

## 다중금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합 : (II) 중합속도론

김 일

울산대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 9월 18일 접수)

### Ethylene Polymerization over Multimetallic Catalysts : (II) Kinetic Study

Il Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan

(Received September 18, 1995)

**요약:** 넓은 분자량분포의 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 고효성 다중금속 촉매를 이용하여 에틸렌의 중합속도를 조사하였다. 촉매의 합성에 사용된 성분은 염화마그네슘과 전자공여체 화합물을 포함하여 사염화티탄, 사염화지르코늄, 삼염화바나듐 중에서 최소한 두가지로 구성되어 있다. 앞선 연구 결과로부터 그 성능이 우수하다고 판단된 Ti와 V(TV11), Ti와 Zr(TZ11), V와 Zr의 1:1 착물(VZ11)을 대상 촉매로 선정하였고, 공촉매의 종류와 양, 중합온도, 수소의 첨가여부, 공단량체의 첨가여부에 따라 달라지는 중합거동을 상세히 조사하였다. 또한 TV11을 SiO<sub>2</sub>에 담지시킨 촉매(TV11/SiO<sub>2</sub>)를 합성하여 여러가지 중합인자를 비교하였다. 공촉매로서 가장 적합한 것은 AlEt<sub>3</sub> 이었고 Al(i-Bu)<sub>3</sub>나 AlEt<sub>2</sub>Cl을 사용할 경우 중합속도가 크게 낮아졌으며, 중합시의 결정의 성장 형태도 달라졌다. AlEt<sub>3</sub> 공촉매의 최적량은 [Al]/[Ti+V]=70일 때 나타났으며, 과잉량의 공촉매를 가할 경우 중합속도가 낮아졌으며, 속도곡선의 형태도 달라졌다. 공촉매의 양에 따른 중합속도의 변화는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구조로 설명할 수 있었다. 본 연구에서 대상으로 한 모든 촉매는 30-80℃의 중합온도에서 안정하였으며, 평균중합속도를 이용한 Arrhenius 플롯 결과 전 중합온도구간에서 선형관계를 얻을 수 없었으며 대개 3구간의 불연속적인 선형관계를 얻을 수 있었다. Ti와 같은 현상은 중합온도의 상승으로 촉매활성점의 비가역적인 비활성화가 촉진되기 때문으로 해석할 수 있었다. 40-70℃의 온도구간에서 VZ11촉매의 활성화에너지가 6.8 kcal/mol로 가장 낮았고, TV11/SiO<sub>2</sub>촉매가 11.4 kcal/mol로 가장 높았다. 촉매를 SiO<sub>2</sub>에 담지시킴으로서 활성점의 불안정도는 좋아졌다. 중합과정에서 수소나 공단량체로서 1-hexene을 첨가할 경우 중합속도는 떨어졌고, 속도곡선의 형태도 감소형곡선으로 변하였다. 수소 첨가에 대한 감응도가 가장 우수한 촉매는 TV11촉매이었고 SiO<sub>2</sub>에 담지시킨 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매의 감응도는 가장 낮았다. 4가지 촉매로 합성된 PE의 분자량분포는 6.5-14.8로 대단히 넓었으며, 특히 TV11촉매가 가장 큰값을 나타냈다. 공단량체를 첨가하여 고분자에 도입되는 공단량체의 양을 FTIR을 이용하여 조사한 결과 TV11촉매가 공단량체와의 반응성이 가장 우수하였다. 대개 활성점의 종류가 다양하여 분자량분포가 넓은 PE를 제조할 수 있는 촉매가 공단량체와의 반응성도 우수한 것으로 나타났다.

**ABSTRACT:** A kinetic study of ethylene polymerization over the multimetallic catalysts developed for the production of high density polyethylene (HDPE) with broad molecular weight distribution (MWD) has been carried out. Magnesium chloride and electron donor were utilized for the preparation of multimetallic catalysts with at least 2 components from TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, and ZrCl<sub>4</sub>. Selecting the catalysts composed of 1:1 complex of Ti and V (TV11), Ti and Zr (TZ11), V and Zr (VZ11) which showed good performance in the previous study, the effects of type and concentration of cocatalyst, polymerization temperature, and the addition of hydrogen or comonomer on the polymerization rate were investigated. In addition the effect

of supporting TV11 onto SiO<sub>2</sub> (TV11/SiO<sub>2</sub>) was studied. The highest rate of polymerization was obtained when using AlEt<sub>3</sub> as a cocatalyst. The nascent morphology of PE showed much differences by the type of cocatalyst, indicating that crystals were grown by different mechanism. When using AlEt<sub>3</sub> as a catalyst the maximum activity was appeared at [Al]/[Mt]=70. Addition of excess amount of AlEt<sub>3</sub> led to decline the activity as well as to change the rate profile. The variation of activity according to the concentration of AlEt<sub>3</sub> could be explained by a Langmuir-Hinshelwood mechanism. All catalysts were thermally stable at the temperature range between 30 and 80°C. Arrhenius plot of average rate showed 3 definite sections representing linear lines of discontinuity. This result could be explained by the accelerated irreversible deactivation of active sites at higher temperatures. The apparent activation energy recorded highest with TV11/SiO<sub>2</sub>, 11.4 kcal/mol, and lowest with VZ11, 6.8 kcal/mol, at the range between 40 and 70°C. Adding hydrogen or 1-hexene (comonomer) the rate was decreased and the rate profile was changed from acceleration type to decay type. The response to hydrogen was best for TV11 and worst for TV11/SiO<sub>2</sub>. The MWD of PE was very broad, 6.5 for TZ11, 14.8 for TV11 catalyst. The reactivity to the comonomer was studied by measuring the content of comonomer in copolymer by FTIR analysis. The reactivity to 1-hexene was best for TV11. In general catalyst characterized by broader MWD showed better reactivity to 1-hexene due to the severe heterogeneity of active sites.

*Keyword* : multimetallic catalyst, ethylene polymerization, kinetics, effect of comonomer, effect of hydrogen.

## 서 론

고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 분자량분포(MWD)는 평균분자량, 밀도, 장단 축쇄의 함량 등과 함께 HDPE의 물리적, 기계적, 유변학적 성질을 결정하는 중요한 역할을 한다. MWD 값이 클수록 큰 전단력에 처해있는 용융물의 유동성이 좋아져 중공성형 용기나 중공성형 필름의 제조에 적합한 성형성을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>1-3</sup> 이들 용도에 사용되는 HDPE의 양이 대간히 많기 때문에 HDPE의 분자량 분포를 넓히기 위한 여러가지 노력이 시도되었다. 주로 연구의 대상이 된 방법은 중합을 마친 후 여러가지 분자량을 가진 고분자를 블렌딩하는 방법과 중합 과정에서 여러개의 반응기를 직렬로 연결하여 각반응기에서 형성된 다양한 분자량의 HDPE를 블렌딩하는 방법 등이었다 또한 단일반응기에서 적절한 촉매의 조합에 의해 생산하는 경제적인 방법도 연구의 대상이 되었으나, 부가적인 경제성에도 불구하고 적절한 촉매 조합 선택의 어려움으로 그 예가 많지 않다. 문

헌에 보고된 방법들<sup>4-10</sup> 정리하면 촉매의 합성시 금속을 여러가지 사용하여 다중금속의 착물을 합성할 수 있고 각 금속성분의 활성점조작에 의해 활성과 분자량분포를 개선할 수 있다. 그러나, 그 합성과정의 복잡하고 결과적으로 얻어지는 촉매성분이 복잡하여 연구에 어려움이 따를 뿐만아니라 재현성있는 촉매를 얻기 힘들다.

이와 같은 점을 개선하기 위하여 앞선 연구에서는<sup>11</sup> 전자공여체인 THF를 용매로 사용하여 여러가지 금속 촉매성분(티탄, 바나듐, 지르코늄 등)의 착물을 간단히 합성할 수 있는 방법을 고안하여 금속성분의 조성이 다양한 12가지의 촉매를 합성하여 금속성분에 따른 에틸렌의 중합거동의 변화를 조사하였다. 본 연구에서는 이들 촉매중에서 그 성능이 가장 우수한 티탄과 바나듐, 티탄과 지르코늄, 지르코늄과 바나듐의 1:1착물을 대상으로 하여 상세한 중합속도론을 조사하려고 한다. 또한 본 연구에서는 활성이 우수한 조합의 촉매성분을 선택하여 실리카에 담지시키는 연구도 아울러 수행하고자 한다.

실 험

**시약 및 재료.** 중합용 에틸렌은 부산의 KBOC사에서 구입하였고, 질소는 시중에 판매되고 있는 고순도 등급을 사용하였으며 수소는 미국의 Matheson사에서 구입하였다. 이들 기체들은 사용전에 미량 함유될 수 있는 산소와 수분을 제거하기 위하여 Fisher사의 RIDOX 촉매층과 분자체 촉매(5A/13X)층을 통과시켜 정제하였다. 중합과 촉매 제조과정에서 사용되는 용매인 헥산, 디산농약(주)에서, 헵탄은 일본의 Junsei Chem. Co.에서 구입하였으며 나트륨하에서 증류한 후 사용하였고, THF는 미국의 J. T. Baker Chem. Co.의 것을 LiAlH<sub>4</sub>와 함께 여러시간 증류한 후 사용하였다. 무수 염화마그네슘(Toho Titanium Co.), AlEt<sub>3</sub>(Texas Alkyls Co.), TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>(Toho Titanium Co.) 등은 대부분이 공기와 접촉을 피하여야 하는 시약들로 대한유화(주), 호남석유(주), (주)부공 등에서 제공받아 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

**촉매의 합성.** 본 연구에서 사용한 촉매는 제조과정의 조작방법의 관류상 소위 '침전형 촉매'로 분류할 수 있다. 교반장치, 냉각기, 질소주입구를 갖춘 2L 용량의 둥근 플라스크에 144 mmol의 염화마그네슘을 넣고 1.2 L의 THF를 가하였다. 반응물의 온도를 THF의 끓는점까지 올려 환류시키면서 격렬히 교반시켰다. 염화마그네슘을 완전히 녹인 후 정해진 양의 2가지 금속촉매성분(사염화티탄, 사염화지르코늄, 삼염화바나듐)을 상온에서 적당한 후 2시간동안 환류시키며 반응시켰다. 완전한 균질용액이 얻어지면 반응물의 온도를 상온으로 낮추어 과량의 헥산을 침전제로 사용하여 침전에 의해 촉매를 분리하였다. 촉매가 분리되면 여액을 제거하고 100 mL씩의 헥산으로 촉매를 5회 세척하여 미반응 금속성분을 제거한 후 진공건조하였다.

SiO<sub>2</sub> (Davisor 951) 담지촉매를 합성하기 위해서는 우선 실리카를 질소흐름하에서 120℃에서 5시간, 200℃에서 3시간, 600℃에서 5시간 건조하였다. 건조된 실리카에 TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>를 THF에 용해시킨 용액착체(solvate complex)를 적가하였다. 반응물의 온도를 돌려 2시간 환류시킨 후 여과에 의해 여액을 제거한 후 헥산으로 여과물을 5회 세척하여

**Table 1.** The Composition of Multimetallic Catalysts

Catalyst	Introduced			Measured		
	Ti	Zr	V	Ti	Zr	V
	(mmol)			(mmol/g)		
TZ11	2.0	2.0	-	0.32	0.28	-
ZV11	-	2.0	2.0	-	0.20	0.23
TB11	2.0	-	2.0	0.30	-	0.26
TV11/SiO <sub>2</sub>	2.0	-	2.0	0.26	-	0.21

미반응물을 제거하였다. 이 후 상온에서 진공건조하면 SiO<sub>2</sub> 담지촉매를 얻었다.

본 연구에서 합성한 촉매의 조성과 측정된 촉매조성을 요약하여 Table 1에 나타냈다.

**중합.** 에틸렌의 슬러리상 중합은 터버민형 교반날개와 뱀형 냉각코일, 에틸렌 및 질소주입구를 갖춘 1 L Parr 반응기(Series 4520)에서 행하였다.<sup>12</sup> 재현성 있는 중합을 행하기 위해서는 중합에 필요한 혼합물들을 동일한 방법으로 혼합하는 것이 무엇보다도 필요하다. 우선 500 mL의 헵탄을 질소 분위기하에서 반응기에 주입하고 정해진 양의 AlEt<sub>3</sub>를 첨가하였다. 진공에 의해 질소를 반응기에서 없앤 후 에틸렌으로 치환하였다. 용매의 온도를 원하는 온도까지 올린 후 필요한 경우 수소를 일정량 주입하고 에틸렌을 용매에 포화시켰다. 기-액 평형에 도달하였을 때 촉매를 반응기에 주입함으로써 중합을 시작하였다. 기-액 접면을 통한 에틸렌의 확산저항을 막기 위하여 중합시 800 rpm의 속도로 교반하였으며 반응기의 온도는 중합온도 ±1.0℃로 조절하였다. 또한 중합속도는 질량유량계에서 변하는 모노머의 양을 직접 A/D 변환기를 통하여 연결된 컴퓨터에 매 0.01초마다 기록하였다. 1-헥센과의 공중합을 실행할 때에는 헵탄과 함께 정해진 양의 1-헥센을 반응기에 미리 도입하였고 이후 조작은 위와 동일하게 하였다.

**촉매 및 고분자의 분석.** 촉매중에 함유되어 있는 티탄, 지르코늄, 바나듐의 함량은 inductively coupled plasma spectrometer(ICP, Unicam Model 701/7000)를 이용하여 측정하였고, 합성된 공중합물의 필름을 적외선 흡광분석(Mattson 1000 series FTIR)하여 도입된 공단량체의 양을 측정하였다. 전자주사현미경(SEM, JEOL JSM-T20)을 이용하여 폴리에틸렌의 표면형태(texture morphology)를 관찰하였다. 중합한 폴리에틸렌의 분자량 및 분자량분

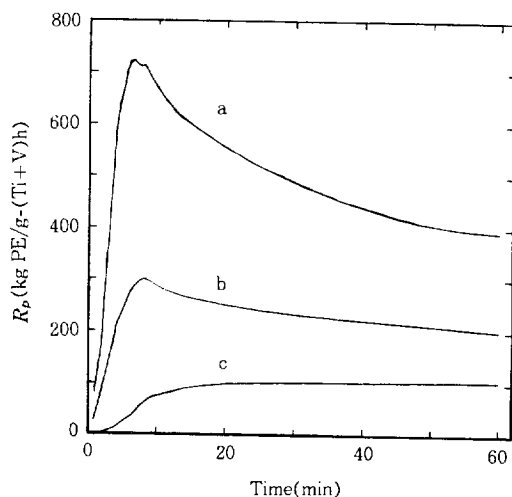
포는 GPC를 이용하여 측정하였다. 사용한 기종은  $\mu$ -styragel 컬럼을 갖춘 Waters Associates Model ALC/GPC-150C이었으며, 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 하여 35°C에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

앞선 연구결과로부터<sup>11</sup> MgCl<sub>2</sub>를 THF에 용해시킨 후 두가지 촉매분 (티탄과 지르코늄, 티탄과 바나듐, 바나듐과 지르코늄)을 같이 용해시켜 얻은 균질 용액으로부터 촉매 전제를 이용하여 고체로 분리한 성분은 단순히 물리적으로 혼합된 것이 아니고 다중금속의 착물을 형성함을 알아냈다. 염화마그네슘과 함께 단일 금속만을 사용할 경우 즉, TiCl<sub>4</sub>/THF/MgCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>4</sub>/THF/MgCl<sub>2</sub>, 혹은 VCl<sub>3</sub>/THF/MgCl<sub>2</sub>를 촉매로 하여 에틸렌을 중합할 경우에는 TiCl<sub>4</sub>/THF/MgCl<sub>2</sub>-AlEt<sub>3</sub>계만이 고활성을 보였다. 그러나, 2가지의 금속성분을 조합한 다중금속 촉매의 경우에는 알루미늄알킬을 공촉매로 하여 에틸렌을 중합한 결과 조성에 따라 차이는 나타났으나 상업적으로 사용하여도 좋은 정도의 고활성을 보였으며, 특히 각 금속의 1:1 착물이 높은 활성을 나타냈다. 또한 연구의 중요한 목표의 하나인 넓은 분자량분포의 폴리 에틸렌을 여러가지 다중금속 촉매를 이용하여 제조할 수 있었으며, 특히 티탄과 바나듐계로 분자량분포가 가장 넓은 폴리 에틸렌을 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 활성과 선택성이 우수한 티탄과 바나듐의 1:1 착물 (TV11)을 중심으로 티탄과 지르코늄의 1:1 착물 (TZ11), 티탄과 지르코늄의 1:1 착물 (VZ11) 및 TV11성분을 SiO<sub>2</sub>에 담지시킨 촉매 (TV11/SiO<sub>2</sub>)의 에틸렌 중합거동을 비교, 조사하였다.

**공촉매의 영향.** 단일금속을 사용하였을 때의 Ziegler-Natta 촉매에 대한 알킬 알루미늄 공촉매에 대한 영향은 이미 많이 연구된 바 있다. 그러나, 본 연구에서와 같은 다중금속을 사용하였을 때의 알킬알루미늄의 영향에 대해서 보고된 문헌은 찾기가 어렵다. 이와 같은 점에서 다중금속 촉매에서의 공촉매의 영향을 조사하는 것은 의미가 있으며, TV11촉매를 이용하여 알킬알루미늄의 종류와 양을 달리하여 에틸렌 중합실험을 하였다.

AlEt<sub>3</sub>, Al(i-Bu)<sub>3</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl을 각각 공촉매로 같은 양([Al]/[Ti+V]=128) 사용하였을 때 80°C에서 얻은 중합속도곡선을 Fig. 1에 나타냈다. 같은 삼알킬 알루미늄인 경우 i-Bu가 리간드로 결합되어 있는 경우보다 Et가 결합되어 있는 경우가 일반적으로 루이스산도가 강하여 촉매의 환원력이 세다. 물론 AlEt<sub>2</sub>Cl의 환원력은 가장 약하다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 중합속도는 공촉매의 환원력과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 환원력이 가장 강한 AlEt<sub>3</sub>가 가장 높은 활성을 나타내고 환원력이 가장 약한 AlEt<sub>2</sub>Cl이 가장 낮은 활성을 나타내는 것이 이의 증거가 되는 결과이다. 또한 AlEt<sub>2</sub>Cl을 사용할 때에는 중합속도가 계속 증가하는 증가형 속도곡선 (acceleration-type rate curve)을 나타내지만 AlEt<sub>3</sub>나 Al(i-Bu)<sub>3</sub>을 사용할 때에는 감소형 (decay-type) 곡선을 나타냈으며, Al(i-Bu)<sub>3</sub>의 경우 AlEt<sub>3</sub>보다 크기가 크고 환원력이 떨어지기 때문에 최대중합속도 ( $R_{p,m}$ )에 이르는 시간이 길어졌다. 이결과는 공촉매의 종류에 따라 서로 결과적으로 형성되는 활성점의 종류와 양이 달라질 수 있으며 따라서 합성되는 폴리 에틸렌의 성질에도 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.



**Fig. 1.** The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over TV11 cocatalyzed with (a) AlEt<sub>3</sub>, (b) Al(i-Bu)<sub>3</sub>, and (c) AlEt<sub>2</sub>Cl. Polymerization conditions: T=80°C, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>=3 atm, [Al]/([Ti]+[V])=128.

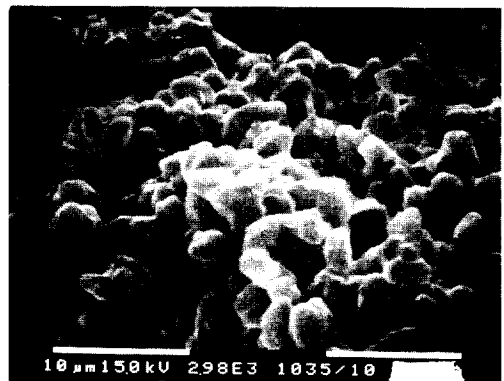
Fig. 2에는 공촉매를 달리하여 합성된 폴리에틸렌의 미세 표면형태를 SEM을 이용하여 관찰한 것을 나타냈다.  $AlEt_3$ 를 사용한 경우에는 티탄만을 촉매 성분으로 하여 얻어진 PE의 표면형태에서 관찰되는 벌레모양(worm-like)의 결정으로 입체지향적으로 성장하지만,  $Al(i-Bu)_3$ 와  $AlEt_2Cl$ 을 이용하여 중합된 PE의 결정은 평면에 가까운 구형으로 성장하였다. 중합시에 발생하는 이와같은 결정성장의 차이는 근본적으로 활성이 서로 다른 활성점에서 야기되는 중합속도의 차이<sup>10</sup>에 인하여 인접 활성점에서 성장하는 결정과의 상호작용이 서로 다르기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 단위면적당 활성점의 수가 많으면 각 활성점에서 성장하는 고분자결정들이 방해로 심하게 받아 입체적인 성장을 하기가 쉽고 반대로 활성점의 수가 적으면 방해가 적기 때문에 이차원적인 성장을 하게 될 것으로 예측할 수 있다.

공촉매의 종류는 Ziegler-Natta 촉매의 활성에 영향을 미치지만 사용되는 양도 결국 촉매의 환원도에 영향을 미치기 때문에 큰 영향을 미치는 것은 오래전부터 알려져 있다. 그러나, 본 연구의 촉매계에서와 같이 여러가지의 금속을 사용하는 촉매계를 사용하여 중합속도에 미치는 영향을 조사한 결과는 매우 드물다. 본 연구에서는 공촉매로서 가장 우수한  $AlEt_3$ 의 양을 달리하여 TV11촉매를 사용하여 중합속도의 변화를 조사하였다.  $[Al]/[Ti]$ 비를 10부터 410까지 달리하여 얻은 중합속도 곡선을 Fig. 3에 나타냈다. 공촉매의 양이 작을 때에는 촉매의 활성화가 느려 최대중합속도에 이르는 시간(induction period)이 길고 양이 증가할수록 중합속도의 증가와 함께 이 시간도 점점 짧아짐을 알 수 있다. 공촉매의 농도증가와 함께 중합 초기에 활성점의 활성화가 가속된다는 점은 티탄만을 사용한 전래의 촉매계에서 흔히 나타나는 현상이다.

그러나 60분간의 평균중합속도를 공촉매의 농도와 플롯한 Fig. 4에 나타냈듯이 과량의 공촉매를 가하는 경우에는 중합속도가 다시 낮아졌다. 최대 중합속도는  $[Al]/[Ti]=75$ 일 때 나타나며 이 값은 티탄만을 촉매로 하여 얻어진 값(60)보다<sup>11</sup> 약간 크나 실험오차를 고려할 때 거의 같은 범위로 간주할 수 있다. 과량의 공촉매를 가했을 때 평균 중합속도는 낮아지나 최대 중합속도에 이르는 시간은 짧고 중합곡



(a)

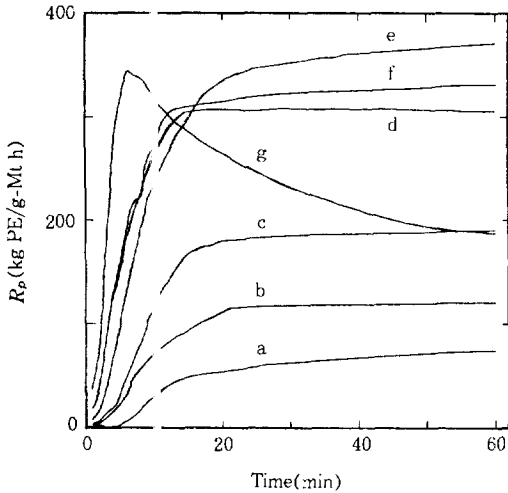


(b)

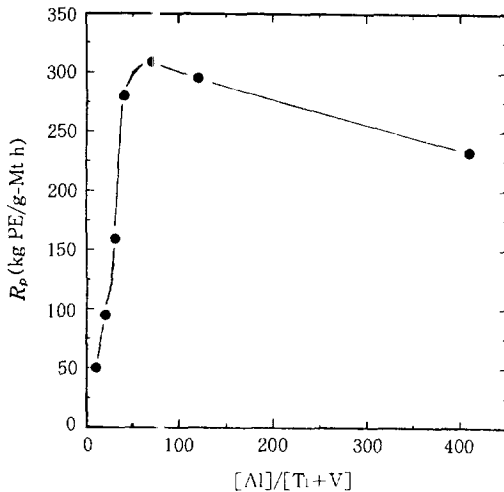


(c)

**Fig. 2.** SEM microphotographs of polyethylene synthesized by TV11 catalyst cocatalyzed with (a)  $AlEt_3$ , (b)  $Al(i-Bu)_3$ , and (c)  $AlEt_2Cl$ . Polymerization conditions :  $T=80^\circ C$ ,  $P_{C_2H_4}=3 atm$ ,  $[Al]/([Ti]+[V])=128$ .



**Fig. 3.** The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over TV11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : T = 50 °C, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 3 atm, [Ti+V] = 2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) [Al]/([Ti]+[V]) = 10, (b) 20, (c) 30, (d) 50, (e) 70, (f) 128, (g) 410.



**Fig. 4.** Dependence of the polymerization rate on the concentration of AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions are the same as those in Fig. 3.

선의 형태가 증가형 곡선에서 감소형 곡선으로 변하는 점은 흥미로운 결과이다. 물론 이와 같은 감소형 곡선은 과량의 다중금속 사용으로 인한 촉매의 과환원(overreduction)이 그 원인일 것이다. 공촉매의 양에 따라 중합 속도가 최대치를 보인 이후 서서히 감소하

는 형태의 거동은 단량체와 공촉매가 촉매의 활성점에 경쟁흡착한다고 가정할 수 있는 Langmuir-Hinshelwood mechanism에 의해 훌륭히 표현할 수 있다.<sup>13,14</sup> 즉,

$$R_p = \frac{k K_A K_M K_A [AlEt_3] [C_2H_4]}{(1 + K_A [AlEt_3] + K_M [C_2H_4])^2}$$

여기에서  $R_p$ 는 중합속도,  $k$ 는 속도상수이며 하첨자  $M$ 과  $A$ 는 각각 에틸렌과 알킬알루미늄을 나타낸다. 일반적인 중합조건에서  $K_A \ll K_M$ 이기 때문에 단량체 농도가 일정할 때 위의 식은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$R_p = \frac{K_A [AlEt_3]}{(1 + K_A [AlEt_3])^2}$$

Fig. 5에  $([AlEt_3]/R_p)^{1/2}$  대  $[AlEt_3]$ 를 플롯한 결과를 나타냈다. AlEt<sub>3</sub>의 농도가 매우 낮을 때를 제외하고는 선형의 플롯이 얻어짐을 알 수 있다. 직선의 기울기와 절편으로부터 구한  $k$ 는 1045 h<sup>-1</sup>,  $K_A$ 값은 3420 L/mol이었다. 알킬알루미늄의 양에 따른 위와같은 거동은 단일 금속(Ti)만을 사용한 촉매에서도 나타난다. 이는 다중금속을 촉매성분으로 사용하여도 요구되는 알킬알루미늄의 양이 크게 다르지 않고 알킬알루미늄과의 상호작용에 의해 활성점이 형성되는 반응기구조도 단일금속을 사용하였을 때와 유사함을 보여주는 결과라 할 수 있다.

**중합온도의 영향.** 다중금속을 사용하였을 때 촉매 성분에 따른 활성점의 열안정도를 조사하기 위하여 각 금속의 1 : 1착물인 TV11, TZ11 및 VZ11 촉매를 사용하여 30~80°C의 온도범위에서 중합속도곡선의 변화를 조사하였다. 또한 다중금속의 착물을 SiO<sub>2</sub>에 담지하였을 때 활성점의 열안정도도 조사하였다. 각 촉매의 온도변화에 따른 중합속도곡선을 Fig. 6~Fig. 9에 나타냈다. TV11 촉매(Fig. 5)의 경우 온도에 따라 중합속도가 증가하나 중합온도가 70°C 이상으로 높아지면 속도곡선이 증가형 곡선에서 감소형 곡선으로 변하기 시작하여 중합온도가 80°C인 경우에는 속도감소가 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 그러나, 60분간 중합속도의 평균값은 80°C까지 계속 증가하였다. 또한 속도곡선의 형태와 관계없이 최대

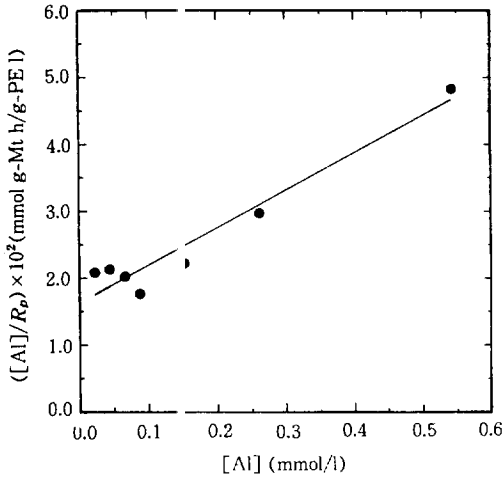


Fig. 5. Langmuir-Hinshelwood plot for the data in Fig. 4.

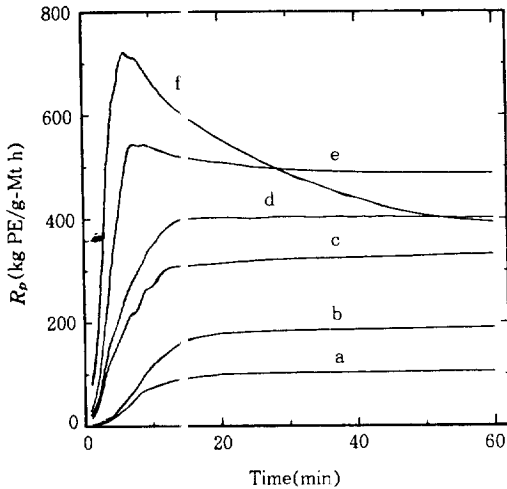


Fig. 6. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over TV11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[Ti+V]=128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 3 atm, [Ti+V] = 2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) T=30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C, (f) 80°C.

중합속도에 이르는 시간은 온도에 따라 감소하였다. 이는 중합온도가 높아짐에 따라 중합초기에 촉매표면의 활성점의 활성화가 촉진됨을 보여주기 때문이다. 변화폭에서 약간의 차이는 있지만 TZ11촉매(Fig. 7 와 VZ11(Fig. 8)촉매의 경우에도 유사한 거동이 나타났다. 80°C에서 60분간 중

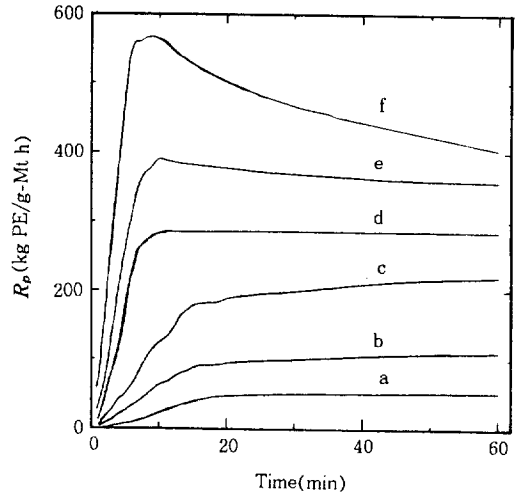


Fig. 7. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over TZ11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[Ti+Zr]=128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 3 atm, [Ti+Zr]=2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) T=30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C, (f) 80°C.

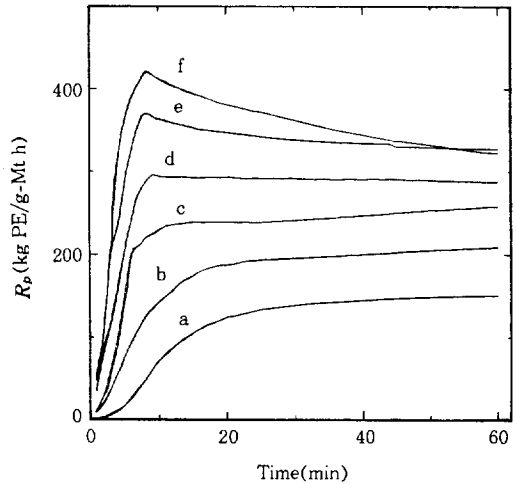
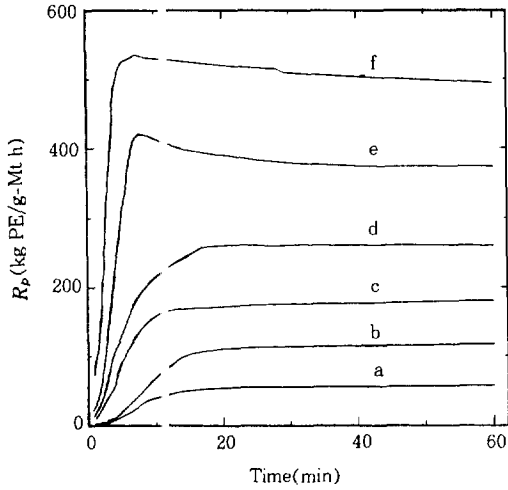


Fig. 8. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over VZ11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[V+Zr]=128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 3 atm, [V+Zr]=2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) T=30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C, (f) 80°C.

합후의 속도감소폭은 TV11 > TZ11 > VZ11 순으로 VZ11의 열안정도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

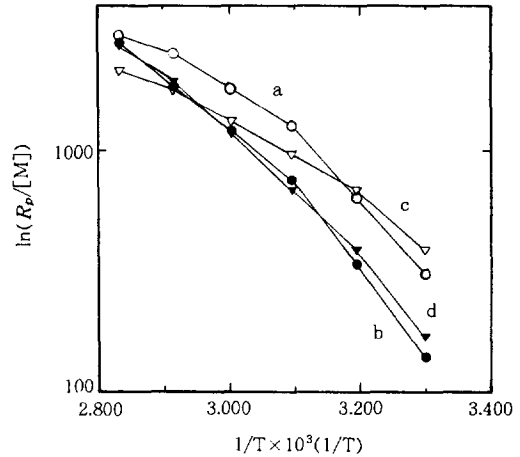
70°C 이상에서 나타나는 중합속도 감소현상은 다중



**Fig. 9.** The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over TV11, SiO<sub>2</sub> catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[Ti + V] = 128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 3 atm, [Ti + V] = 4.3 × 10<sup>-6</sup> mol; (a) T = 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) 60°C, (e) 70°C, (f) 80°C.

금속 착물을 SiC<sub>2</sub>에 담지시킬 때 현저히 감소하였다. Fig. 9에 TV11<sup>2-</sup>물을 SiO<sub>2</sub>에 담지시켜 합성한 촉매 (TV11/SiO<sub>2</sub>)를 이용한 에틸렌 중합속도곡선을 나타냈다. 촉매에 함유된 활성 금속 단위질량당 중합속도는 TV11촉매에 비하여 약간 낮으나 온도에 따라 나타나는 최대중합속도에 이르는 시간의 단축, 중합속도의 증가 현상(담지시키지 않은 촉매에서 나타나는 거동과 유사함)을 보여주고 있다. 흥미로운 결과로서 80°C에서의 중합속도곡선을 비교하였을 때 중합속도의 감소현상이 크게 줄어드는 현상을 볼 수 있다. 이는 SiO<sub>2</sub>의 표면에 히드록시기와의 반응에 화학 흡착된 활성점의 이동성(mobility)이 감소하여 이웃하는 활성점과의 상호작용에 의한 활성점의 비활성화가 줄어들기 때문일 것이다. 이와 같은 제안이 맞다면 촉매의 합성에 사용되는 SiO<sub>2</sub>의 건조조건이 촉매의 활성도와 중합과정의 활성점의 비활성화에 큰 영향을 미칠 수 있음을 예상할 수 있다. 히드록시기의 수밀도가 건조조건에 큰 영향을 받기 때문이다. 본 연구에서 택한 건조조건에서는 건조후에 SiO<sub>2</sub>에 존재하는 히드록시기의 약 2개/100Å<sup>2</sup>가 되는 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup>

일반적으로 Ziegler-Natta 촉매에 의한 올레핀의



**Fig. 10.** Arrhenius plot of average polymerization rate; (a) TV11, (b) TZ11, (c) VZ11, and (d) TV11/SiO<sub>2</sub> catalyst.

중합에서 중합속도는 단량체의 농도에 1차로 비례하기 때문에

$$R_p = k_p [M]_b$$

$$k_p = k_0 \exp(-E_{app}/RT)$$

$$\ln(R_p/[M]_b) = -E_{app}/RT + \text{상수}$$

의 관계식이 성립한다. 여기에서 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>b</sub>는 에틸렌의 과상(bulk) 농도, E<sub>app</sub>는 결보기 활성화에너지, k<sub>p</sub>는 성장속도상수이다. Fig. 10에는 TV11, TZ11, VZ11, TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매에 대한 ln(R<sub>p</sub>/[M]<sub>b</sub>) 대 1/T의 Arrhenius 플롯을 나타냈다. 30~80°C의 전 온도범위에서 직선관계를 보이는 촉매는 없고 대개 30~40°C, 40~70°C, 70~80°C의 3가지 온도구간에서 직선관계가 얻어짐을 알 수 있다. 이와 같이 전 온도구간에서 직선이 얻어지지 않은 결과를 Berger와 Grievesson은 낮은 온도구간에서는 R<sub>p</sub> ∝ [M]<sup>2</sup>의 관계가 성립하고, 활성화에너지가 낮은 높은 온도구간에서는 R<sub>p</sub> ∝ [M]<sup>2</sup>의 관계가 성립하기 때문으로 해석하였다.<sup>16</sup> 즉, 낮은 온도에서는 화학반응이 올속단계나 높은 온도에서는 올속단계가 단량체의 확산으로 바뀐다고 설명하였다. 반면에 Keii 등은 중합온도가 높아짐에 따라 활성점의 비가역적인 비활성화가 가속되기 때문에 중합온도 구간에 따라 직선이 얻어지는 것으로 해석하였다.<sup>17</sup> 사용된 촉매가 다르기는 하지만 본 연구의 연구자의 이전 결과에서도<sup>18</sup> 중합온도의 상승에 따른 활성점의 비활성화 현상을 관찰

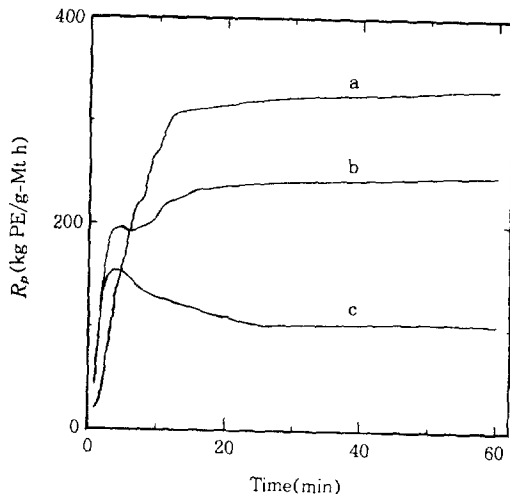


**Table 2.** Apparent Activation Energies in Ethylene Polymerization by Various Catalysts

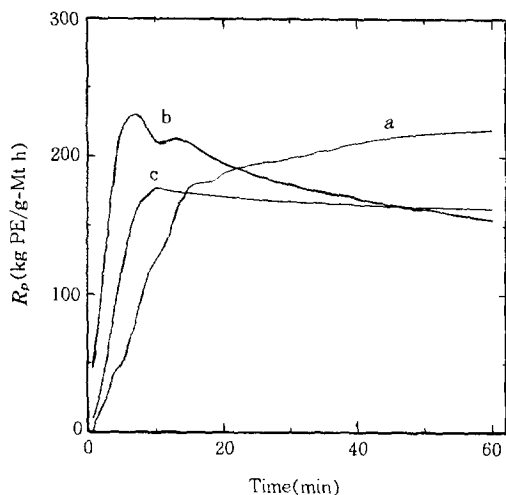
Catalyst	Temperature range(°C)	$E_{app}$ (kcal/mol)
TV11	30-50	13.8
	50-70	7.6
	70-80	5.1
TZ11	30-50	16.4
	50-80	9.8
VZ11	30-40	10.8
	40-70	6.8
	70-80	3.8
TV11/SiO <sub>2</sub>	30-40	15.9
	40-70	11.4
	70-80	8.2

할 수 있었다. 각 촉매의 Arrhenius 플롯의 기울기로부터 구한 겉보기 활성화에너지를 Table 2에 정리하였다. TV11 촉매의 활성화에너지가 가장 낮고 TZ11 촉매와 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매의 활성화 에너지가 상대적으로 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

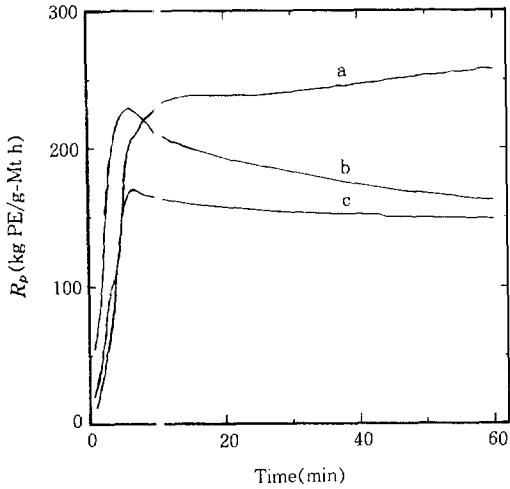
**수소와 공단량체의 영향.** 본 연구에서 개발된 Ziegler-Natta 촉매가 산업적으로 유용한 촉매로 되기 위해서는 산업적으로 널리 이용되고 있는 분자량 조절제인 수소분자에 대한 응답성이 좋아야 함은 물론이다. Ziegler-Natta 촉매가 발명된 이래 성장사슬 이동제로서의 수소의 역할에 대해서 뿐만 아니라 중합속도에 미치는 영향에 대해서도 많은 연구가 진행되었다. 그럼에도 불구하고 사용되는 촉매마다 그 영향이 다르게 발현되기 때문에 중합에 미치는 수소의 영향에 관한 근본적인 이해는 아직도 부족한 실적이며, 대개는 각 촉매에 따라 적용되는 나름대로의 경험식에 의존하고 있다. 특히 본 연구에서 사용된 다중금속 촉매는 성질이 각기 다르기 때문에 수소의 영향이 서로 다르게 나올 것으로 예측할 수 있다. 따라서, 1 atm의 수소를 중합시에 도입하여 중합속도의 변화와 분자량의 변화를 알아보았다(Fig. 11-Fig. 14). 수소를 첨가할 경우 중합속도는 모든 촉매에서 낮아졌다. 같은양이 수소 존재하에서 60분간의 평균 중합속도를 기준으로 할 때 중합속도의 감소는 TV11(Fig. 11) > VZ11(Fig. 13) > TV11/SiO<sub>2</sub>(Fig. 14) > TZ11(Fig. 12) 순으로 나타났다. 촉매의 성분이 같은 TV11과 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매에 미치는 수소의 영향이 서로 다른 것은 흥미로운 결과이다.



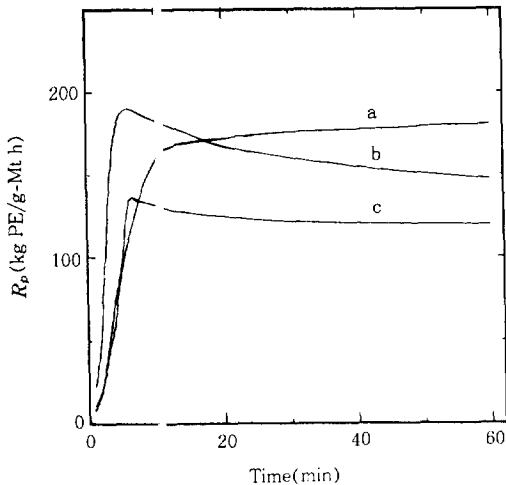
**Fig. 11.** The rate profile of ethylene homo- and copolymerization catalyzed over TV11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[Ti+V]=128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>=3 atm, [Ti+V]=2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) homopolymerization in the absence of H<sub>2</sub>, (b) copolymerization with 0.42 M of 1-hexene, and (c) homopolymerization in the presence of 1 atm of H<sub>2</sub>.



**Fig. 12.** The rate profile of ethylene homo- and copolymerization catalyzed over TZ11 catalyst cocatalyzed with AlEt<sub>3</sub>. Polymerization conditions : [Al]/[Ti+Zr]=128, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>=3 atm, [Ti+Zr]=2.17 × 10<sup>-6</sup> mol ; (a) homopolymerization in the absence of H<sub>2</sub>, (b) copolymerization with 0.42 M of 1-hexene, and (c) homopolymerization in the presence of 1 atm of H<sub>2</sub>.



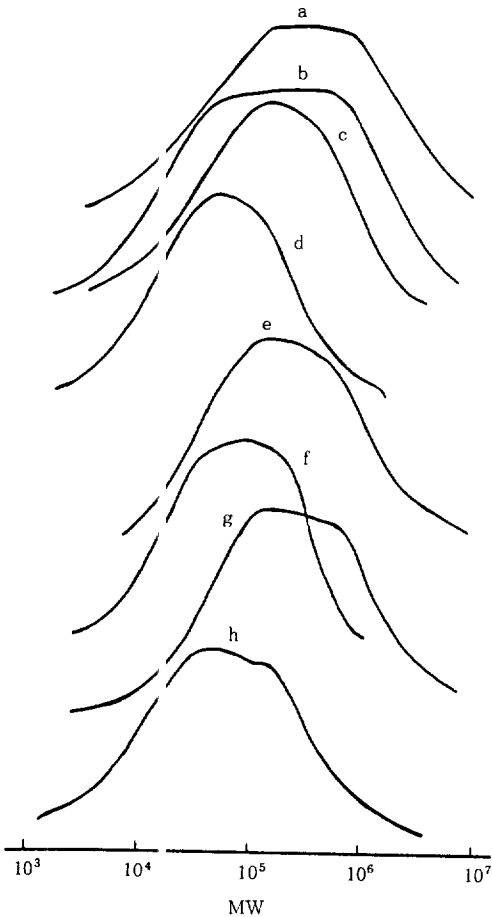
**Fig. 13.** The rate profile of ethylene homo- and copolymerization catalyzed over VZ11 catalyst cocatalyzed with  $AlEt_3$ . Polymerization conditions :  $[Al]/[V+Zr] = .28$ ,  $P_{C_2H_4} = 3$  atm,  $[V+Zr] = 2.17 \times 10^{-6}$  mol ; (a) homopolymerization in the absence of  $H_2$ , (b) copolymerization with 0.42 M of 1-hexene, and (c) homopolymerization in the presence of 1 atm of  $H_2$ .



**Fig. 14.** The rate profile of ethylene homo- and copolymerization catalyzed over TV11/ $SiO_2$  catalyst cocatalyzed with  $AlEt_3$ . Polymerization conditions :  $[Al]/[Ti+V] = .28$ ,  $P_{C_2H_4} = 3$  atm,  $[Ti+V] = 4.3 \times 10^{-6}$  mol ; (a) homopolymerization in the absence of  $H_2$ , (b) copolymerization with 0.42 M of 1-hexene, and (c) homopolymerization in the presence of 1 atm of  $H_2$ .

또한 수소의 첨가로 평균중합속도는 감소하지만 중합 초기에 활성점의 활성화를 촉진시켜 최대중합속도에 이르는 시간이 대단히 짧아짐을 모든 촉매에서 확인할 수 있다. 이는 수소의 첨가로 중합초기의 활성점의 활성화는 촉진되나 동시에 성장사슬 이동반응, 활성점의 비활성화반응도 촉진되어 최대중합속도가 낮아짐을 의미한다.

분자량 조절제로서 수소가 각 촉매에 미치는 영향을 알아보기 위하여 합성된 폴리에틸렌의 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였다. 중합시에 수소를 첨가할 경우 Fig. 15에 나타냈듯이 분자량이 크게 낮아짐을 알 수 있다. 각 촉매로 합성한 폴리에틸렌의 평균 분자량과 분자량분포를 Table 3에 정리하였다. 수소를 첨가하지 않았을 때와 마찬가지로 TV11 촉매로 분자량분포가 가장 넓은 PE를 제조할 수 있고 VZ11로 합성된 고분자가 수소의 첨가여부에 따라 6.5와 7.2로 가장 좁은 분자량분포를 나타냈다. 그러나, 같은 조건에서 Ti 단일금속만을 사용한 촉매로 같은 조건에서 중합한 PE의 MWD가 3.6인 점을 감안하면 다중금속을 사용함으로써 분자량분포가 넓어짐을 알 수 있다. 물론 넓은 분자량분포의 PE는 성형성이 우수하다는 특징을 갖고 있다. 분자량분포가 넓어지는 것은 촉매에 함유된 금속성분들이 각각 서로 다른 활성점을 형성하여 활성점의 종류가 다양해진 때문이다. Ziegler-Natta 촉매에서 MWD값이 활성점의 다양성을 반영하는 인자인 점을 고려하면 Ti와 V로 이루어진 계의 활성점이 가장 다양함을 Table 3으로부터 알 수 있다. 이 계(TV11)를  $SiO_2$ 에 담지시킨 촉매로 합성된 PE는 예상과는 달리 담지시키지 않은 촉매보다 좁은 분자량분포를 나타냈다. 대개 담지체의 화학적, 물리적 성질은 활성점의 분산을 증가시켜 최적으로 활성점을 이용할 수 있게 할 수 있을 뿐만 아니라 담지된 전이금속의 전자적 환경을 바꾸어 중합과정의 여러가지 속도상수를 조절할 수 있게 하기 때문에 1970년대에 프로필렌 중합용 고효율 촉매가 발명된 이래  $MgCl_2$ 담지체를 중심으로 많은 연구가 진행되었다.<sup>19</sup> 그러나, 담지체가 분자량분포에 미치는 영향에 대해서는 서로 상반되는 결과들이 발표되었다.<sup>4,20-22</sup> 이와 같은 결과들은 담지체가 MWD에 미치는 영향을 조사함에 있어서 촉매 표면과 활성점의 농도, 조성 및 구조, 결국 중합공정



**Fig. 15.** MWD curves of polyethylene synthesized by (a) and (b) TV11, (c) and (d) TZ11, (e) and (f) VZ11, (g) and (h) TV11/SiO<sub>2</sub> catalyst. (b), (d), (f), and (h) are obtained with samples polymerized in the presence of 1 atm of H<sub>2</sub>.

**Table 3.** Effect of H<sub>2</sub> Addition on Molecular Weight of Polyethylene Synthesized with Various Catalysts

Catalyst	P <sub>H</sub> (atm)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	MWD	M <sub>w</sub> <sup>0</sup> /M <sub>w</sub> <sup>H</sup>
TV11	0	92,100	1,361,700	14.8	
	1	15,300	196,300	12.8	6.0
TZ11	0	85,200	553,800	6.5	
	1	25,100	180,400	7.2	3.4
VZ11	0	78,100	655,300	8.4	
	1	19,000	235,900	12.4	4.1
TV11/SiO <sub>2</sub>	0	79,520	827,100	10.4	
	0	24,100	233,800	9.3	3.3

각단계 속도상수를 연결시키는 관계에 대한 이해가 부족하였기 때문일 것이다.

수소를 첨가하였을 때 수평균분자량이 줄어드는 비율은 그 촉매의 분자량조절제로서 수소에 대한 감응도라 할 수 있다. 이 비율은 TV11 > VZ11 > TZ11 > TV11/SiO<sub>2</sub> 순이었으며, 수소의 첨가로 중합속도의 감소가 클수록 이 비율도 높았다 (Fig. 11-Fig. 14). 이 결과는 성장사슬 이동반응이 촉매의 비활성화와 관련이 있을 수 있음을 보여주는 것이다. 수소의 첨가로 분자량은 크게 낮아졌으나, 수소가 분자량분포에 미치는 영향은 일정한 경향을 보이지 않았다. TV11과 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우에는 MWD 값이 작아졌고, TZ11과 VZ11 촉매의 경우에는 커졌다. 특히, VZ11 촉매에서는 수소의 첨가로 MWD 값이 1.5배가량 커졌다. 아마도 촉매성분인 바나듐과 지르코늄 활성점의 수소에 대한 감응도가 상이하기 때문일 것이다. 수소를 첨가하여 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매로 합성된 PE에서 소위 2중(bimodal) 분자량분포곡선이 나타남은 이채로운 결과이다. 이와 같은 분포곡선은 담지된 두 전이금속성분이 수소에 대한 감응도가 큰 차이를 보이기 때문이다. Gordon과 Roe의 이론에 의하면 중합시에 성장사슬 이동제를 첨가할 경우 MWD가 좁아지는 것으로 알려져 있다.<sup>23</sup> 반면에 Berger 등은 Ziegler-Natta 촉매계에 의한 에틸렌 중합에서 수소를 첨가는 MWD와 상관없다고 하였다.<sup>24</sup> 그 후에 서로 다른 촉매계를 이용한 올레핀 중합에서 수소의 첨가에 의해 합성된 고분자에 미치는 여러가지 결과가 발표되었으나 본 연구의 결과에서와 같이 수소의 첨가는 MWD에 영향을 미치지 않는다는 결과가 다수 발표되었다.<sup>4,25,26</sup>

우수한 폴리에틸렌 제조용 촉매의 조건에서 공중합 성능이 우수하여야 한다는 사실을 간과할 수 없다. 공중합성능이라 함은 공중합시의 중합속도의 변화, 공단량체의 도입정도, 저분자량 물질의 생성도 등으로 판단할 수 있다. 본 연구에서는 이와같은 점을 고려하여 1-헥센을 공단량체로하여 에틸렌과의 공중합을 행하였다. Fig. 11-Fig. 14에 나타냈듯이 정도의 차이는 있지만 공단량체의 첨가로 중합속도가 감소하였다. 수소를 첨가하였을 때와 마찬가지로 공단량체의 첨가로 중합초기의 활성화는 빨라졌으며, 속도곡선이 증가형에서 감소형으로 변화하였다. 중합시에

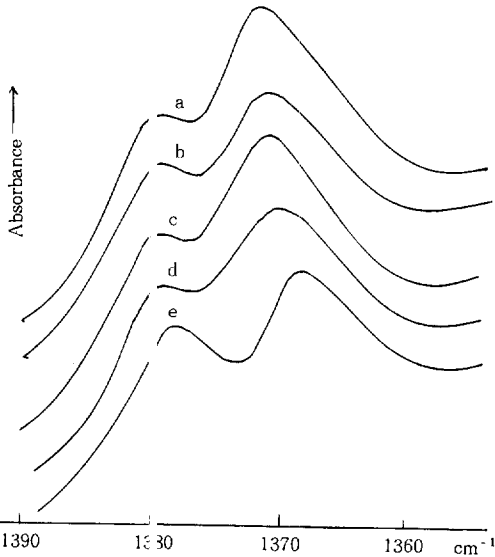


Fig. 16. FTIR spectra of polyethylene films synthesized by (a) Ti10, (b) IV11, (c) TZ11, (d) VZ11, and (e) TV11/SiO<sub>2</sub>.

생성되는 저분자량 물질의 양을 줄이는 핵산으로 추출하여 조사한 결과 핵산에 용해되는 양은 TV11/SiO<sub>2</sub> 촉매가 8.7%인 것을 제외하면 모든 촉매가 5 wt% 이하로 대단히 적었다. 또한 첨가한 공단량체중에서 고분자에 도입되는 양을 알아보기 위하여 합성된 LLDPE 필름을 FTIR 분석을 통하여 조사하였다. Fig. 16에 각각의 촉매로 합성된 고분자 필름의 FTIR 스펙트럼을 나타냈다. 비교를 위하여 Fig. 16 (a)에는 같은 조건에서 Ti 단일금속 촉매로 합성된 고분자 필름의 스펙트럼을 함께 나타냈다. 1380 cm<sup>-1</sup>과 1370 cm<sup>-1</sup> 피크는 각각 1-헥센과 에틸렌단위를 반영하는 피크로서 흡수비로부터 1-헥센의 도입량을 알 수 있다.<sup>27</sup> 1-헥센도입량은 Ti 촉매=1.8 mol%, TV11=3.2 mol%, TZ11=2.2 mol%, VZ11=2.6 mol%, TV11/SiO<sub>2</sub>=3.5 mol%로 다중금속촉매를 사용함으로써 1-헥센의 도입량이 증가하였으며, 특히 Ti와 V으로 이루어진 계를 이용할 때 1-헥센의 도입율이 가장 높았다. 이 결과는 촉매의 활성점이 다양하면 공단량체에 대한 반응성도 증가함을 보여주는 것이며, 공단량체에 대한 반응성이 큰 촉매가 Fig. 15에 나타난 것처럼 분자량분포도 넓다는 사실

이 이를 입증하고 있다. 즉, 분자량분포가 넓은 PE를 제조하기 위해서 뿐만 아니라 공단량체의 반응성을 증가시키기 위해서 단일금속이 아닌 다중금속을 이용하여 구조적, 화학적으로 서로 달라 서로 다른 속도상수를 가질 수 있도록 다양한 종류의 활성점을 가진 촉매를 이용하는 방안은 좋은 아이디어라 할 수 있다.

## 결론

본 연구의 결론 몇가지를 요약하면 다음과 같다.

(1) 공단량체로서는 AlEt<sub>3</sub>가 가장 우수하였고 [Al]/[Ti+V]=70일 때 최대 중합속도를 나타냈다. 공단량체가 활성점형성에 작용하는 반응기구는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구로 잘 표현할 수 있었다.

(2) 공단량체의 종류에 따라 중합시 고분자의 결정화가 서로 다르게 일어났다.

(3) 연구대상의 모든 촉매가 우수한 열안정도를 나타냈으나 그 순서는 TV11/SiO<sub>2</sub> > VZ11 > TZ11 > TV11로 나타났다.

(4) 평균중합속도를 이용하여 Arrhenius 플롯을 한 결과 촉매에 따라 약간의 차이는 있었으나 30-40 °C, 40-70 °C, 70-80 °C의 세구간에서 불연속적인 직선이 얻어졌으며, VZ11촉매의 겔보기 활성화에너지가 가장 낮고 TV11/SiO<sub>2</sub>촉매가 가장 높게 나타났다.

(5) 중합시 수소를 첨가할 경우 중합속도와 평균 분자량이 낮아졌다. 중합속도는 TV11촉매에서 가장 많이 낮아졌고, 수평균분자량 역시 TV11촉매가 가장 많이 낮아졌다. 수소의 첨가로 고분자의 분자량분포는 달라졌으나 일정한 경향은 보이지 않았다.

(6) 1-헥센을 이용한 공중합시에도 중합속도가 낮아졌다. 공단량체에 대한 반응성은 에틸렌 단일중합에서 분자량분포가 가장 넓게 나타난 TV11촉매가 가장 우수하였고, 분자량분포가 좁은 VZ11촉매가 가장 낮게 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 1992년도 학술진흥재단의 지방대육성과제 학술연구조성비와 1993년의 촉매기술연구센터(ERC, 포항공대)의 일부지원으로 수행되

었습니다. 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Kim, *Catalysis*, **9**(1), 27 (1993).
2. U. Zucchini and G. Cecchin, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 101 (1983).
3. K. W. McLaurghlin and C. A. J. Hoeve, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Ed. by R. P. Quirk, p. 337, Cambridge Univ. Press, 1988.
4. L. L. Böhm, "Catalytic Polymerization of Olefins", Eds. by T. Keii and K. Soga, p. 29, Kodansha, 1986; L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 545 (1978); L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 553 (1978); L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 561 (1978).
5. K. D. Schramm and F. J. Karol, U. S. Pat. 5,070,055 to Union Carbide (1991).
6. N. Kenji and T. Norio, Eur. Pat. Appl. 294,168 to Idemitsu Petrochem. Co. (1988).
7. W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1502 (1960).
8. F. J. Karol, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2654 (1961).
9. H. W. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **427**, 75 (1976).
10. C. Toshiichi, M. Mitsuhiro, and K. Yozo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02, 163, 103 to Tosoh Co. (1990); T. Toshiyuki, S. Kenji, and U. Takashi, Eur. Pat. Appl. 436, 399 to Mitsui Petrochem. Co. (1991); F. Y. Lo, T. E. Nowlin, and P. P. Shirodka, U. S. Pat. 5,032,562 to Mobil Oil Co. (1991); J. G. Schell, L. A. Meiske, and G. R. Marchand, U. S. Pat. 5,045,612 to Dow Chemical Co. (1991); K. D. Schramm and F. J. Karol, U. S. Pat. 5,070,055 to Union Carbide Chemicals and Plastics Tech. Co. (1991).
11. I. Kim, *Polymer(Korea)*, submitted with this paper, 1995.
12. I. Kim, J. H. Kim, and S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837 (1990).
13. T. Keii, "Catalytic Polymerization of Olefins", Eds. by T. Keii and K. Soga, p. 1, Kodansha, Tokyo, 1986.
14. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins", p. 133, Springer-Verlag, New York, 1985.
15. D. W. Sindorf and G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5516 (1983).
16. M. N. Berger and B. M. Grieson, *Makromol. Chem.*, **83**, 80 (1965).
17. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **183**, 2285 (1982).
18. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer(Korea)*, **16**(5), 570 (1992).
19. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980); P. Pino and R. Mulhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980); L. L. Böhm, *Angew. Makromol. Chem.*, **89**, 1 (1980).
20. Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, and V. A. Zakharov, "Catalysis by Supported Complexes", Amsterdam, Elsevier, 1981.
21. W. L. Carrick, R. J. Turbett, F. J. Karol, G. L. Karapinka, A. S. Fox, and R. N. Johnson, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 2609 (1972).
22. T. Petrova, *Europ. Polym. J.*, **12**, 571 (1976).
23. M. Gordon and R. J. Roe, *Polymer*, **2**, 41 (1961).
24. M. N. Berger, G. Boocock, and R. N. Haward, *Adv. Catal.*, **19**, 24 (1969).
25. W. C. Taylor and L. H. Tung, *Polymer Lett.*, **1**, 157 (1963).
26. T. Keii, "Transition Catalyzed Polymerization", Ed. by R. P. Quirk, MMI Press, 1983.
27. T. E. Nowlin, Y. V. Kissin, and K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 755 (1988).