

침전법에 의해 제조된 $MgCl_2$ 담지 촉매에 의한 프로필렌 중합에서 내부/외부 Lewis 염기 조합의 영향

박 홍 만 · 이 화 영[†]

서울대학교 화학공학과

(1994년 7월 2일 접수)

The Effect of Internal and External Lewis Bases in the Polymerization of Propylene over $MgCl_2$ Supported Catalysts Prepared by Precipitation Method

Hong Man Park and Wha Young Lee[†]

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shilim Dong,

Kwan-Ak Ku, Seoul 151-742, Korea

(Received July 2, 1992)

요 약 : 침전법으로 제조한 촉매에 있어서 내부, 외부 루이스 염기의 조합에 따른 프로필렌 중합 특성과 촉매계의 특성을 알아보기 위하여 내부 루이스 염기가 없는 촉매, 내부 루이스 염기가 ethyl benzoate(EB), di-n-butyl phthalate(DNBP)인 촉매를 각각 침전법으로 제조하고 ethyl benzoate, methyl t-butyl ether(MTBE), dimethyl phthalate(DMP)를 외부 루이스 염기로 사용하여 프로필렌을 중합하였다. 첨가하는 외부 루이스 염기의 양을 변화시켜 가면서 반응속도 곡선(kinetic curve)과 촉매의 활성 및 폴리프로필렌의 I.I.(isotactic index)를 구하였다. 내부 루이스 염기가 없는 촉매에서는 외부 루이스 염기로 MTBE를 사용한 촉매계의 성능이 가장 좋았고, 여러 가지 내부, 외부 루이스 염기 조합중에서 내부 루이스 염기로 DNBP를 사용하고 외부 루이스 염기로 EB를 사용한 촉매계의 성능이 가장 좋았다.

Abstract: The effects of internal and external donors on the polymerization of propylene have been investigated with $MgCl_2$ supported catalysts with or without internal electron donor. The internal electron donors used in this study were ethyl benzoate(EB) and di-n-butyl-phthalate(DNBP), and the external donors were ethyl benzoate(EB), methyl-t-butyl ether(MTBE) and dimethyl phthalate(DMP). Kinetic curves for propylene polymerization and I. I. of polypropylene were obtained with variation of external donors; EB, MTBE, DMP. In the absence of the internal electron donor, the catalyst combined with DMP showed a best catalytic performance. MTBE was the best effective for I. I. of the polypropylene and the effect of EB and DMP were almost same. The pair of DNBP (an internal electron donor) and EB (an external electron donor) showed the best catalytic performance.

Keywords : precipitation method, internal donor, external donor, I. I. (Isotactic Index).

서 론

Natta가 처음 폴리프로필렌 합성에 성공한 이후에 $TiCl_3$ 촉매가 전통적인 폴리프로필렌 공정에 사용되었다. 그러나 Montedison¹과 Mitsui Petrochemical²에 의해 고효율성의 $MgCl_2$ 담지 촉매가 개발됨에 따라 대부분의 폴리프로필렌 공정에 $MgCl_2$ 담지 촉매가 사용되고 또한 많은 연구가 수행되었다.

$TiCl_3$ 촉매와 $MgCl_2$ 담지 촉매는 비슷한 반응 특성으로 볼 때 활성점의 특성은 같다.³ 반면에 $TiCl_3$ 촉매와는 달리 $MgCl_2$ 담지 촉매는 높은 입체 규칙성을 가지기 위하여 고체 촉매와 공촉매의 성분으로 적당한 루이스 염기(Lewis Base)의 사용이 요구된다. 루이스 염기는 촉매 제조시 담체인 $MgCl_2$ 처리 과정에 첨가되는 내부 루이스 염기와 중합을 위해 필요한 조촉매인 알루미늄 알킬과 함께 첨가되는 외부 루이스 염기로 구분한다.

촉매를 ball-분쇄법으로 제조하는 경우에 내부 루이스 염기가 $TiCl_4$ 와 복합체를 형성한다는 의견과 $MgCl_2$ 와 복합체를 형성한다는 여러가지 의견이 있다.⁴ 하지만 분명한 내부 루이스 염기의 역할은 $MgCl_2$ 결정크기를 감소시키고, 전화속도를 증가시킴으로써 활성을 증가시키며, $MgCl_2$ 에 배위되는 $TiCl_4$ 를 보다 입체규칙적이게 하여 촉매의 입체 규칙성을 증가시키는 것이다.⁵ 침전법으로 촉매를 제조할 경우는 내부 루이스 염기의 역할이 ball-분쇄법으로 제조한 촉매에서와 조금 다르지만 촉매의 입체 규칙성을 향상시킨다는 점은 같다.⁶

문헌에 나타난 외부 루이스 염기의 역할은 atactic 활성점의 선택적 피독,⁷⁻⁸ atactic 활성점의 isotactic 활성점으로의 전환,⁹⁻¹¹ 알루미늄 알킬의 환원력의 감소 등¹²으로 요약할 수 있다.

일반적으로 방향족 에스테르(ester), 아민(amine), 에테르(ether) 등이 루이스 염기로 사용되어 지는데, 내부 루이스 염기는 조촉매인 알루미늄 알킬에 의하여 추출되고, 내부 루이스 염기와 외부 루이스 염기는 서로 교환되며, 외부 루이스

염기는 알루미늄 알킬과 복합체를 형성하고 그 복합체가 루이스 염기로 작용한다.¹³ 루이스 염기의 효과는 활성점의 산도와 루이스 염기의 염기도 그리고 루이스 염기의 입체 장애(steric hinderance)에 따라 다르게 나타난다. 따라서 루이스 염기의 효과는 내부 혹은 외부 단독의 영향이 아니라 특별한 조합에 의해 결정된다.

일반적으로 가장 많이 사용되는 촉매계는 내부 루이스 염기로 모노에스테르(monoester)인 EB를 사용하고 외부 루이스 염기로 methyl p-toluate나 EB를 사용하는 것과 내부 루이스 염기로 디에스테르(diester)인 프탈레이트(phthalate)를 외부 루이스 염기로 알콕시 실레인(alkoxy silane)을 사용하는 계이다.¹⁴⁻¹⁶ 따라서 위의 촉매계에 대한 연구가 많이 수행되었다.¹⁶⁻¹⁹

루이스 염기의 역할과 효과에 대한 많은 연구에도 불구하고 침전법으로 제조된 촉매에 있어서의 내부, 외부 루이스 염기 조합의 비교 연구는 거의 없다. 따라서 본 연구는 내부 루이스 염기가 없는 촉매와 내부 루이스 염기로 EB, DMBP를 사용한 $MgCl_2$ 담지 촉매를 각각 침전법으로 제조하고, 외부 루이스 염기로 EB, DMP, MTBE를 각각 사용하여 프로필렌을 중합하였다. 중합 결과로부터 내부, 외부 루이스 염기 조합의 영향을 비교하였다.

실 험

사용시약. 고순도 질소와 Matheson사로부터 공급받은 중합용 프로필렌은 molecular sieve 5A와 P_2O_5 그리고 산소 제거제(Fisher RIDOX)를 차례로 거침으로써 정제하였다. n-헵탄(Oriental Chemical Industry)과 n-데칸(Aldrich Chemical Co.)은 남아 있는 수분을 제거하기 위하여 N_2 분위기에서 나트륨 금속을 넣고 증류하여 정제하였다. 에틸 알코올(ethyl alcohol), 무수 $MgCl_2$, $TiCl_4$, EB, DMBP, MTBE, triethyl aluminum (TEA)은 Aldrich Chemical사로부터 구입하여 더 이상의 정제없이 사용하였다.

촉매의 제조. 무수 MgCl_2 0.05mol(4.76g)을 자석 교반기가 설치된 유리 반응기에 넣고 N_2 분위기에서 에틸 알코올 50ml를 넣었다. 온도를 55°C 로 올리고 MgCl_2 가 완전히 녹을때까지 교반했다. MgCl_2 가 완전히 녹으면 MgCl_2 가 녹아 있는 에틸 알코올 용액에 촉매에 따라 내부 전자공여체인 EB 또는 DNBP를 각각 $\text{EB/MgCl}_2=0.10(\text{mol/mol})$, $\text{DNBP/MgCl}_2=0.03(\text{mol/mol})$ 이 되도록 넣고 55°C 에서 2시간 반응시켰다. 이 혼합물에 n-데칸 100ml를 넣고 격렬하게 교반하면서 진공으로 알코올을 증발시켰다. 알코올이 증발함에 따라 MgCl_2 고체가 서서히 n-데칸중에 석출된다. 알코올이 완전히 증발되면 남아있는 n-데칸을 제거하기 위해 n-헵탄으로 4번 세척했다. n-헵탄을 진공건조로 완전히 말린 후 고체를 담체로 사용했다. 담체 5g에 TEA 0.5mol을 넣고 희석제로 n-헵탄을 100ml를 넣었다. 이 혼합물의 온도를 80°C 로 올리고 2시간 반응시켰다. 미반응한 TEA를 제거하기 위하여 n-헵탄으로 5번 세척하고 진공건조하여 n-헵탄을 완전히 제거했다. 여기에 TiCl_4 50ml를 넣고 80°C 에서 2시간 반응한 후 n-헵탄으로 5번 세척하고 n-헵탄 200ml에 현탁하여 촉매로 사용했다.

프로필렌 중합. 중합을 위한 반응기는 2개의 3방형 콕(cock)과 1개의 조인트(joint)가 달린 500ml 유리 용기에 자석 교반기를 설치하여 사용하였다. 반응 용기를 3번 진공 배기한 뒤에 n-헵탄을 150ml 채우고 공촉매인 TEA를 넣고 적당한 $\text{LB/Al}(\text{mol/mol})$ 이 되도록 루이스 염기를 첨가한 뒤 진공으로 반응기 내의 질소를 제거했다. 50°C 로 고정된 항온조에 반응기를 장치한 뒤에 프로필렌을 1기압에서 n-헵탄에 포화될 때까지 채웠다. 프로필렌이 포화된 뒤 촉매를 주사기를 이용하여 주입했다. 촉매의 반응속도 곡선과 활성은 프로필렌 공급관에 설치된 유량계를 아날로그-디지털 전환기를 이용하여 개인용 컴퓨터에 연결한 장치를 이용하여 촉매 주입시부터 1시간 동안 매초마다 프로필렌 유량을 감지하여 프로필렌 소모량을 계산

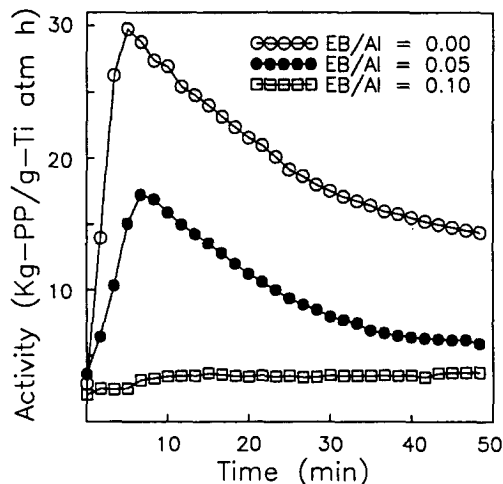


Fig. 1. Plot of versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of EB as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al/Ti}=120$.

하였다.

촉매 및 폴리프로필렌 분석. 촉매내의 Ti함량은 U. V. 분광기(UVICON-930, Kontron)를 사용하여 색도분석으로 측정하였다.²⁰ 이때 촉매내의 모든 Ti는 H_2O_2 를 사용하여 4가 이온으로 전환하여 측정하였다. 중합된 폴리프로필렌의 I. I.는 soxhlet 장치를 이용하여 끓는 n-헵탄으로 4시간 동안 추출을 하고, 이때 녹지 않는 폴리프로필렌의 양으로부터 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 내부 루이스 염기가 없는 촉매에 외부 루이스 염기로 EB를 사용하여 중합한 반응속도 곡선이다. 내부, 외부 루이스 염기가 모두 없는 경우의 반응속도 곡선은 초기의 아주 짧은 시간동안 활성이 급격히 증가하고 최고치를 지나면서 활성 감소의 정도는 중합시간이 늘어나면서 서서히 줄어들어 일정 시간이 지나고 나면 활성이 거의 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 본 촉매계에선 내부 루이스 베이스를 첨가하지 않은 ball-분쇄법의 경

우와는 달리 담체의 제조시 남아 있는 알콜을 제거하기 위하여 사용한 TEA와 알콜이 반응하여 촉매에 남아 있는 알루미늄 알콕사이드가 내부 루이스 염기의 역할을 하여 촉매를 일정 정도 피독하기 때문으로 해석된다.^{21,24} 또한 이렇게 형성된 내부 전자 공여체는 $TiCl_4$ 가 담지될 때 입체 장애를 주어서 비교적 안정된 형태의 활성점의 비율이 큼으로 하여 시간에 따른 활성의 감소폭이 적어진 것이 아닌가 판단 된다. 외부 루이스 염기로 EB를 $EB/Al=0.05$ 의 비율로 첨가하여 중합한 반응속도 곡선도 일반적인 퇴화형의 경향을 보였다. 그러나 활성의 최고값은 외부 루이스 염기가 없는 경우의 그것에 비해 절반 정도의 값 밖에 되지 않았다. 첨가하는 외부 루이스 염기의 양을 $EB/Al=0.10$ 의 비율로 늘리면 활성이 급격히 감소할 뿐만 아니라 활성의 최고점이 없이 초기에 조금 증가하다가 그 값을 계속 유지하는 가속형의 반응속도 곡선을 나타내었다. 이와 같이 가속형의 형태를 보이는 것은 촉매 내부에 있는 활성점인 Ti중에서 안정성이 떨어지는 것들이 EB에 의해 피독되고 소량 남아 있는 강한 안정성을 보이는 활성 Ti가 중합에 참여하기 때문이다.²² 그리고 TEA와 함께 중합시 첨가된 방향족 에스테르는 TEA와 복합체를 형성하여 입체규칙도 향상에 기여하는데, Table 1에서 볼 수 있듯이 외부 루이스 염기의 양이 증가함에 따라 중합된 폴리프로필렌의 I. I.가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 I. I.가 증가하는 정도에 비하여 활성 저하의 정도가 훨씬 컸다. 따라서 외부 루이스 염기의 첨가에 따른 활성의 저하 요인이 단지 atactic 활성점의 피독에 국한된 것은 아니다. 최근의 보고²³에 따르면 외부 루이스 염기의 양이 증가함에 따라 촉매 표면의 Ti함량이 감소하고, 외부 루이스 염기의 증가는 atactic 활성점 뿐 아니라 isotactic 활성점까지도 피독시킨다. 이상의 여러가지 복합적인 요인으로 외부 루이스 염기의 증가는 폴리프로필렌의 I. I.증가 정도보다 많은 활성 저하를 일으켰다.

Fig. 2는 외부 루이스 염기로 MTBE를 사용하

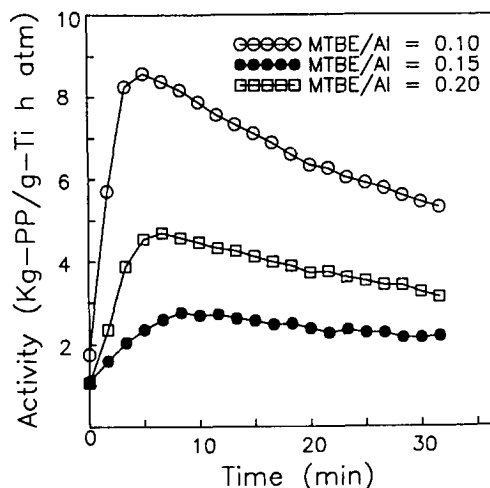


Fig. 2. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $MgCl_2/TEA/TiCl_4$ catalyst according to the concentration of MTBE as an external electron donor at $50^\circ C$, 1atm, and $Al/Ti=112$.

Table 1. Catalytic Activity and Isotactic Index (I. I.) of Polypropylene Prepared by $MgCl_2/TEA/TiCl_4$ Catalyst in the Presence of Various External Electron Donors

Catalyst	LB	LB/Al (mol/mol)	Activity (kg-PP/g-Ti h atm)	I.I.(%)
$MgCl_2/$ TEA/ $TiCl_4$	NO		20.6516	44.84
	EB	0.03	12.4789	53.62
		0.05	11.1909	55.24
		0.08	9.2330	60.13
		0.10	3.4759	72.71
	MTBE	0.10	6.7426	76.47
		0.20	4.4057	82.47
		0.25	2.2725	88.65
	DMP	0.01	7.4857	70.60
		0.03	2.9580	81.85

여 중합한 반응속도 곡선이다. EB의 경우와 달리 $MTBE/Al=0.10$ 의 비율은 물론이고 $MTBE/Al=0.25$ 의 비율에서도 활성의 최고값은 작지만 퇴화형의 반응속도곡선을 보이고 있다. 이것은 EB와

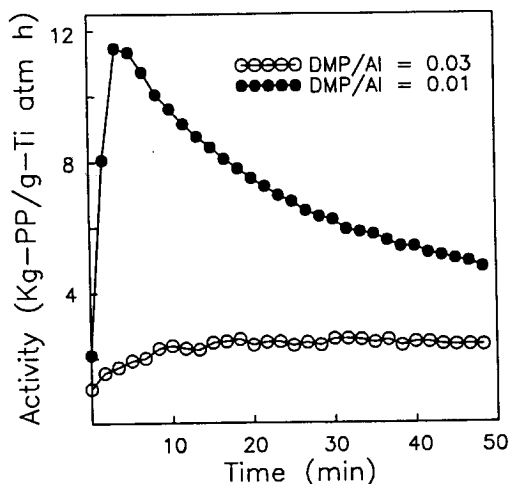


Fig. 3. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of DMP as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al}/\text{Ti}=112$.

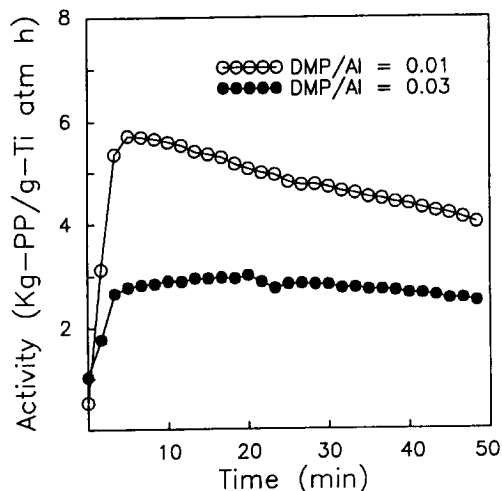


Fig. 5. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{DNBP}/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of DMP as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al}/\text{Ti}=108$.

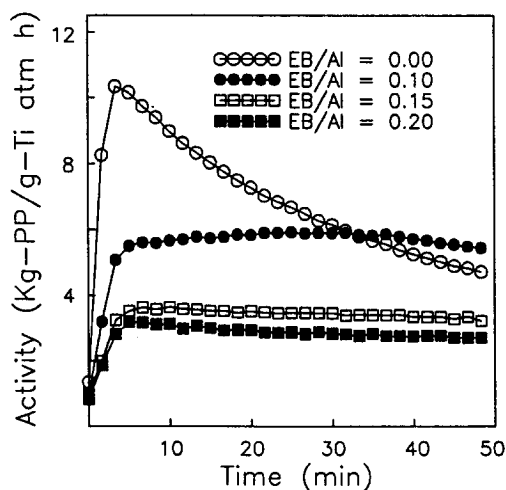


Fig. 4. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of EB as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al}/\text{Ti}=108$.

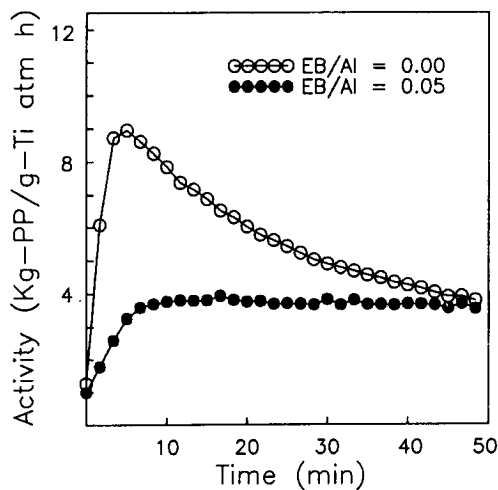


Fig. 6. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{DNBP}/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of EB as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al}/\text{Ti}=108$.

MTBE의 루이스 염기도의 차이라고 생각된다. EB의 염기도가 MTBE의 그것보다 크기 때문에

루이스 산인 활성점과 더욱 쉽게 그리고 강하게 결합하여 적은 양으로도 활성을 많이 감소시킨 것으

침전법에 의해 제조된 $MgCl_2$ 담지 촉매에 의한 프로필렌 중합에서 내부/외부 Lewis 염기 조합의 영향

Table 2. Catalytic Activity and Isotactic Index (I. I.) of Polypropylene Prepared by $MgCl_2/EB/TEA/TiCl_4$ Catalyst in the Presence of Various External Electron Donors

Catalyst	LB	LB/Al (mol/mol)	Activity (kg-PP/g- Ti h atm)	I.I. (%)
$MgCl_2/EB/$ $TEA/TiCl_4$	NO		4.2997	60.73
	EB	0.03	4.1714	72.27
		0.05	3.5870	75.43
		0.07	3.0594	79.12
		0.10	2.2722	85.91
		0.15	1.9600	88.06
	MTBE	0.10	1.1009	68.71
		0.20	1.0822	74.01
	DMP	0.01	3.4455	74.16
		0.03	2.0410	84.40
		0.03	0.300	-

Table 3. Catalytic Activity and Isotactic Index (I. I.) of Polypropylene Prepared by $MgCl_2/DNBP/TEA/TiCl_4$ Catalyst in the Presence of Various External Electron Donors

Catalyst	LB	LB/Al (mol/mol)	Activity (kg-PP/g- Ti h atm)	I.I. (%)
$MgCl_2/EB/$ $TEA/TiCl_4$	NO		6.8555	73.57
	EB	0.10	5.5693	82.17
		0.15	3.3497	92.72
		0.20	2.7249	94.10
	MTBE	0.10	5.5319	67.83
		0.20	3.5848	85.55
	DMP	0.01	4.1172	82.99
		0.03	2.7177	86.21

로 여겨진다. 그러나 폴리프로필렌의 I. I. 향상의 측면에서 보면 Table 1에서 볼 수 있듯이 MTBE가 EB보다 효과적임을 알 수 있다. 물론 같은 정도의 I. I.를 나타내기 위해서 사용되는 MTBE의 양이 EB에 비하여 2배 이상이지만 비슷한 정도의 활성일 때의 I. I.를 비교해 보면 MTBE가 훨씬 효과적이다. 이것은 EB와 MTBE의 입체 장애 차이

때문으로 생각된다. MTBE가 EB에 비하여 입체 장애가 크기 때문에 비슷한 정도의 활성점과 결합했을 때는 MTBE의 입체 규칙성 조절 효과가 크게 나타났다.

그리고 MTBE의 양이 증가함에 따라 활성이 최고값에 도달하는 시간이 늦어졌는데 반응의 초기에 유도(induction)단계가 존재하게 되는데 이것은 내부에 남아 있는 루이스 염기를 TEA가 제거하는 활성화단계인데 이것은 루이스 염기의 양에 1차로 의존하고 있다.²³ 따라서 첨가하는 외부 루이스 염기의 양이 늘어나면서 촉매내에 루이스 염기의 양이 증가하여 TEA가 활성화하는 속도가 늦어진 결과로 이러한 현상은 반드시 MTBE에 국한된 것은 아니고 EB를 루이스 염기로 사용한 경우에도 볼 수 있는 결과이다.²²

Fig. 3은 외부 루이스 염기로 DMP를 사용하여 중합한 반응속도 곡선이다. 외부 루이스 염기가 DMP인 경우는 MTBE와 반대로 상당히 적은 양만으로도 활성이 급격히 저하되었다. 단위 몰당 DMP의 염기양이 EB의 2배인 점을 감안하더라도 외부 루이스 염기의 증가에 따른 활성 저하의 정도가 EB에 비해 매우 컸다. 이것은 단순히 염기도의 차이 만으로는 설명이 불충분하다. 디에스테르인 프탈레이트는 모노에스테르인 EB와는 다른 형태로 활성점과 결합하고 결합정도가 훨씬 강한것으로 여겨진다. I.I.의 향상 측면에서 볼 때 Table 1에서 보여지는 것처럼 DMP가 EB보다는 효과적이지만 MTBE보다는 덜 효과적이었다.

내부 루이스 염기가 EB 혹은 DNBP인 촉매의 반응속도 곡선도 내부 루이스 염기가 없는 촉매의 그것과 같이 외부 루이스 염기가 없을 경우는 고활성 촉매의 쇠퇴형 반응속도 곡선의 모양을 나타내었다(Fig. 4, Fig. 6). 이는 외부 루이스 염기가 없으면 조촉매인 TEA에 의하여 내부 루이스 염기가 제거되기 때문이다.¹³ 그러나 외부 루이스 염기가 있는 경우는 내부 루이스 염기가 서로 교환되기 때문에 적은 양의 외부 루이스 염기만 있어도 활성 저하가 심하게 나타났다. Table 2와 Table 3에서

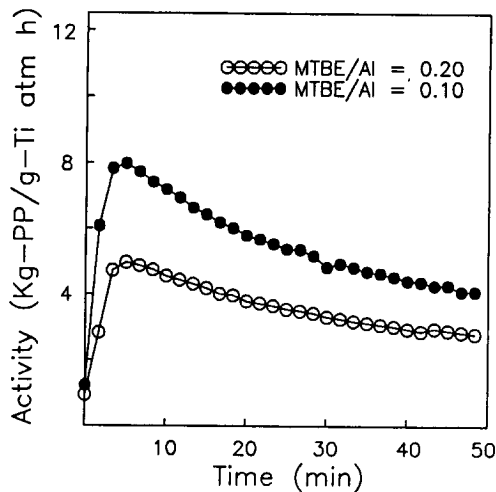


Fig. 7. Plot of activity versus time for the polymerization of propylene using a $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TEA}/\text{TiCl}_4$ catalyst according to the concentration of MTBE as an external electron donor at 50°C , 1atm, and $\text{Al}/\text{Ti}=70$.

알 수 있듯이 내부 루이스 염기로서의 효과는 EB에 비하여 DNBP가 월등히 좋았다.

내부 루이스 염기가 EB인 촉매에 대한 MTBE의 효과는 내부 루이스 염기가 없는 촉매에 대한 효과와는 달리 효과가 적었다. Table 2의 결과로 볼 때 내부 루이스 염기가 EB인 촉매에는 외부 루이스 염기 또한 모노에스테르인 EB가 활성 유지 측면이나 폴리프로필렌의 I. I. 향상 측면에서 가장 효과적이었다.

내부 루이스 염기가 DNBP일 때도 외부 루이스 염기의 종류와 그 양에 따른 반응속도 곡선의 거동이 내부 루이스 염기가 없는 촉매의 그것과 대체로 비슷했다(Fig. 5, Fig. 6). 단지 외부 루이스 염기가 DMP일 경우 활성이 최고값을 나타낸 이후의 활성 감소 속도가 크지 않다는 점의 차이가 있을 뿐이다. 또한 내부 루이스 염기가 없는 촉매에 내부 루이스 염기로 DMP를 첨가하면 다른 루이스 염기 첨가 때와는 달리 루이스 염기의 양이 조금 늘어날 때 I. I.는 크게 증가하지 않고 활성은 급격히 감소하는 현상이 나타났다(Table 1). 그러나

내부 루이스 염기가 있으면 첨가되는 DMP의 양이 증가할 때 폴리프로필렌의 I. I. 증가 정도와 촉매 활성의 감소 정도가 다른 루이스 염기와 비슷하다.

결론

내부 루이스 염기가 없는 촉매가 비슷한 정도의 촉매 성능을 나타내기 위해 필요한 외부 루이스 염기의 양은 $\text{MTBE} > \text{EB} > \text{DMP}$ 의 순으로 많이 필요하고 폴리프로필렌의 I. I.를 향상시키는 효과는 $\text{MTBE} > \text{EB} = \text{DMP}$ 이다. 내부 루이스 염기가 에스테르인 촉매에는, 외부 루이스 염기 또한 에스테르인 EB나 DMP가 효과적이고 내부 루이스 염기가 없는 촉매계에서와는 달리 MTBE의 외부 루이스 염기로서의 효과는 아주 작다. 여러가지 내부, 외부 루이스 염기 조합을 가진 촉매계중에서 활성의 저하가 크지 않으면서 폴리프로필렌의 I. I.의 향상 효과가 큰 것은 내부 루이스 염기로 DNBP를 사용하고 외부 루이스 염기로 EB를 사용한 촉매계이다.

감사의 글: 본 연구는 ERC와 (주)한양화학의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Montedison S. P. A., Ger. offen. 2, 153, 520 (1972).
2. Montecatini Edsion and Mitsui Petrochemical Co., Ger. offen. 2, 643, 145 (1975).
3. A. Zambelli, P. Locatelli, M. C. Sacchi, and I. Tritto, *Macromolecules*, **15**, 831 (1982).
4. M. Terano and T. kataoka, "Catalytic Polymerization of Olefins", ed. by K. Soga, p. 407, Kodansha, Tokyo, 1985.
5. V. Busico, P. Corradini, and V. Savino, *Macromol. chem.*, **186**, 1279 (1985).
6. H. M. Park and W. Y. Lee, *Eur. Polym. J.*, **28** (11), 1417 (1992).
7. P. Pino and R. Mulhaupt, *Annew. chem, Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980).
8. A. W. Langer, T. J. Burkhardt, and J. J. Steger,

- Polymer Sci. Technol.*, **19**, 225 (1983).
9. K. Soga, T. Sano, K. Yamamoto, and T. Shiono, *Chem. Lett.*, 425 (1982).
 10. N. Kashwa, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, p. 379, Harwood Academic, New York, 1983.
 11. P. C. barbe and M. A. Schexnaider, *Polymer Prepr.*, **26**, 368 (1985).
 12. I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, and G. D. Bukatov, Proc. IUPAC 28th Macromolecular Symposium, p. 243, Amherst, Mass. USA, 1982.
 13. M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, and L. Noristi, "Catalytic Olefin Polymerization", ed. by K. Soga, p. 185, Kodasha, Tokyo, 1989.
 14. Montedison S. P. A., Eur. Pat. 45, 976 (1981).
 15. Mitsui Petrochemical Co., Eur. Pat. 115, 195 (1983)
 16. E. Vähäsarja, T. T. Pakkanen, and T. A. Pakkanen, *J. of Polym. Sci. Polym. Chem. ed.*, **15**, 3241 (1987).
 17. T. Miyatake, K. Mizunuma, and M. Kakugo, "Catalytic Olefin Polymerization", ed. by K. Soga, p. 155, Kodansha, Tokyo, 1989.
 18. K. Soga and T. Shiono, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", ed. by Roderic P. Quirk, p. 266, Cambridge univ. press, USA, 1988.
 19. T. Okano, K. Chida, A. Nakano, and S. Ueki, "Catalytic Polymerization of Olefins", ed. by K. Soga, Tominaga Keii, p. 177, Kodansha, Tokyo, 1990.
 20. A. I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis", p. 788, Longman, London, 1961.
 21. 최정환, 석사 학위 논문, 서울대학교(1994).
 22. M. F. Cunningham, J. A. Dusseault, C. Dumas, and C. C. Hsu, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", ed. by Roderic P. Quirk, p. 136, Cambridge univ. press, USA, 1988.
 23. L. Noristi, P. C. Barbe, and G. Baruzi, *Macromol. Chem.*, **192**, 1115 (1991).
 24. J. C. W. Chien, J. -C, Wu, and C. -I, Kuo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 725 (1983).