution was obtained by controlling blend ratio and basic properties of polymers which are formed in each reactor with using correlative equations for single polymerization mode. A cascade polymerization mode in obtaining bimodal molecular weight distribution was more effective than a parallel polymerization mode. The reason is that a cascade polymerization mode shows homogeneity of polymers and good productivity for polymer with low molecular weight. To evaluate characteristics of processibility for polymers obtained in single, parallel and cascade polymerizations, the behaviors of the melts were investigated by capillary rheometer. Melting properties have been related with molecular

weight and molecular weight distribution of polymers.

Keywords: polyethylene, molecular weight, polymerization parameter, polymerization mode, blend ratio.

서 론

Ziegler-Natta 촉매를 이용한 올레핀중합에서 중합 조건에 따라 연쇄이동반응, 사슬정지반응 등이 달라져서 중합도가 다른 고분자가 형성된다. 중합정지제, 공단량체 등에 의해 분자량, 결정화도와 밀도 등의 물성 변화가 생긴다.¹⁻⁶ 상이한 촉매 활성점의 존재, 경시변화에 따른 활성점의 형성과 붕괴 등의 화학적 요소와 사슬성장과정에서 열전달, 물질전달에 따른 물리적 확산 저항 등에 의해 분자량분포가 생기게 된다. 이러한 기본물성에 의하여 고분자의 물리적, 기계적, 레올로지 물성이 좌우된다.⁷ 동일 분자량의 경우에도 넓은 분자량분포를 갖는 고분자는 높은 전단 속도에서 낮은 점도를 나타냄으로 유동성이 좋아 중공 및 압출성형에 적합하고, 좁은 분자량분포를 갖는 고분자는 치수안정성, 충격강도 등이 우수하여 사출성형에 적합하다. 분자량과 분자량분포는 촉매 활성종인 전이금속 종류와 조합, 제3성분의 첨가, 조촉매인 알킬알루미늄의 변화와 조합, 중합공정 등에 의해 제어되고,^{8,9} 밀도는 선택된 촉매계에서 공단량체의 농도 등에 의해 제어된다.^{10,11} 중합조건과 분자량, 분자량분포, 밀도의 상관관계는 여러 촉매계에서 Marques,¹² Kim,¹³ Han¹⁴ 등에 의해 조사되었다. 그러나 평행중합(parallel polymerization)과 연속중합(cascade polymerization) 등의 중합방식으로 고분자의 물성을 제어하는 연구는 일부 보고되고 있으나,^{15,16} 아직 미흡한 실정이다. Bimodal형 고분자의 제조 방법으로 고분자를 블렌드하는 방법, 연속중합 등이 제시되고 있다.^{15,17,18} $MgCl_2$ 활성화 방법으로 $MgCl_2$ 를 알코올로 용해시키거나 재침전시키는 방법이 알려져 있다.^{19,20}

본 연구에서는 $MgCl_2$ 와 에탄올(EtOH)로 부가화합물을 만든 후 알킬알루미늄으로 처리하여 $MgCl_2$ 를 활성화시키고²¹ 그 다음 Ti를 담지하여 제조한 $MgCl_2$ /EtOH/liethyl aluminum chloride (DEAC)/

$TiCl_4$ -triethylaluminum (TEAL)촉매계를 사용한 단중합(single polymerization)에서 촉매농도, 수소농도, 온도, 압력, Al/Ti비 등의 중합조건에 따른 분자량, 분자량분포, 밀도 등을 검토하여 상관관계식을 유도하고 촉매의 특성을 파악하였다. 그리고 반응기 두 개를 병렬 또는 직렬로 연결하여 시행한 평행중합 또는 연속중합의 1, 2단 반응기에서 생성되는 고분자의 기본물성을 상관관계식을 이용하여 제어하고 각 반응기에서 생성되는 고분자의 비인 블렌드 비(BR)를 변화시켜 bimodal형의 분자량분포를 가진 중합체를 제조하였다. 또한 capillary rheometer분석에서 구한 전단속도와 전단응력의 흐름곡선으로부터 고분자의 기본물성에 따른 전단응답, 겉보기 용융점도 등의 용융특성을 비교하였다.

실 험

시 약. 질소는 산소제거관과 molecular sieve층을 통과시켜 수분과 산소를 제거하여 사용하였고, *n*-헥산은 증류 후 molecular sieve층을 통과시켜 수분을 20 ppm이하로 조절하여 사용하였다. $MgCl_2$ 는 Toho titanium사 제품, $TiCl_4$ (99.9%)는 Aldrich사 제품, triethylaluminum과 diethyl aluminum chloride (DEAC)는 Ethyl Aluminum사 제품, EtOH은 한국알코올사 제품을 정제없이 사용하였고, 단량체인 에틸렌과 공단량체인 1-부텐은 상업화 공정에 사용하는 것을 정제없이 사용하였다.

촉매 제조. 교반기와 환류 냉각기를 부착한 4구 플라스크(500 mL)에 질소 분위기에서 *n*-헥산(200 mL)과 $MgCl_2$ (1 mmol)를 넣어 교반한 다음 EtOH (6 mmol)를 가하고 상온에서 1시간 반응시킨 후 50 °C로 승온하였다. 그 후 DEAC를 소량 처리한 후 *n*-헥산으로 충분히 세정하였다. 얻은 고체에 $TiCl_4$ (15 mmol)를 2시간에 걸쳐 적하한 후 70 °C까지 승온하여 숙성하였다. 그 후 서서히 실온까지

냉각하여 유리 Ti가 침출되지 않을 때까지 n-헥산으로 세정하여 촉매를 제조하였다. 촉매의 Ti담지율은 흡광도법으로^{22,23} UV-visible spectrometer (Milton Roy Co, spectronic 3000)를 이용하여 최대 흡광파장인 406 nm의 흡광도를 측정하고, 순도 99.5% 이상의 Ti금속 (BHI Chemical Ltd., England)을 사용하여 얻은 Ti농도와 흡광도의 상관식[Ti conc. (mmol/L)=absorbance×13.918]으로 촉매의 담지율을 계산하였다.

중합 실험. Anchor형의 교반기가 부착된 반응기 (Ernest Haage, 2L, 4L)를 연결하여 Fig. 1의 중합 시스템을 구성하였다. 공기와 수분을 제거하고 질소로 완전히 치환시킨 반응기에 1L의 용제 (n-헥산)를 채우고, Ti촉매 및 조촉매 (TEAL)를 주입하여 10분간 교반한 후 중합온도까지 승온하였다. 그 후 수소를 2.5 atm까지 주입한 후 일정압력이 되게 에틸렌을 연속 주입하면서 2시간 중합을 실시하였다. 반응기를 실온으로 냉각하고 생성된 고분자는 여과, 건조하여 물성을 측정하였다.

중합할 때 주입되는 단량체 기체의 용해도, 교반속도, 중합활성은 밀접한 상관관계가 있는 것으로 밝혀져 있는데,²⁴ Zweiting은²⁵ 고체 입자 현탁식 최저 교반속도를 유도하였고, Floyd는²⁶ 에틸렌, 프로필렌의 슬러리 중합시 단량체량과 물질전달 저항을 고려하

여 최저 교반속도를 계산하였다. 본 연구에서 충분한 교반효과를 위해 계산치인 350 rpm보다 높은 500 rpm으로 교반하면서 중합하였다.

반응기에 주입된 단량체량은 질량유량계로 측정하였고, 단량체에 대한 공단량체비와 수소비는 반응기 상부의 가스를 분석하여 제어하였다.

중합 방식. 중합방식에 따른 고분자 물성의 변화를 조사하기 위하여 단중합, 평행중합, 연속중합을 실시하였다. 단중합은 하나의 반응기를 이용한 통상적인 회분식 중합이며, 평행중합은 1단 반응기와 2단 반응기에 각각 촉매를 주입하고 중합조건을 상이하게 설정하여 각각 단중합을 진행한 후, 1단 반응기의 슬러리를 2단으로 이송하여 1시간 동안 교반을 행하여 중합체 슬러리를 충분히 블렌딩한 후 여과 건조하여 최종 고분자를 얻었다. 또한 연속중합은 1단 반응기에서 중합을 실시한 후 2단 반응기로 슬러리를 이송하고 2단 반응기에는 촉매를 추가로 주입하지 않고 중합조건 (수소, 전압, 온도, 시간)을 다시 설정하여 중합을 실시하였다. 평행중합과 연속중합에서 1단과 2단 반응기에 주입된 단량체량을 측정하여 BR을 계산하고 BR을 변화시키면서 중합을 행하였다.

용융지수 측정. ASTM D1238에 따라 190 °C에서 2.16 kg의 하중하에서 일정시간 내에 orifice (내경 2.09 mm, 높이 8 mm)를 통해 압출된 strand의 무게

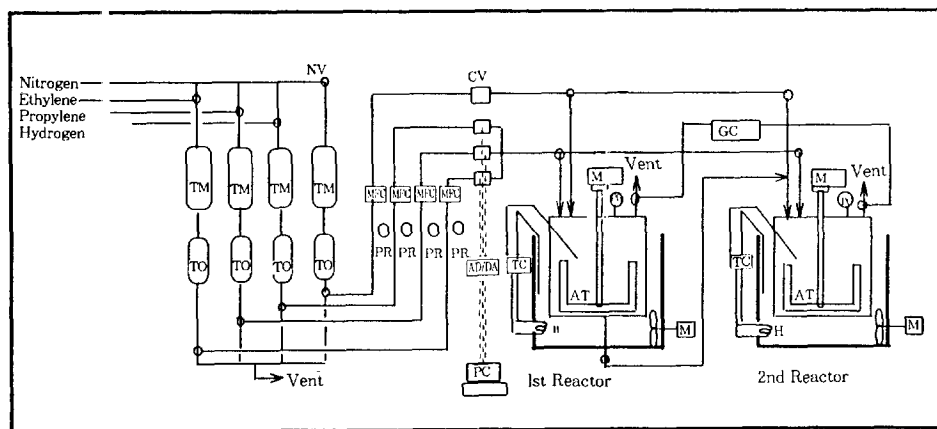


Fig. 1. The apparatus for polymerization of batch polymerization system.

(TM: Trap of moisture, TO: Trap of oxygen, PR: Press. regulator, M: Motor, TC: Temp. controller, PG: Press. gauge, MFC: Mass flow controller, CV: Control valve, NV: Needle valve, AT: Agitator, AD/DA: Analogue-digital converter, GC: Gas chromatography, PC: Personal computer, H: Heater).

를 제어 MI (melt index, g/10 min)를 계산하였다.

밀도 측정. AS' M D1505에 따라 density gradient column으로 밀도 (g/cc)를 측정하였다.

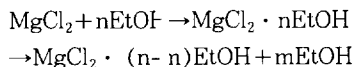
분자량분포 측정. 고분자의 분자량 (M_n , M_w)과 분자량분포 (MWD = M_w/M_n)는 GPC (Waters GPC-150)로 측정하였다. 용매로 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하여 140 °C에서 측정하였으며, 보정을 위하여 표준 폴리스티렌을 사용하였다. 그리고 흐름곡선에서 구한 NNI값과 GPC에서 측정한 분자량분포를 비교하였다.

고유점도 측정. ASTM D1601에 따라 135 ± 0.1 °C에서 데카린을 용매로 하여 변형 Ubbelohde viscometer (Schott Geräte, AVS-450)로 고유점도 (η , [dL/g])를 측정하였다.

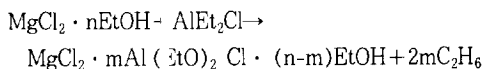
용융특성 측정. Capillary rheometer (Instron 3211)를 사용하여 190 ± 1 °C로 조절된 바렐에 산화방지제를 첨가한 시료를 넣고, 약 6분간 예열한 후, 용융 파단 (melt fracture)이 생기지 않는 100 mm/min 이하의 압출속도에서 구한 흐름곡선으로 용융특성을 분석하였다.

결과 및 고찰

제조촉매의 성능. 활성 $MgCl_2$ 제조시 $MgCl_2$ 와 EtOH의 부가화합물은 반응조건에 따라 탈알코올화 반응도 일어난다.



형성된 부가화합물은 다음과 같이 알킬화합물과 반응하여 에톡시기를 포함하는 표면적이 큰 활성 $MgCl_2$ 가 형성되는 것으로 알려져 있다.^{21,27}



활성 $MgCl_2$ 는 $TiCl_4$ 와 반응하여 $MgCl_2 \cdot mTi(EtO)_xCl_{4-x} \cdot (n-m)Ti(3Et)Cl$, $MgCl_2 \cdot mAl(EtO)_2Cl \cdot Ti(EtO)Cl_3$ 등의 착화물이 형성되어 Ti가 담지되는 것으로 추정된다. 제조된 촉매의 담지율은 51 mg-Ti/

g-cat.였고, $Ti=0.01$ mmol/L, $Al/Ti=150$ 몰비, 전압 7 atm (수소 2.5 atm), 80 °C, 2시간의 슬러리 중합에서 활성은 32 kg-polyethylene/mmol-Ti로 고 활성을 나타내었다.

분자량. 중합조건에 따른 분자량을 조사하여 Table 1과 Fig. 2, 3에 나타내었다. Table 1의 1, 2, 3, 6의 조건처럼 단량체 분압이 증가함에 따라 Fig. 2 (a)의 GPC그림처럼 고분자량측으로 이동하였다.

Al성분은 예비 활성점의 활성화 뿐만 아니라 중합 정지제로 작용하기 때문에 Al/Ti의 몰비가 증가함에 따라 MI가 상승할 것으로 판단되어 Table 1의 4~8 조건처럼 Al/Ti의 몰비를 변화시킨 결과 Fig. 2 (b)의 GPC분석처럼 Al/Ti 몰비에 따른 특별한 경향은 없었다.

그리고 수소/에틸렌의 몰비가 동일할 경우 Table 1의 9~12 및 Fig. 2 (c)에서 보는 것처럼 중합온도가 증가함에 따라 분자량이 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 1의 13, 14에서 보는 바와 같이 125 °C/전압 30 atm (수소 15 atm) 및 170 °C/전압 30 atm (수소 25 atm)에서 생성된 고분자는 $M_n=3,675, 8,575$ 의 왁스류가 생성되었고, Table 1의 15~19처럼 60~70 °C, 5.5~7 atm의 중합조건에서 수소를 주입하지 않고 중합한 경우에는 MI가 0에 가까운 $M_n=467,200$ ($M_w=1,223,750$)이상의 초고분자량체가 생성되었다. 이러한 경향은 수소농도와 온도가 증가함에 따라 수소의 반응성이 증대되어 사슬이동이 쉽게 일어나 사슬 성장반응보다 사슬이동반응속도가 더 큰 쪽으로 증가하여 분자량이 감소되는 것으로 추정된다.

촉매농도와 분자량의 상관관계는 촉매농도가 증가함에 따라 분자량은 감소한다는 보고와²⁸ 분자량은 촉매농도에 의존하지 않는다는¹² 상이한 결과가 보고되고 있다. 본 연구에서는 동일 조건 (85 °C, 수소/에틸렌 몰비=2.2)에서 촉매농도를 0.01, 0.025, 0.05, 0.5 mmol/L로 증가시켰을 때 MI는 19, 21, 22, 24로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 촉매농도의 증가에 따라 촉매의 활성점이 증가하여 확산 및 배위 삽입에 의한 사슬성장반응보다는 새로운 활성점에서의 성장이 용이한 것으로 해석하였다.

동일 조건하에서 생성된 고분자의 입경별 MI영향

Table 1. Characteristics of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution with Various Polymerization Conditions

Div.	Temp. °C	P _{hydrogen} atm	P _{total} atm	Ti conc. mmol/L-hexane	Al/Ti mole ratio	M _n	M _w	M _w /M _n
1	80	2.5	5	0.075	150	17,460	151,830	8.7
2	80	2.5	6	0.075	150	21,320	184,990	8.6
3	80	2.5	8	0.075	150	26,950	211,000	7.8
4	80	2.5	7	0.075	100	25,960	213,170	8.2
5	80	2.5	7	0.075	125	25,950	211,520	8.2
6	80	2.5	7	0.075	150	25,880	209,620	8.1
7	80	2.5	7	0.075	175	25,110	197,460	7.9
8	80	2.5	7	0.075	200	29,270	223,580	7.6
9	80	2.5	7	0.075	150	66,090	356,400	5.4
10	70	2.5	7	0.075	150	42,810	260,080	6.1
11	80	2.5	7	0.075	150	23,140	161,450	7.0
12	90	2.5	7	0.075	150	18,880	151,930	8.0
13	120	15	30	0.01	150	8,575	32,383	3.8
14	170	25	30	0.01	150	3,675	18,642	5.1
15	70	0	6	0.01	150	378,640	1,223,750	3.3
16	60	0	6	0.01	150	467,200	1,500,210	3.2
17	60	0	5.5	0.01	150	585,740	1,607,470	2.7
18	60	0	6.5	0.01	150	560,940	1,651,590	2.9
19	60	0	7	0.01	150	665,590	1,660,130	2.5

을 검토하기 위해 MI=0.015인 고분자를 각각 20, 65, 100, 200 mesh로 분류하여 MI를 측정한 결과 0.22, 0.019, 0.016, 0.013으로 나타났다. 이러한 경향은 Spitz등의²⁹ 연구결과와 같이 고분자 입자 크기가 증가함에 따라 확산저항의 증가에 기인하거나 또는 저분자량체에 의한 고분자의 응집 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 3에서 수소/에틸렌의 몰비가 증가함에 따라 MI는 공단량체의 존재에 관계없이 기울기 차는 있으나 직선적으로 증가하고, 중합온도와 수소/에틸렌의 몰비가 동일할 경우에는 공단량체의 함량이 증가함에 따라 MI는 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 85 °C, C₄ 1wt%의 경우와 80 °C, C₄ 2 wt%의 경우에는 수소/에틸렌의 몰비에 따른 MI가 거의 유사한 값을 나타내었는데, 이는 헨리법칙에서 온도, 분압에 따른 용해도 차에 의해 단량체의 벌크농도가 거의 같기 때문인 것으로 추정된다.

또한 Fig. 3에서 MI가 100이상일 때에는 온도, 공단량체의 함량 등이 변화하여도 수소/에틸렌의 몰비에 대한 MI의 경향은 거의 하나의 선으로 수렴하여

중합인자 중에서 수소가 분자량에 지배적인 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

이상의 실험결과로부터 MI와 수소의 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\log MI = A \cdot \log (H_2/C_2H_4) + B$$

여기서 A, B는 상수로 공단량체 함량, 촉매농도, 온도, 압력 등의 인자에 따른 상수이며 촉매농도 0.02 mmol/L, 중합온도 85 °C의 호모중합에서는 A=2.8614, B=0.322의 실험치를, 촉매농도 0.02 mmol/L, 중합온도 85 °C, 공단량체가 1 wt%와 2 wt%의 공중합에서는 A=2.5876, 2.6387, B=0.6685, 0.7222 실험치를 얻었다.

밀 도. Fig. 4 (a)에서 동일 분자량 (MI)을 갖는 경우에는 공단량체의 함량이 증가하면 측쇄에 의해 밀도가 낮아짐을 알 수 있고, Fig. 4 (b)에서 MI가 1일 때를 기준으로 MI의 증감에 따라 단일 중합체와 공중합체 모두 밀도편차가 일정한 기울기를 나타내며, 단일 중합체를 기준으로 공중합체는 공단량체 함

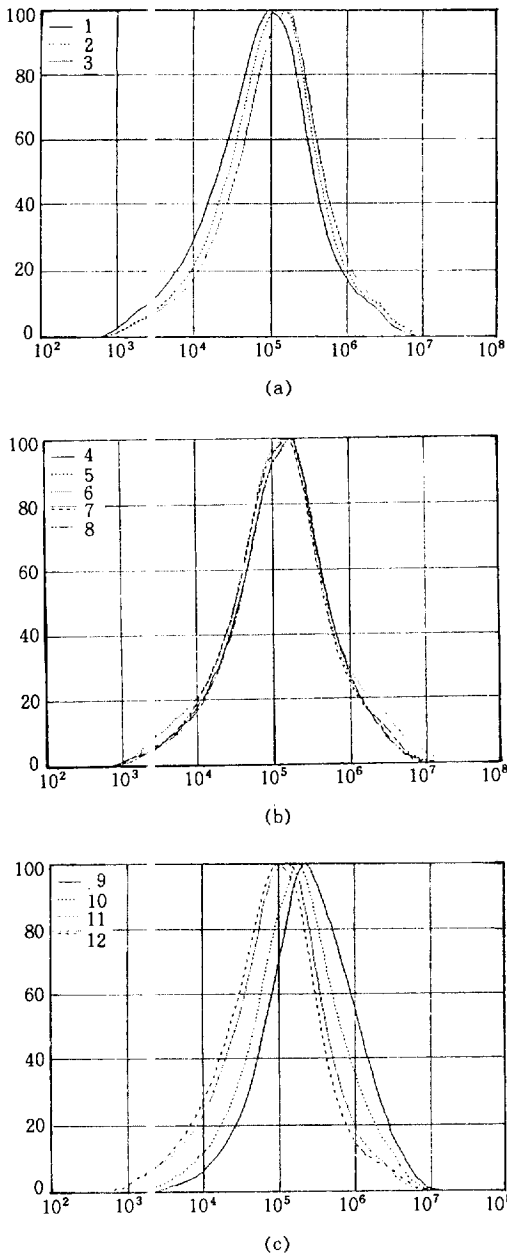


Fig. 2. Molecular weight distribution curves of the polyethylene according to various polymerization conditions (Polymerization conditions and results are shown as Table 1, division no. 1~12).

량이 증가함에 따라 밀도편차의 기울기가 커짐을 알 수 있다.

따라서 밀도는 주로 공단량체 함량과 분자량에 의해 결정되고, 분자량은 공단량체 등의 중합인자에 의해 제어됨으로 밀도와 MI의 상관관계식은 다음과 같았다.

$$\text{Density} = D_{MI=1} + C + D \cdot \log MI$$

여기서 $D_{MI=1}$ 는 $MI=1$ 일 때의 밀도이며 C , D 는 온도, 압력에서 공단량체의 용해도 등에 의해 결정되는 상수로 Fig. 4 (b)에서 85 °C, 6 atm의 호모중합의 경우에는 $D_{MI=1} = 0.9659$, $C = 1.3799 \times 10^{-7}$, $D = 0.00359$ 였고, C_4 2wt%의 공중합의 경우에는 $D_{MI=1} = 0.9495$, $C = 0.6978 \times 10^{-8}$, $D = 0.0058$ 의 실험치를 얻었다.

중합방식에 따른 분자량분포. 일반적으로 폴리에틸렌의 분자량분포는 $3 \leq M_w/M_n \leq 20$ 이며, $8 \leq M_w/M_n \leq 10$ 의 범위는 주로 촉매계 특성에 관계되고, $M_w/M_n > 10$ 이상은 다단중합, 블렌드 등에 의해 제어 된다. 또한 고분자를 화학적, 열적으로 처리하여 분자량분포를 조절하는 방법, 즉 CR (controlled rheology) 법이 사용된다.³⁰

Table 1과 Fig. 2의 1, 2, 3, 6에서 단량체 농도가 높아짐에 따라 분자량분포가 좁아지는 것을 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 수소압을 고정하고 단량체 농도를 변화시킨 실험으로 전압과 단량체/수소 몰비가 변화하여 복합적으로 작용한 것으로 볼 수 있다. 여기서 수소는 단량체에 비하여 용해도가 낮아 Berger 등과³¹ 같이 수소농도는 분자량분포에 영향을 미치지 않는 것으로 생각되었다. 그 반면 단량체 농도가 높아지면 상대적으로 촉매농도는 낮아짐으로 Meyer 등의³² 보고처럼 촉매농도가 감소함에 따라 분자량분포가 좁아지는 것으로 해석하였다.

Table 1과 Fig. 2의 9, 10, 11, 12에서 중합온도가 낮아짐에 따라 분자량분포는 좁아지는 경향을 나타내는데, Chien은³³ 저활성 촉매계 ($(C_6H_5)_2TiCl_2 - (CH_3)_2AlCl$)의 에틸렌중합에서 온도가 낮아짐에 따라 성장속도에 비하여 정지반응속도의 감소가 더 크기 때문에 분자량분포가 좁아지는 것으로 보고하였으나 $MgCl_2$ 담지형 고효율성 촉매계인 본 연구에서는 반대의 경향을 보였다. Table 1과 Fig. 2의 4, 5, 6, 7, 8에서 Al/Ti의 몰비가 높아짐에 따라 분자량분포

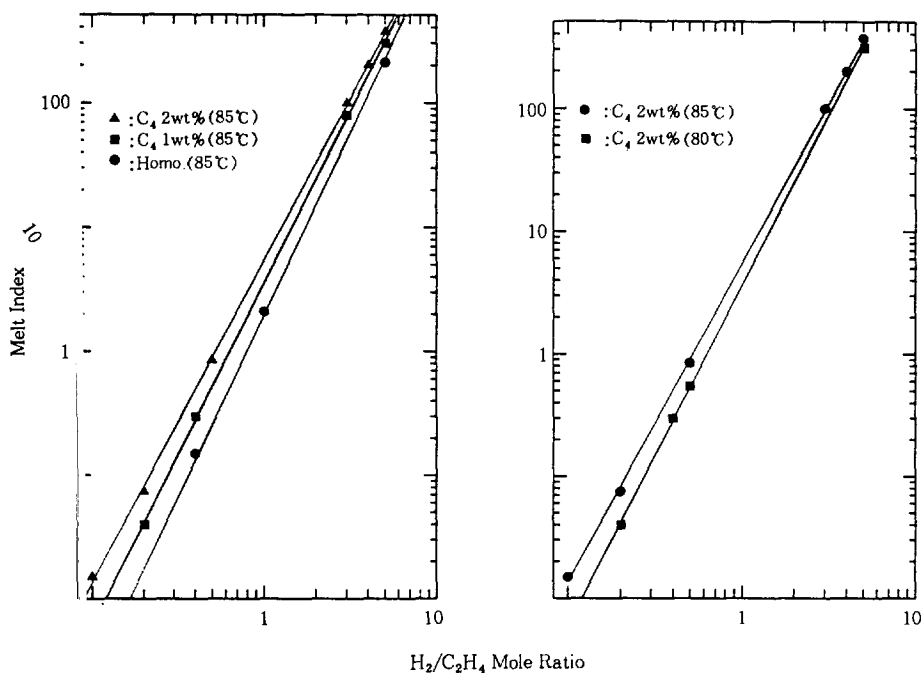


Fig. 3. Relationship between melt index and mole ratio of H_2/C_2H_4 in the vapor phase at slurry polymerizations; Polymerization conditions : $Ti=0.02$ mmol/L-hexane, $Al/Ti=200$ mole ratio, time=2hr.

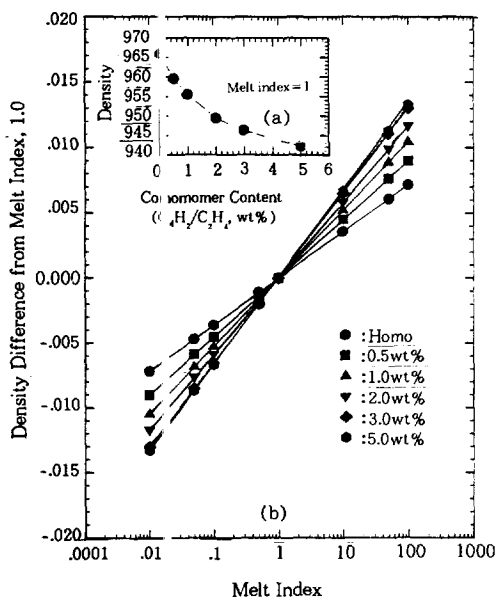


Fig. 4. Density correction for melt index.

는 좁아지는 경향을 보였는데, 이러한 경향을 Chien³¹ Al/Ti 의 몰비가 증가함에 따라 연쇄이동이 증

가에 기인하는 것으로 설명하였다.

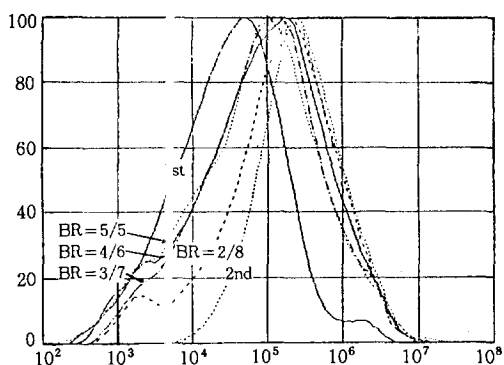
중합방식에 따른 고분자의 기본물성의 영향을 Table 2와 Fig. 5, 6에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 단중합품인 single 1, 2는 대부분 $M_w/M_n < 10$ 이하의 고분자가 생성되고, 평행중합품인 parallel 1은 1, 2단 반응기의 BR을 달리하면 1단 반응기의 생성 고분자 ($MI=32.1$)와 2단 반응기의 생성 고분자 ($MI=0.07$)와는 상이한 분자량과 분자량분포를 갖는 최종 고분자가 생성됨을 알 수 있다. 그리고 parallel 1보다 MI_1 (1단 반응기의 생성 MI)과 MI_2 (2단 반응기의 생성 MI)의 차가 크지 않은 parallel 2 ($MI_1=12$, $MI_2=0.03$, $BR=5/5$)는 일반적으로 단중합에서 생성되는 고분자의 분자량분포와 거의 같은 값 ($MWD=8.77$)을 나타내지만 고 MI 와 저 MI 가 적정비율로 블렌드되어 있어 같은 MI 의 단중합 고분자와는 가공성, 기계적 물성이 상이할 것으로 판단되어 평행중합은 물성보완에는 효과적일 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 parallel 1의 BR 이 달라짐에 따라 high polymer tail 또는 low polymer

Table 2. Effects of Polymerization Mode on the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution

Div.	Single 1	Sing 2	Parallel 1						Parallel 2	Cascade 1			Cascade 2			Cascade 3
			1st	2nd	BR =2/8	BR =3/7	BR =4/6	BR =5/5		1st	2nd	Product	1st	2nd	Product	
Density	0.9535	0.968	0.9696	0.9588	0.9612	0.9620	0.9630	0.9641	0.9635	0.9580		0.9512	0.9556		0.9480	0.9585
MI	0.81	5.2	32.1	0.07	0.16	0.35	0.41	0.95	0.32	780	0.004	0.04	35	0.04	0.47	0.36
η	2.22	1.61	1.05	3.61	2.99	2.76	2.51	2.24	2.74	0.60		3.03	1.023		2.400	2.75
γ_2	162	1010	73	66.1	79.1	174	247	665	156			130			420	345
NNI	26.3	27.4	22.9	141	36.3	35.4	51.2	70.3	42.7			200			82	72.4
M_n	39082	22061	6200	94070	16700	12260	8810	7530	28670	2650		10501	6100		24830	16740
M_w	1413939	162813	83170	385590	302560	226260	240450	218110	251400	10000		424368	51580		295640	307341
M_w/M_n	6.20	7.38	13.4	4.1	18.1	18.4	27.3	28.9	8.77	23.5		40.41	8.5		11.9	18.34

**Fig. 5.** Molecular weight distribution curves of polyethylene according to blend ratio of 1st and 2nd reactor in parallel 1.

tail이 존재하는 분자량분포를 나타내지만 적정 BR인 5/5의 경우에도 분자량분포는 넓은 unimodal형을 벗어나지 못함으로 bimodal형의 분자량분포를 갖는 고분자를 얻기 위해서는 두 반응기의 MI차가 상당히 커야 할 것으로 생각된다. 그러나 MI차가 클 경우 고분자 블렌드시 불균일성과 고MI의 고분자가 생성되는 반응기의 생산성 등의 문제점이 야기될 것으로 판단되어 평행중합은 bimodal형 고분자 생성에는 부적합한 것으로 생각되었다.

Fig. 6 (a)는 $MI_1=780$, $MI_2=0.004$ (계산치), MI_p (최종 생성 고분자 MI)=0.04인 cascade 1의 GPC분석 결과로 MI_1/MI_2 비 (780/0.004, BR=5/5)가 커짐에 따라 가공성이 우수한 저분자량체와 기계적 물성이 우수한 고분자량체가 존재하는 bimodal형의 분자량분포를 갖는 고분자가 생성됨을 알 수 있

다.

Fig. 6 (b)는 연속중합으로 1단 반응기에서 $MI_1=35$ 의 고분자를 중합한 후 2단 반응기에서 중합하여 $MI_p=0.47$ 인 cascade 2를 MI_p 가 유사한 parallel 1 ($MI_1=32$, $MI_2=0.07$, $MI_p=0.41$, BR=4/6)과 비교한 것이다.

여기서 MI는 전단응력 ($\tau=197,600$ dynes/cm²) 하의 한 점의 점도만을 비교하고 있고, chain branching에 의하여 가교 등이 일어날 수 있어, 엄밀한 비교는 무리가 있으나 유사 MI_p 를 갖는 cascade 2와 parallel 1 (BR=4/6)간에는 M_n , M_w , MWD 등에서 많은 차가 있음을 알 수 있고, cascade 2의 경우에는 parallel 1 (BR=4/6)에 비하여 분자량분포가 좁고 균일성은 있으나 Fig. 6 (b)의 GPC그림으로 보아 bimodal형으로 보기는 어려워 bimodal형의 고분자를 얻기 위해서는 cascade 1과 같이 MI_1/MI_2 비 (=780/0.004)가 커야 함을 알 수 있다.

Table 2에서 cascade 3 ($MI_1=120$, $MI_2=0.03$ (계산치), $MI_p=0.36$)은 parallel 1 (BR=3/7)과 MI_p 가 유사한 경우로 parallel 1 (BR=3/7)과 분자량분포는 유사하나 M_n 과 M_w 가 상이함을 알 수 있고 뒤에서 검토하는 성형성을 판단하는 γ_2 값은 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 MI_p 는 유사하나 cascade 3은 성형성을 제어하는 고MI가 parallel 1 (BR=3/7)경우보다 높고 (120>32), 기계적 물성을 제어하는 저MI가 상이 (0.03≠0.07)하기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같은 실험 결과로부터 bimodal형 분자량분포를 갖는 중합체의 중합에는 1, 2단 반응기의 MI차가

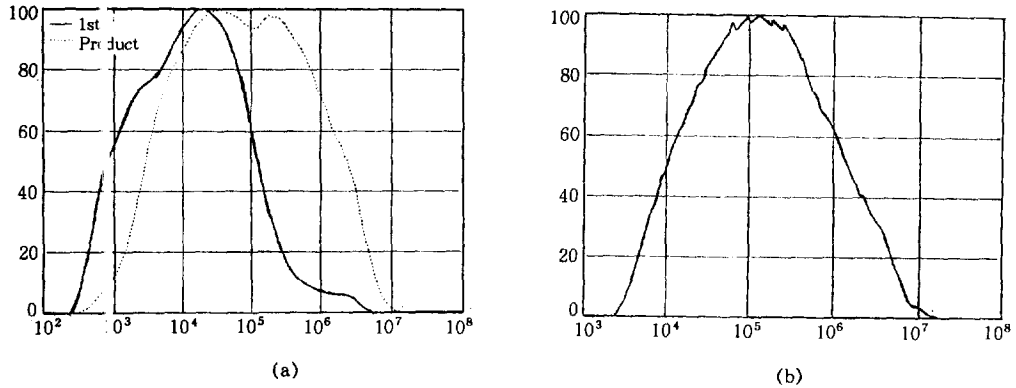


Fig. 6. Molecular weight distribution curves of polyethylene according to cascade 1 (a) and cascade 2 (b) polymerization mode.

큰 연속중합이 적합한 중합방식으로 판단되며, 이것은 촉매의 활성기에 저분자량체와 고분자량체가 같이 성장함으로 평행중합의 문제점을 해결할 수 있기 때문이다.

연속중합에서 1단 반응기의 생성 고분자와 최종 고분자의 물성은 측정할 수 있으나 2단 반응기에서의 중합은 연속적으로 진행됨으로 2단 반응기에서 순수하게 생성되는 고분자의 물성을 분리하여 측정하는 것이 불가능하다. 따라서 1단 반응기의 생성 고분자와 최종 고분자의 고유점도 및 밀도를 측정하고 BR을 이용하여 물성을 계산하는 방법들이 소개되고 있는데, 고분자의 혼합계의 고유점도는 각 성분의 고유점도와 BR에 의한 상승평균의 상관관계가 있고, 밀도는 산술평균의 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다.¹⁸

고분자의 고유점도를 측정하여 MI와 상관관계를 검토한 결과 다음과 같은 상관관계식이 존재함을 알 수 있었다.

$$\log \eta = A - B \cdot \log MI$$

본 연구에서는 M_n/M_w 가 30이하의 고분자에서는 $A=0.758$, $B=0.208$ 의 실험치를 얻었다.

연속중합인 cascade 1, 2, 3의 MI_2 는 전술한 관계식을 이용하여 MI_1 과 MI_p 에 따른 고유점도를 구하여 BR로 계산하였다. 또한 밀도는 산술평균값이 측정치와 상당히 일치하였다.

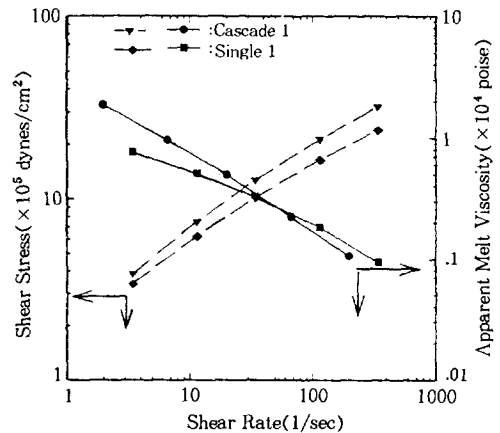


Fig. 7. Apparent melt viscosity and shear stress vs. shear rate for two samples at 190 °C.

용융 특성. Table 1에서 분자량과 분자량분포 등이 상이한 두 시료 (single 1과 cascade 1)를 선택하여 흐름곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7의 전단속도와 전단응력 곡선에서 cascade 1이 single 1에 비해 동일한 낮은 전단속도에서 같은 변형을 시키기 위해서는 더 큰 전단응력이 요구됨으로 cascade 1이 고분자량체가 많고, 높은 전단속도에서는 single 1이 cascade 1보다 적은 힘을 필요로 함으로 cascade 1이 저분자량체도 많음을 알 수 있어 cascade 1이 분자량분포가 넓은 것을 알 수 있었다.

Fig. 7의 전단속도와 겉보기 점도 곡선에서 두 시료의 전반적인 경향은 낮은 전단속도에서 겉보기 용

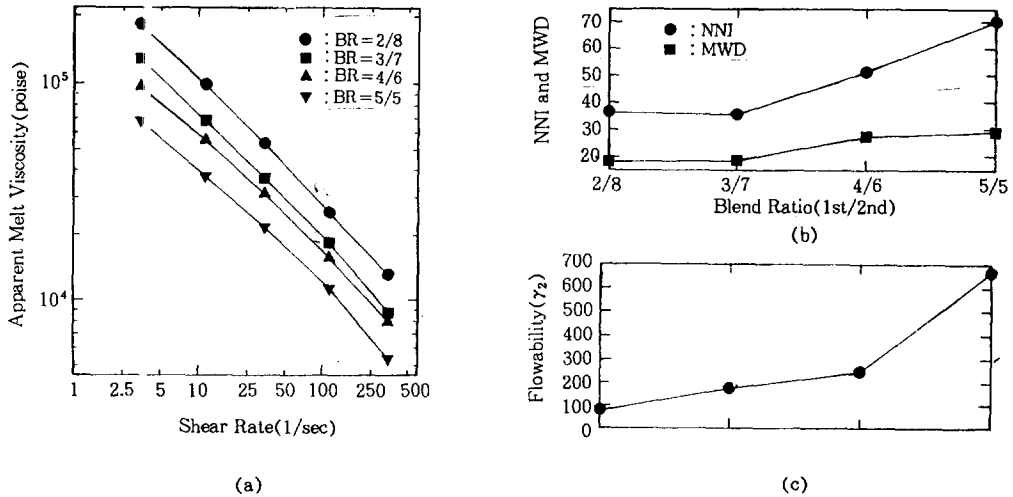


Fig. 8. Flow curves, MWD and flowability according to blend ratios of 1st and 2nd reactor in parallel 1 (MWD : determined by GPC, NNI and flowability : calculated by flow curve data).

용 점도 차는 상당히 크지만 높은 전단속도에서는 disentanglement 때문에 줄어들게 된다. 그러나 cascade 1이 single 1에 비해 전단속도의 변화에 대응하는 겔보기 용융 점도의 감소 (shear thinning)가 큼에 따라 분자량분포가 넓은 cascade 1의 겔보기 용융 점도값이 낮음을 알 수 있었는데, 분자량분포가 넓으면 더 큰 사슬 얽힘이 일어나 겔보기 용융 점도가 낮고, 탄성이 더 크며, 디이 팽윤도 더 큰 것으로 알려져 있다.³⁴

Marques 등은 ASTM D3856을 기초로 capillary rheometer를 사용하여 규정온도에서 전단속도와 전단응력의 흐름곡선에서 $\tau_1 = 4 \times 10^5$ dynes/cm²에 대응하는 $\dot{\gamma}_1$ 과 $\tau_2 = 24 \times 10^5$ dynes/cm²에 대응하는 $\dot{\gamma}_2$ 비 (γ_2/γ_1)를 NNI (non newtonian index)로 정의하여¹² 낮은 전단속도에서는 고분자의 high tail의 영향이 크고, 높은 전단속도에서는 low tail의 영향이 큼을 이용하여 분자량분포를 추정하였다. 즉 NNI가 크면 분자량분포가 넓음을 의미하며, 또한 $\dot{\gamma}_2$ 는 성형성이 양호한 저분자량측을 나타냄으로 성형성을 평가할 수 있고 $\dot{\gamma}_1$ 은 반대의 의미를 내포한다.

Cascade 1과 single 1의 NNI값을 비교하면 200, 26으로 GPC분석과 동일한 경향을 나타내어 NNI값으로 분자량분포를 상대 비교할 수 있었다.

Fig. 8은 Table 2의 parallel 1에서 BR에 따른 용

융물성을 나타내었는데, Fig. 8 (a)에서 전단속도가 증가함에 따라 겔보기 용융 점도는 감소하고, BR이 증가하여 분자량분포가 넓어지면 동일 전단속도에서 전단응답이 커짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 8 (b)에서 보는 바와 같이 NNI와 MWD는 동일한 경향을 나타내고, Fig. 8 (c)에서는 BR이 증가함에 따라 성형성을 향상시키는 고MI성분이 증가하여 γ_2 가 증가함을 알 수 있었다.

결 론

회분식 단중합에서 중합조건에 따른 고분자의 기본 물성을 조사한 결과, 촉매농도, 중합온도, 수소/에틸렌 몰비, 단량체 분압, 공단량체 함량의 증가에 따라 분자량은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 수소농도가 높아지면 다른인자에 관계없이 분자량은 하나의 선으로 수렴하여 수소농도의 영향이 지배적으로 나타나 MI와 수소농도의 상관관계를 $\log MI = A \cdot \log (H_2/C_2H_4) + B$ 로 표시할 수 있었다. MI=1을 기준으로 MI증가에 따른 밀도의 편차는 공단량체의 함량에 따라 기울기 값이 변하는 경향을 보여 분자량과 공단량체의 함량에 따른 밀도 상관관계를 $Density = D_{MI=1} + C + D \cdot \log MI$ 로 나타낼 수 있었다.

단중합, 평행중합 및 연속중합에서 얻은 유사한 MI

를 갖는 고분자를 분석한 결과 M_n , M_w , MWD 등이 상이함을 알 수 있어 중합방식을 달리함에 따라 다양한 기본물성을 갖는 고분자가 생성됨을 알 수 있었다. 평행중합은 BR의 변화에 따라 high polymer tail 또는 low polymer tail이 존재하는 고분자를 생성시킬 수 있어 가공성과 기계적 물성의 보완에는 적합하나 bimodal형의 고분자 생성에는 부적합한 중합방식으로 판단되었다. Bimodal형의 분자량분포를 갖는 고분자의 생성은 각 단의 생성 분자량 차이가 상당히 큰 연속중합이 효과적일 것으로 판단되었는데 이것은 1단, 2단 반응기의 분자량 차가 심하여도 촉매의 활성점에 저분자량체와 고분자량체가 같이 성장하여 평행반응의 문제점인 고분자 블렌드의 불균일성과 저분자량체가 생성되는 반응기의 생산성 등을 해결할 수 있을 것으로 생각되었다.

고분자의 용융특성을 분석한 결과 겉보기 용융 점도는 전단속도가 높아짐에 따라 감소하였고, 분자량분포에 따라 그 의존성이 상이함을 알 수 있었다. NNI값의 경향은 GPC에 의해 측정된 분자량분포와 같은 경향을 보여 간편한 분자량분포 측정에 효과적이며, γ_2 값으로 성형성을 판단할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3883 (1960).
2. F. J. Karol, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2654 (1961).
3. J. W. Begley, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 319 (1966).
4. J. R. Crabtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 959 (1973).
5. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 255 (1975).
6. E. J. Nagel and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 372 (1980).
7. R. W. Nunes, J. R. Martin, and J. F. Johnson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 105 (1982).
8. U. Zucchini and G. Cecchin, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 101 (1983).
9. S. Floyd, T. Hiskanen, T. W. Taylor, G. E. Mann, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1021 (1987).
10. Dupont, U. S. Patent 3,645,992 (1972).
11. Union Carbide, U. S. Patent 3,709,853 (1973).
12. M. M. V. Marques, C. P. Nunes, P. J. T. Tait, and A. R. Dias, *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 209 (1993).
13. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer (Korea)*, **14**(6), 653 (1990).
14. J. D. Han, J. H. Kim, and S. I. Woo, *Hwahak Konghak*, **27**(2), 206 (1989).
15. L. L. Bohm, H. F. Enderle, and M. Fleissner, "Catalyst Design for Tailor-made Polyolefin", Eds. K. Soga and M. Terano, p. 351, Kodansha, Tokyo, 1994.
16. J. J. Van Loon, *Speciality Plastics 94*, Ed. Maack Business Services, Session II, Zurich, 1994.
17. Mitsui Petrochem., Jap. Patent Kokai, 63-40,802 (1988).
18. Mitsui Petrochem., Jap. Patent Kokai, 63-58,846 (1988).
19. T. Tano, S. Ikai, and M. Shimazu, *J. Polym. Sci.*, **23**, 1455 (1985).
20. N. Kashiwa, A. Mizuno, and S. Minami, *Polymer Bulletin*, **12**, 105 (1984).
21. T. T. Pakkanen, E. Vafasarja, T. A. Pakkanen, E. Iiskola, and P. Sormunen, *J. Catalysis*, **121**, 248 (1990).
22. E. B. Sandeil, "Colorimetric Determination of Traces of Method", 3rd Ed., p. 868, Interscience, New York, 1958.
23. A. I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis", p. 788, Lonmana, London, 1961.
24. R. V. Chaudhari, P. A. Ramachandran, *AIChE*, **26**, 177 (1980).
25. T. N. Zweitering, *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 244 (1958).
26. S. Floyd, R. A. Hutchinson, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5451 (1986).
27. N. Kashiwa, U. S. Patent 4,370,455 (1983).
28. E. W. Duck, D. Grant, A. V. Butcher, and D. G. Timms, *Eur. Polym. J.*, **40**, 77 (1974).
29. R. Spitz, M. Patin, P. Robert, P. Masson, and J. Dupuy, "Catalyst Design for Tailor-made Polyolefin", Eds. K. Soga and M. Terano, p. 109, Kodansha, Tokyo, 1994.
30. D. Romanini, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **19**(2), 201 (1982).
31. M. N. Berger, G. Boocock, and R. N. Harward, *Adv. Catal.*, **19**, 24 (1969).
32. H. Meyer and K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.*, **57**, 211 (1977).
33. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 1893 (1963).
34. C. D. Han, T. C. Yu, and K. U. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1149 (1971).