

고활성 촉매를 사용한 프로필렌 중합 ; Ⅲ. 에틸렌과의 공중합

이 동 호 · 유 근 훈 · 정 한 모* · 정 영 태**

경북대학교 공과대학 고분자공학과 · *울산대학교 화학과 · **대한유화공업(주) 연구개발실
(1989년 8월 2일 접수)

Polymerization of Propylene with High-Activity Catalysts; Ⅲ. Copolymerization with Ethylene

Dong-Ho Lee, Kun-Hoon You, Han-Mo Jeong,* and Young-Tae Jeong**

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

**Dept. of Chemistry, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea*

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

(Received August 2, 1989)

요 약 : 지지제인 염화마그네슘을 침전법으로 처리하여 사염화티탄과 반응시켜 얻은 고활성 촉매와 TEA로 에틸렌과 프로필렌을 공중합할 때 촉매성분의 숙성시간, 촉매성분의 농도비, 중합시간, 중합온도, 단량체의 공급비, 첨가제인 Lewis 염기등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 촉매계에서 촉매의 활성은 숙성시간이 길수록 감소하였고, 촉매성분의 농도비가 증가함에 따라 활성이 증가하다가 $[Al]/[Ti]=40$ 이상에서는 거의 일정하였다. 중합시간에 따라 활성은 증가하였으며 중합온도는 $40^{\circ}C$ 부근에서 최대 활성을 나타내었다. 또한 첨가제인 외부 Lewis 염기가 들어감에 따라 활성이 감소하였다. 공중합체내에 포함된 프로필렌의 함량은 촉매성분의 숙성시간, 촉매성분의 농도비, 중합온도등에 대하여 거의 영향을 받지 않았으며 중합시간에 따라서는 약간 증가하였다. 또한 외부 Lewis 염기로서 DOP나 EB가 들어감에 따라 공중합체내의 프로필렌 함량은 변하였다.

Abstract : The copolymerization of ethylene-propylene with $MgCl_2/TiCl_4$ -TEA system in n-hexane has been studied in which the supporter $MgCl_2$ was treated by precipitation method. This catalyst system showed maximum activity at the polymerization temperature of $40^{\circ}C$. The activity of this catalyst system was decreased with lapse of aging time and addition of Lewis base as an additive. The activity was increased with the catalyst components ratios, but above $[Al]/[Ti]=40$, nearly constant. The aging time of the catalyst system, catalyst components concentration ratios and polymerization temperature had nearly no effect on the content of propylene units in the copolymer. The propylene content, however, was slightly increased with polymerization time. When dioctylphthalate of ethyl benzoate as Lewis base was added, the content of propylene units in the copolymer was changed.

서 론

에틸렌과 프로필렌의 공중합체인 **EPR**은 다른 합성고무들 보다 비교적 값이 싸며 전 사슬이 포화되어 있기 때문에 화학적으로 불활성을 가져 노화에 대한 저항성, 오존의 파괴에 대한 저항성, 화학약품에 대한 저항성을 가지므로 공업적으로 많은 연구가 진행되어 있다.¹

이들의 공중합체에서는 사용하는 촉매계에 따라 불규칙 공중합체나 블록 공중합체를 얻을 수 있고 그 성질도 다르다. 일반적으로 AlEt_2Cl 와 같은 유기 알루미늄 화합물과 함께 사용된 VOCl_2 나 VCl_4 의 촉매는 불규칙 공중합체를 주거나 적당한 교대 공중합체를 준다.²

반면에 입체규칙성 중합으로 *isotactic* 폴리프로필렌을 얻을 수 있는 TiCl_4 의 화합물과 같은 불균일 촉매로는 블록 공중합체를 얻을 수 있다.³

블록 공중합체는 플라스틱으로써 단일중합체인 폴리프로필렌보다 좋은 유동성을 가지고 응력균열에 대한 우수한 저항성을 가지며 탄성과 낮은 *mold shrinkage*를 가진다. 또한 불규칙 공중합체는 높은 탄성 rebound와 낮은 유리전이온도를 가지므로 세척병, 시이트, 파이프, 섬유, 케이블 덮개 등으로 많이 사용되어진다.

본 연구에서는 에탄올을 사용한 침전법으로 염화 마그네슘을 처리하여 얻은 촉매⁴로 에틸렌과 프로필렌을 공중합한 후 생성된 공중합체의 조성을 **FT-IR**과 $^{13}\text{C-NMR}$ 등을 이용하여 조사하였다. 그리고 이들 공중합체의 조성과 수율 등에 영향을 미치는 숙성시간, 촉매성분 농도비, 중합시간, 중합 온도, 단량체의 공급비등의 효과를 조사하였으며 첨가제인 Lewis 염기의 종류 및 농도 등이 미치는 영향도 아울러 조사하였다.

실 험

시 약

본 실험에 사용된 에틸렌과 프로필렌은 대한유화

(주)에서 제공받아 정제하지 않고 사용하였으며 용제로 사용된 n-헥산은 정제하여 사용하였다. 무수에탄올(Merck, 특급, 독일), 벤조산에틸(Junsei Chemical Co., 일급, 일본 : 이하 **EB**로 표기), 무수 염화마그네슘(MgCl_2 , Toho Titanium Co., 일본), 삼에틸알루미늄(**TEA**), dioctyl phthalate(**DOP**) 등은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

공중합

염화마그네슘을 에탄올에 녹인 후 침전법으로 처리하고 사염화티탄과 반응시켜 얻은 촉매⁴로 450ml 고압반응기(Parr Instrument Co., U. S. A)에서 공중합을 행하였다. 반응물은 질소분위기하에서 용제인 n-헥산, **TEA**, 외부Lewis염기, 지지된 티탄촉매의 순으로 주입하고 이들 촉매성분을 일정 시간 숙성시킨 후 전체압력이 4 Kg/cm^2 가 되도록 에틸렌과 프로필렌의 혼합 단량체를 계속 공급하면서 일정온도에서 일정시간 동안 공중합을 하였다. 1시간 동안 공중합한 후 소량의 메탄올을 주입하여 반응을 정지시킨 다음 실온으로 냉각하였다. 생성물을 다량의 메탄올로 침전시킨 후 유리거르개로 걸러 진공건조기에서 60°C 로 48시간 진공건조하였다. 이때 얻은 공중합체의 무게로 촉매의 활성($\text{kg-EPR/g-Ti}\cdot\text{h}$)을 얻었다.

공중합체의 조성분석

공중합체의 특성피이크를 알기위해서 **FT-IR** 분광기(Bruker IFS-45)로 전영역의 흡수스펙트럼을 구하였다. 이들 피이크를 사용하여 공중합체내에 있는 프로필렌의 함량을 구하는 방법은 몇가지 알려져 있으나 본 연구에서는 P. J. Corish⁵의 방법을 따랐다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광기(Bruker)를 이용하여 1,2,4-trichlorobenzene과 benzene- d^6 으로 10% 용액을 만들어 135°C 에서 측정하였다.⁶

결과 및 고찰

공중합체의 조성분석

단일중합체인 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 일정한 몰비로 균일하게 섞어 만든 필름의 IR 스펙

트럼에서 1377cm^{-1} 부근에서 나타나는 CH_3 group의 bending 진동수와 1460cm^{-1} 부근에 나타나는 CH_2 group의 scissoring 진동수의 상대적인 강도의 비를 구하여 검량선을 만든 후 공중합체내에 있는 프로필렌 함량을 구하였으며 이때 필름의 두께에 대한 영향을 거의 없었다.⁵ 공중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼도 구하여 Fig. 1에 나타내었다. 이때 각 탄소에 대한 명명과 각 피이크에 대한 표시는 Fig. 1과 같으며² 여기서 P는 일차탄소를 표시하며 S는 이차탄소, T는 삼차탄소를 각각 나타내었다.

각 피이크의 상대적 강도에서 dyad와 triad의

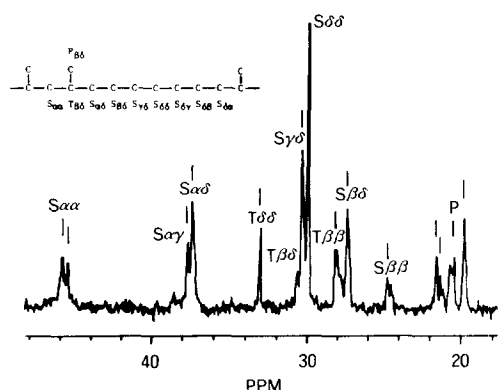


Fig. 1. ^{13}C -NMR spectrum of copolymer(propylene content:44 mol %).

sequence distribution을 구하여² Table 1에 나타내었다.

위의 ^{13}C -NMR로 구한 프로필렌의 함량과 FT-IR 분광분석으로 구한 프로필렌의 함량을 Table 2에 비교하였다.

Table 2에서 보면 $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ 의 비가 커짐에 따라 공중합체내의 프로필렌 함량은 계속 증가하였는데 FT-IR 분광분석으로 구한 함량은 상당한 오차를 보였으나 ^{13}C -NMR분광분석으로 구한 것은 $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ 비가 커짐에 따른 공중합체내의 프로필렌 함량의 증가 경향이 비교적 좋은 결과를 나타내었다.

숙성시간의 영향

촉매의 두 성분을 혼합하여 접촉시켜 둔 시간 즉 숙성시간의 변화에 따라 수율이 변한다고 알려져 있다. G. Natta 등은 사염화바나듐-삼핵실알루미늄 촉매계를 사용한 에틸렌-프로피렌 공중합에서 숙성시간의 증가에 따라 수율은 감소하였고 공중합체내에 있는 프로필렌의 함량은 변화가 없다고 보고하였다.⁷

이와같이 숙성시간이 중합반응에 영향을 주기 때문에 숙성시간에 따른 공중합체의 수율과 조성의 변화를 구하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서

Table 1. Monomer Composition, n-ad Sequence Distribution, and r_1 and r_2 Values Obtained from ^{13}C -NMR Spectra for Samples S1-S8

Run No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
$[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ (gas phase)	1/4	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1	4/1	5/1
PP	0.11	0.16	0.18	0.30	0.33	0.46	0.52	0.50
PE	0.33	0.36	0.41	0.36	0.38	0.30	0.29	0.33
EE	0.56	0.48	0.41	0.34	0.29	0.24	0.19	0.17
PPP	0.07	0.09	0.13	0.28	0.39	0.45	0.52	0.48
PPE	0.03	0.04	0.04	0.06	0.03	0.03	0.04	0.03
EPE	0.13	0.17	0.15	0.14	0.06	0.09	0.09	0.13
PEP	0.05	0.06	0.12	0.08	0.09	0.06	0.04	0.09
EEP	0.27	0.24	0.24	0.11	0.20	0.20	0.16	0.12
EEE	0.45	0.40	0.32	0.33	0.23	0.17	0.15	0.15
r_1	1.02	1.06	1.19	2.24	3.58	5.65	5.77	5.96
r_2	2.23	2.23	1.48	1.40	0.74	0.87	0.79	0.52

Table 2. The Comparison of Propylene Contents in Copolymer

Run No.	[C ₃ H ₆]/[C ₂ H ₄] (gas phase)	[C ₃ H ₆]/[C ₂ H ₄] (solution phase)	C ₃ H ₆ Content(mol %) by the FT-IR Method	C ₃ H ₆ Content(mol %) by the ¹³ C-NMR Method	
				Dyad	Triad
S1	1/4	0.30	27	27	23
S2	1/3	0.40	28	34	30
S3	1/2	0.60	43	39	32
S4	1/1	1.19	44	47	47
S5	2/1	2.23	45	52	48
S6	3/1	3.57	44	61	57
S7	4/1	4.55	55	66	66
S8	5/1	5.88	53	66	64

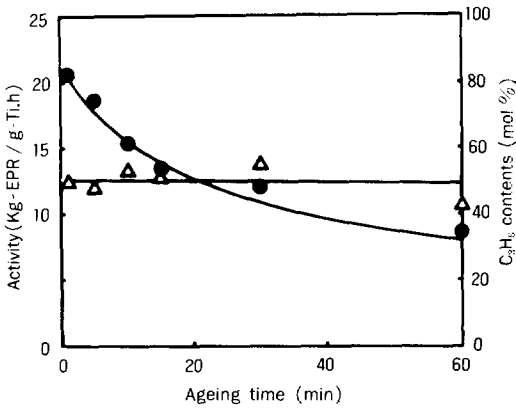


Fig. 2. Effects of aging time on the yield (●) and propylene contents (▲) of EPR produced with MgCl₂/TiCl₄-AlEt₃ [Ti]=1.04×10⁻⁴ mol/l, [Al]/[Ti]=52, 200 ml hexane, 4Kgf/cm², T=50°C, t_p=60 min, [C₃H₆]/[C₂H₄]=1/1(gas phase). T: polymerization temperature, t_p: polymerization time.

알수 있듯이 숙성시간이 길어질수록 공중합체의 수율은 감소하였는데 이는 단량체의 부재시 초기에 생성된 촉매의 활성점이 차차 감소되었기 때문이라고 생각되었다.⁸ 또한 공중합체내에 있는 프로필렌의 함량은 숙성시간에 관계없이 거의 일정하였다.

촉매성분 농도비의 영향

A. Zambelli 등에 의하면 사염화바나듐-염화이에틸알루미늄 촉매계를 사용하여 프로필렌을 중합하여 본 결과, 사염화바나듐의 농도가 일정할 경우에 염화이에틸알루미늄의 농도가 증가할수록 중합

체의 수율은 증가하였으나 중량평균분자량은 감소하는 경향을 볼 수 있었고 염화이에틸알루미늄의 높은 농도에서 얻어진 중합체는 입체규칙성이 낮다고 보고하였다.⁹ 또 G. Natta 등에 의하면 사염화바나듐-TEA 촉매계를 사용하여 에틸렌-프로필렌 공중합시 사염화바나듐의 농도가 일정할 때 TEA의 농도가 증가될수록 수율이 증가되는 것이 아니고 [TEA]/[사염화바나듐] 비가 2.5에서 최대의 수율이 얻어졌고 공중합체내의 프로필렌함량은 일정하다고 보고하였다.⁷

이와 같이 유기알루미늄화합물의 농도가 중합에 영향을 미치므로 지지된 티탄촉매 농도를 일정하게 두고 TEA의 농도를 변화시키면서 공중합한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 [Al]/[Ti]의 비가 40 이하에서는 수율이 크게 증가하다가 40이상에서는 거의 일정한 경향을 나타내었다. 또 얻어진 공중합체내에 포함된 프로필렌 함량은 [Al]/[Ti]의 농도비에 관계없이 거의 일정하였다.

중합시간의 영향

C. Cozewith에 의하면 염화이아세틸아세톤산바나듐-염화이에틸알루미늄 또는 삼염화바나듐-염화이소부틸알루미늄 촉매계를 사용하여 에틸렌-프로필렌 공중합을 상압에서 행할 때 시간의 증가에 따라 수율은 증가하였으나 조성은 시간의 함수가 아니라고 보고하였다.¹⁰

그러므로 중합시간이 공중합체의 수율 및 조성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $MgCl_2/TiCl_4-TEA$ 촉매계를 사용하여 중합시간을 변화시키면서 중합하여 본 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 중합시간의 증가에 따라 얻어진 중합체의 수율은 증가하였으나 곽선의 기울기 즉 중합속도는 차차 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는 시간이 경과함에 따라 촉매의 활성점이

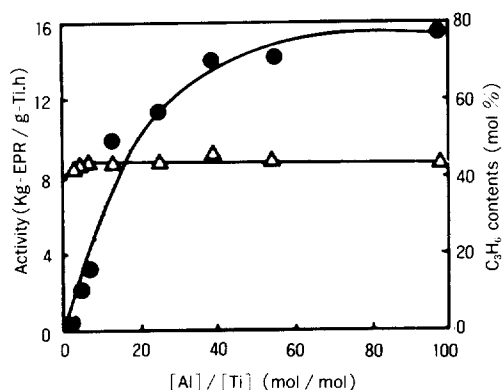


Fig. 3. Effects of $[Al]/[Ti]$ on the yield (●) and propylene contents (▲) of EPR produced with $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$. $[Ti]=1.44 \times 10^{-4}$ mol/l, 200 ml hexane, 4 Kg f/cm^2 , $T=50^\circ C$, $t_a=1$ min, $t_p=60$ min, $[C_3H_6]/[C_2H_4]=1/1$ (gas phase). t_a : aging time.

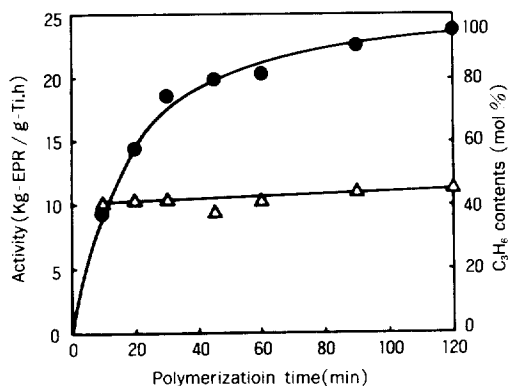


Fig. 4. Effects of polymerization time on the yield (●) and propylene contents (▲) of EPR produced with $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$, $[Ti]=9.73 \times 10^{-5}$ mol/l, $[Al]/[Ti]=52$, 200ml hexane, 4Kg f/cm^2 , $T=50^\circ C$, $t_a=1$ min, $[C_3H_6]/[C_2H_4]=1/1$ (gas phase)

감소하였기¹¹ 때문이라고 생각되었다. 또 얻어진 공중합체에 포함된 프로필렌의 함량은 중합시간에 대해 거의 변하지 않았으나 약간 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 두 단량체 중 에틸렌의 반응성이 크기때문에 혼합단량체가 계속 공급되는 본 실험의 경우에 중합에 진행됨에 따라서 에틸렌의 부분압력이 작아지기 때문이라고 생각되었다.¹¹

중합온도의 영향

T. Keii에 의하면 삼염화티탄-TEA 촉매계에서 $55^\circ C$ 이상의 중합온도에서는 온도가 증가함에 따라 폴리프로필렌의 입체규칙성은 증가하고 촉매활성점의 수는 온도변화에 대해 비가역적으로 감소한다고 보고하였다.¹² 한편 H. L. Hsieh에 의하면 $MgCl_2/EB/TiCl_4$ 촉매계에서 폴리프로필렌의 최대 수율을 $60^\circ C$ 에서 얻었는데 이는 보다 높은 온도에서 활성점이 불안정하기 때문이라고 보고하였다.¹³ 또한 G. Natta 등은 단량체의 반응성비는 중합온도에 영향을 없다고 보고하였다.⁷

이와 같이 중합온도가 촉매의 활성과 중합체의 구조에 영향을 미치므로 중합온도에 따른 촉매의 활성과 공중합체 내에 있는 프로필렌의 함량을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수

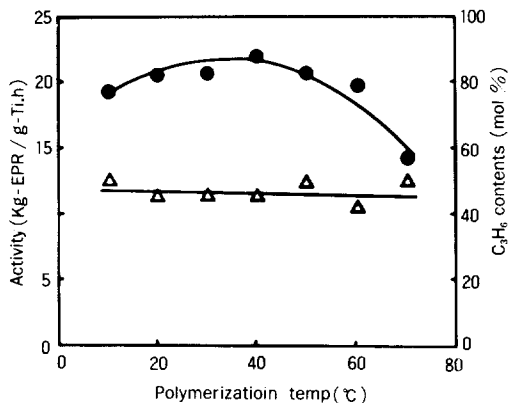


Fig. 5. Effects of polymerization temperature on the yield (●) and propylene contents (▲) of EPR produced with $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$. $[Ti]=1.04 \times 10^{-4}$ mol/l, $[Al]/[Ti]=52$, 200ml hexane, 4Kg f/cm^2 , $t_a=1$ min, $t_p=60$ min, $[C_3H_6]/[C_2H_4]=1/1$ (gas phase)

있듯이 중합온도가 40°C 근처에서 최대의 활성을 나타내었다. 또 공중합체내에 있는 프로필렌 함량은 중합온도에 관계없이 거의 일정하였다.

단량체의 공급비

단량체의 공급비가 공중합체의 수율과 조성, 단량체의 반응성비 등에 영향을 주는 것이 널리 알려져 있다.^{6,10}

그러므로 단량체의 공급비에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 프로필렌의 공급비가 커질수록 공중합체의 수율은 초기에 증가하다가 차차 감소하면서 큰 변화가 없었으나 프로필렌의 함량은 계속하여 증가하였다.

또한 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 구한 dyad의 값을 이용하여 아래식으로 단량체의 반응성비를 구할 수 있었다.^{1,6}

$$r_1 = k_{11} / k_{12} = 2(EE) / (PE)X$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} = 2(PP)X / PE$$

여기서 X = [공급된 에틸렌] / [공급된 프로필렌]이며 이들은 용제인 n-헥산에 대한 단량체의 용해도 비로서 각각 구하였다.^{14,15} 이렇게 구한 반응성비를 Table 1에 나타내었으며 여기서 알

수 있듯이 [C₃H₆] / [C₂H₄] 공급비가 커질수록 r₁값은 크게 증가하였고 r₂값은 감소하였다. 즉 프로필렌의 공급비가 작아짐에 따라 r₁값이 적어지고 r₂값이 커지게 되었는데 이러한 현상은 M. Kakugo가 고압에서 TiCl₃-Al(C₂H₅)₂Cl 촉매계를 사용한 공중합결과⁶와 일치하였으며 이는 두 단량체중 에틸렌의 반응성이 크기 때문에 중합이 진행됨에 따라서 에틸렌의 부분압력이 작아지기 때문이라고 생각되었다.¹¹ 또한 [C₃H₆] / [C₂H₄] 공급비에 따라 반응성비가 변하는 것은 본 촉매계의 활성점이 여러종류라는 것을 암시하였다. 이와는 대조적으로 K. Soga, D. H. Lee 등은 초고압체구축성 촉매인 Cp₂TiMe₂-TiCl₃처럼 한 종류의 활성점을 가지는 촉매계에서는 단량체의 공급비가 변하더라도 반응성비는 거의 일정하다고 보고하였다.¹⁹

첨가제의 영향

프로필렌 중합에서 전자주개인 Lewis 염기(LB)를 첨가함에 따라 촉매의 활성은 감소하는 반면에 중합체의 입체규칙성은 개선된다는 것이 널리 알려져 있다.^{9,16,17}

그러므로 외부 LB로 EB가 첨가되었을때 중합시간에 따른 공중합체의 수율과 조성을 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

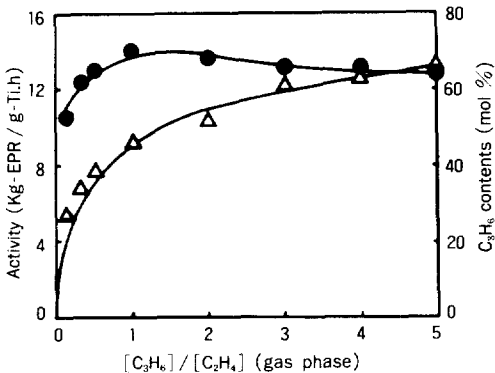


Fig. 6. Effects of feed ratios on the yield (●) and propylene contents(△) of EPR produced with MgCl₂ / TiCl₄-AlEt₃. [Ti]=1.44 × 10⁻⁴ mol / l, [Al] / [Ti]=55, 200ml hexane, 4Kgf/cm², T=50°C, t_a=1 min, t_p=60 min.

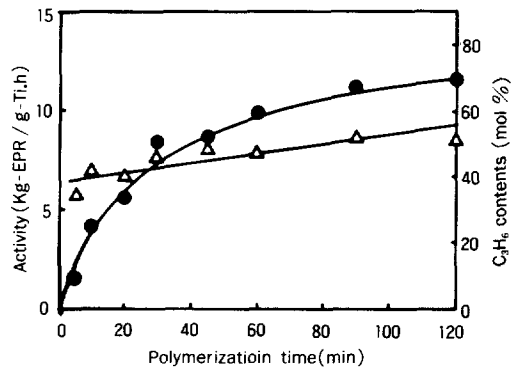


Fig. 7. Effects of polymerization time on the yield (●) and propylene contents(△) of EPR produced with MgCl₄-AlEt₃ when EB is used as an external LB [Ti]=1.11 × 10⁻⁴ mol / l, [Al] / [Ti]=55, [EB] / [Al] × 10⁻²=6.5, 200ml hexane, 4Kgf/cm², T=50°C, t_a=1min, [C₃H₆] / [C₂H₄]=1 / 1 (gas phase).

Fig. 7과 Fig. 4의 비교에서 알 수 있듯이 외부 LB로서 EB를 사용하였을 때가 사용되지 않았을 경우보다 공중합체의 수율은 작았으나 프로필렌의 함량은 더 크게 나타났다. 이러한 현상은 EB의 첨가에 따른 입체규칙성 활성점과 비입체규칙성 활성점의 상대적 양으로 설명될 수 있었다. 즉 EB가 첨가됨에 따라 입체규칙성 활성점의 수는 크게 감소하지 않으나 비입체규칙성 활성점은 상대적으로 많이 감소하여⁴ 전체적으로 활성점의 수효가 적어지게 됨에 따라 전체 수율이 감소하게 되었다. 그리고 앞에서 얘기했듯이 입체규칙성 활성점이 상대적으로 많아졌을 뿐만 아니라 입체규칙성 활성점이 에틸렌보다 프로필렌에 대해 더 큰 활성을 가지므로¹⁸ 프로필렌의 함량이 증가하게 되었다.

그러나 외부LB로 DOP가 첨가된 Fig. 8의 경우에는 공중합체의 수율뿐만 아니라 프로필렌의 함량도 외부 LB가 없는 경우보다 적게 나타났다. 이러한 사실로 외부LB인 EB와 DOP의 역할이 동일하지 않다는 것을 짐작할 수 있었다.

그리고 외부 LB가 첨가된 경우에 있어서 중합시간에 따른 공중합체의 프로필렌 함량 변화가 첨가되지 않을 경우보다 더 크게 나타났다. 이는 LB

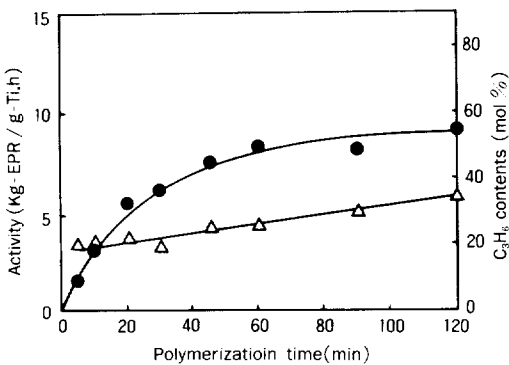


Fig. 8. Effects of polymerization time on the yield (●) and propylene contents (△) of EPR produced with MgCl₂/TiCl₄-AlEt₃ when DOP is used as an external LB. [Ti]=1.11×10⁻⁴ mol/l, [Al]/[Ti]=55, [DOP]/[Al]×10⁻²=6.5, 200ml hexane, 4Kgf/cm², T=50°C, t_a=1min, [C₃H₆]/[C₂H₄]=1/1 (gas phase).

가 중합초기에 프로필렌을 중합시키는 촉매의 활성점 중 어떤 부분을 둔화시키다가¹⁹ 중합시간이 증가함에 따라 LB의 영향이 적어지기 때문이라고 생각되었다.

결론

프로필렌 중합에서 개발사용된 고활성촉매로 에틸렌과 프로필렌을 공중합시킬때에 숙성시간, 촉매성분의 농도비, 중합시간, 촉매성분의 농도비, 중합시간, 중합온도, 단량체의 공급비, 첨가제인 Lewis염기등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

이 촉매계에서 촉매의 활성은 숙성시간이 길수록 감소하였고 중합온도가 40°C 부근에서 최대였으며 중합시간이 길어짐에 따라 증가하였다. 또한 첨가제인 외부 Lewis염기가 들어감에 따라 활성이 감소하였고 촉매성분의 농도비가 증가함에 따라 활성이 증가하다가 [Al]/[Ti]=40 이상에서는 거의 일정하였다.

공중합체내에 포함된 프로필렌의 함량은 숙성시간, 촉매성분 농도비, 중합온도 등에 대하여 거의 영향을 받지 않았으며 중합시간이 길어짐에 따라서는 약간 증가하였고 단량체 공급비에 따라서는 크게 영향을 받았다. 또한 외부 Lewis염기로서 DOP가 들어감에 따라 공중합체내의 프로필렌 함량은 크게 감소하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1985~1987년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

참고문헌

1. J. P. Kennedy and E. G. M. Tornqvist (ed.), "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", Part II, pp. 679, Interscience Publishers, New York, 1969.

2. T. Keii and K. Soga (ed.), "Catalytic Polymerization of Olefins", pp. 109, Kodansha, Tokyo, 1986.
3. K. Soga, M Ohtake, R. Ohnishi, and Y. Doi, *Polymer Commun.*, **25**, 171(1984).
4. 이동호, 민경은, 하기룡, 조원형, *폴리머*, **11**, 278(1987). 이동호, 민경은, 조원형, 정영태, *폴리머*, **13**, 68(1989).
5. P. J. Corish and M. E. Tunnicliff, *J. Polym. Sci.*, **C**, 187(1964).
6. M. Kakugo, Y. Nation, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
7. G. Natta, G. Mazzanti, A. Volvassori, and G. Sartori, *J. Polym. Sci.*, **51**, 411(1961).
8. D. -H. Lee, and C. C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2373(1980).
9. A. Sambelli, G. Natta, I. Pasquon, and R. Signorini, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 2485(1967).
10. C. Cozewith and G. Verstrate, *Macromolecules*, **4**, 482(1971).
11. Y. V. Kissin, and D. L. Beach, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1056(1983).
12. T. Keii, K. Soga, S. Go, and A. Kojima, *J. Polym. Sci.*, **C-23**, 453(1968).
13. H. L. Hsieh, *Polym. J.*, **122**, 597(1980).
14. 정영태, 김영태, 정한모, 이동호, *폴리머*, **12**, 229(1988).
15. K. Soga, D. H. Lee, and H. Yanagihara, *Makromol. Chem.*, **190**, 37(1989).
16. R. P. Quirk (ed.), "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Alkenes and Dienes", Part A, pp. 43, Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
17. R. P. Quirk (ed.), "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Alkenes and Dienes", Part A, pp. 97, Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
18. M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, and Y. Kawai, *Macromolecules*, **21**, 2309(1988).
19. K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Polymer Bulletin*, **10**, 168(1983).