

Olefin 중합촉매의 최근 진보

이 동 호 · 이 동 희*

서 론

이른바 첨단기술의 급속한 발전과 더불어 고분자 재료도 범용고분자의 시대에서부터 고기능성 고분자 시대로 변화해 가고 있으며, olefin 중합의 분야에 있어서도 그 경향이 여실히 나타나고 있다. 그러나 고도의 기능과 성질을 지닌 고분자재료를 개발하기 위하여는 정교한 분자설계와 합성기술을 확립하지 않으면 안된다. 그렇게 하기 위하여는 한번 더 기초에 바탕을 둔 촉매의 mechanism(반응기구)를 정확히 이해하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

Ziegler와 Natta교수가 상온·상압에서 olefin 중합이 진행된다고 발표한지^{1,2} 35년 이상 경과하였다. 이 위대한 발견은 많은 종류의 polyolefin을 만들어 내었고, 그 중에서도 isotactic polypropylene은 뛰어난 물성과 범용성 때문에 아직도 그 수요가 증대되고 있는 실정이다. 그 동안 propylene 중합촉매를 중심으로 막대한 개량연구가 진행되어왔으며, 그 결과 초고활성이면서 고입체특이성(stereospecificity)인 촉매가 개발되었다. 이러한 성과는 제조process에도 큰 변혁을 가지고 왔다. 그러나 촉매계가 점점 복잡해짐에 따라 중합 활성종(active species)의 해명은 더욱 어려워져가고 있다.

본 총설에서는 본인이 1년 동안 머문 동경공대

Soga 교수실에서의 연구결과를 중심으로 불균일계(heterogeneous system) 및 균일계(homogeneous system) 촉매에 의한 olefin 중합의 최근 진보에 대하여 개괄적으로 서술하고자 한다.

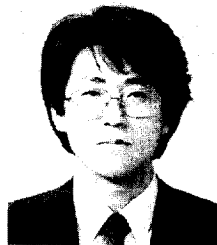


이 동 호

1964~ 서울대 응용화학과
1975 (현 공업화학과),
서울대 화학공학과
(공학박사)

1987, 88 동경공업대학
1990~ 자원화학연구소
1991 방문교수

1976~ 경북대 고분자공학과
현재 교수



이 동 희

1981 경북대 고분자공학과
(공학사)

1985 경북대 공업화학과
(공학석사)

1988~ 동경공업대학
현재 자원화학연구소
Soga연구실 박사과정

Recent Developments in Olefin Polymerization Catalysts

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *일본동경공업대학 자원화학연구소 Soga연구실 박사과정(Dong-Ho Lee and Dong-Hee Lee* ; Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea ; *Ph. D. Student, Prof. Soga's Lab., Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 227, Japan)

불균일계 촉매

촉매개량의 경위

Natta가 Propylene중합에 대해 발견한 $TiCl_3$ - $AlEt_2Cl$ 계 촉매는 비교적 높은 isospecificity(isotactic index, I.I.로 표시)를 나타내나 중합활성(activity)은 아주 낮다(ca. 20g-PP/g $Ti \cdot h \cdot atm$).³ 중합 활성종이 $TiCl_3$ 결정 표면 위에 존재하고 있으리라 생각되어 우선 촉매의 표면적을 크게 하려는 시도가 있었다. Solvay사는 Al으로 환원하여 얻은 $TiCl_3$ 의 표면층에 있는 $AlCl_3$ 를 ether로 추출하여 다공질의 $TiCl_3$ 를 제조하였다.⁴ 이 방법에 의해 활성은 수백배 증가했으나 촉매를 제거하는 공정이 여전히 필요하였다.

담지형 촉매의 제조도 활발하게 진행되어 담지체로서 $MgCl_2$ 가 특히 우수하다는 것이 판명되었으며, 최근에는 $Mg(OEt)_2$ 를 담지체로 사용한 촉매가 보고되어 있다.⁵ 특히에서 본 담지형 propylene 중합촉매의 종류를 살펴보면, 원래 $MgCl_2$ 담지형 고효율 촉매로는 $MgCl_2$ 를 $TiCl_4 \cdot ethylbenzoate(EB)$ 착물과 공분쇄하여 얻는 Montedison형과⁶ $MgCl_2$ 와 EB의 분쇄생성물을 과량의 $TiCl_4$ 로 처리한 후 heptane 등의 유기용제로 씻어내어서 만든 Mitsui형⁷이 가장 대표적인 것으로, 이들을 기초로 하여 공업촉매가 발전되어 왔다. 이 획기적인 촉매는 종래의 촉매와 비교해 볼 때 propylene 중합촉매에 요구되는 가장 기본적인 특성 즉 중합활성과 생성된 polypropylene(PP)의 입체규칙성이 모두 현저히 높았다. 그러나 실제의 공업생산에 있어서는 이러한 기본적 특성 이외에 활성의 지속성, 생성polymer의 크기, 냄새 등 여러 조건들도 무시할 수가 없다. 이러한 관점에서 우선 생성polymer의 크기 조절에 힘써왔으며, 그 결과 $MgCl_2$ 를 일단 alcohol⁸이나 $Ti(OBu)_4$ ⁹ 등에 녹인 후 이것을 다시 석출시키는 방법에 의해 문제는 거의 해결되었다. 또한 이러한 용해석출법에 의해 중합활성, 생성polymer의 I.I. 및 밀도를 동시에 개선할 수가 있었다. 이 방법은 종래의 $TiCl_3$ 촉매에 있어서의 Solvay법처럼 $MgCl_2$ 담지형 고효율 촉매의 교

과서적인 제조법으로서 널리 사용되고 있다.

그러나 촉매의 고성능화에 필요한 aromatic mono-ester(예: EB)의 첨가량이 비교적 많아 생성 polymer 속에 그 일부가 남아 냄새를 띄게 되는 문제점이 있었다. 그 해결책으로 EB 대신에 aromatic di-ester와 유기규소화합물(예: phenyltriethoxysilane(PTES))를 사용한 촉매계가 개발되어 탈취는 물론 촉매 성질도 개량되었다.¹⁰ 그러나 이들 촉매계는 다성분으로 이루어져 있기 때문에 그 구조가 매우 복잡하며, 각 성분의 역할에 대해서도 불분명한 점이 많다.

$MgCl_2$ 의 활성향상 효과

$MgCl_2$ 담지체에 의한 현저한 활성향상은 활성종 농도 $[C^*]$ 및 성장반응 속도상수(propagation rate constant) k_p 의 증대에 의한 것이라고 보고되어 있다.¹¹ 여기에서 $[C^*]$ 의 증대는 쉽게 이해되나, k_p 의 증대 이유는 그렇게 간단하지 않다. Soga 등은 이러한 효과가 $MgCl_2$ 만이 가지는 특유한 것인지를 확인하기 위하여, $[C^*]$ 의 변화가 작다고 생각되어지는 가용성 $Ti(OBu)_4/AlEt_2Cl/heptane$ 계를 선택하고 여기에 여러가지 금속염화물(MCl_n)의 2-ethyl-1-hexanol용액을 넣어 촉매를 만든 후 propylene 중합활성을 조사비교하였다.¹² 그 결과 중합활성과 M^{n+} 의 전기음성도(X_1)사이에 Fig. 1과 같은 상관관계가 있음을 밝혀내었다. 또한 활성의 차이는 주로 중합의 활성화 energy의 차이에서 기인된다는 것도 알았다.¹² 또 Battelle촉매를 보완한 $Cr(OAc)_3/AlEt_2Cl/MCl_n/toluene$ 및 $Cr(OBu)_4/AlEt_2Cl/MCl_n/Toluene$ 계에 의한 ethylene중합에 있어서도 같은 결과를 얻을 수 있었다.¹³

이러한 일련의 실험결과와는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 우선 $Ti(OBu)_4$, $Cr(OAc)_3$ 또는 $Cr(OBu)_4$ 와 $AlEt_2Cl$ 사이에 ligand 교환반응이 일어나고 그 결과로 생긴 염소화 전이금속화합물이 MCl_n 과 "Cl bridge"를 만들어 복합착물(multinuclear complex)을 형성하는데, 이때 M^{n+} 의 X_1 가 중합 활성종인 Ti^{3+} 나 Cr^{2+} 의 X_1 와 비교해서 작은 경우에는 M^{n+} 으로부터 Ti^{3+} 또는 Cr^{2+} 로의 전자 donation이 일

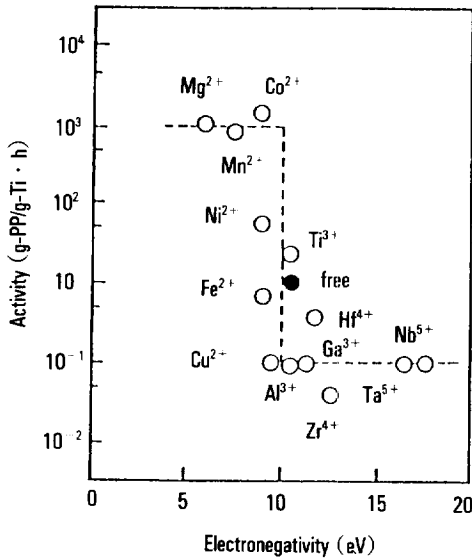


Fig. 1. 금속이온의 전기음성도와 중합활성과의 관계

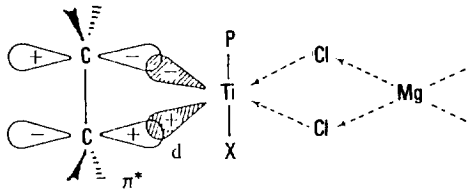


Fig. 2. MgCl₂의 활성화상 효과를 나타내는 model

어나게 된다. 이렇게 되어 채워진 Ti³⁺나 Cr²⁺의 d 궤도로 부터 배워된 olefin의 반결합성 π*궤도로 전자 back donation되어 배워된 olefin이 활성화 (C=C 결합이 약하게 됨)되고, 따라서 Ti³⁺나 Cr²⁺과 polymer와의 결합에 olefin이 쉽게 삽입반응할 수가 있게 되므로 k_p가 증대하게 된다^{12,15} (Fig. 2 참조).

Lewis Base의 역할

촉매 제조시 첨가된 내부(internal)donor(ID)와 공촉매와 함께 첨가되는 외부(external)donor(ED)의 역할에 대해서는 그것이 가지는 반응의 다양성 (TiCl₄, MgCl₂, AlEt₃ 어느 것보다 반응함)때문에 그 역할의 해명이 쉽지 않다.

Soga 등은 Ti의 산화수와 olefin 중합활성의 상관성에 관해 "Ti²⁺는 ethylene에만, Ti³⁺는 ethylene,

propylene, 1-hexene, 1,3-diene 등 여러 α-olefin에 중합활성을 나타낸다"는 것을 밝혔다.^{16,17} 또한 propylene이나 isoprene의 단독중합에 대한 Lewis base의 첨가효과를 검토한 결과, Lewis base의 첨가량이 많아짐에 따라 PP의 I.I.가 향상하게 되고 polyisoprene의 microstructure는 cis rich에서 trans rich로 변하는 것을 알았으며, isoprene의 중합 mechanism를 참조로 하여 다음의 결론을 얻었다.¹⁸ 즉 "2개의 vacant site를 가지는 Ti활성종은 atactic PP를, 그리고 1개의 vacant site를 가지는 Ti은 isotactic PP를 생성한다."

Buisco등은 ED를 사용하지 않고 MgCl₂/EB/TiCl₄ 계로 propylene을 중합하면 I.I.가 중합시간에 따라 감소하는 것을 알았다.¹⁹ 그리고 그 원인은 촉매표면으로부터 ID인 EB가 AlEt₃에 의해 셋겨져 나오기 때문이라고 설명하였으며, ID의 제거를 억제하기 위해서는 ED로 EB를 첨가하는 것이 필요하다고 생각하였다. 그 결과 MgCl₂ 담지촉매는 Fig. 3에 나타낸 바와 같은 3종류의 Ti³⁺ 활성종(site II ; isospecific, site I 및 III ; aspecific)을 가지고 있다고 주장하였다.

좀 더 구체적으로 말하면 MgCl₂의 (100)면에 담지된 TiCl₄를 AlEt₃와 반응시켜 얻을 수 있는 Ti³⁺은

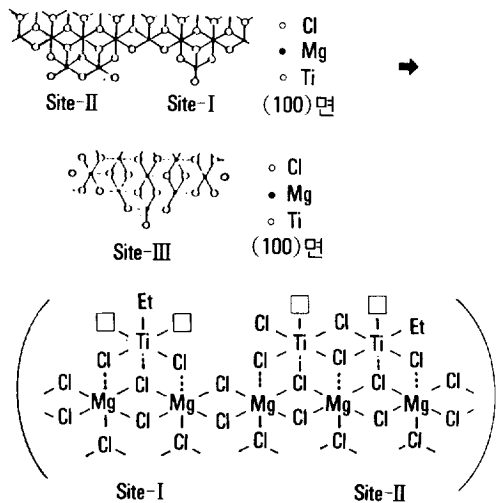
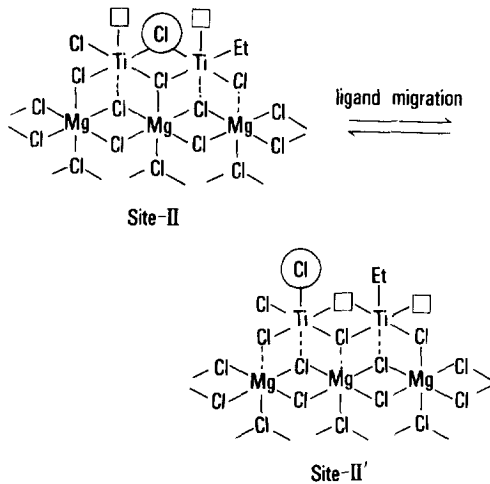


Fig. 3. MgCl₂ 담지형 촉매의 Ti³⁺ 활성종 model

2개의 배위형태를 가질 수 있다. 그리고 ID 혹은 ED를 단독으로 사용할 때에는 I.I.가 효과적으로 향상하지 않는다는 사실에서 ID는 $MgCl_2$ 의 (110)면에 선택적으로 배위(coordination)하여 site III의 생성을 억제하며, 한편 ED는 ID가 씻겨 나오는 것을 억제함과 동시에 site I에 선택적으로 작용하여 deactivation시킴으로써 I.I.를 효과적으로 향상시킨다고 해석하였다.

위에 나타낸 site중 I, II의 존재확율은 Ti담지량에 크게 좌우되어 Ti담지량이 아주 작은 경우에는 site I가, 클 경우에는 site II가 각각 지배적이 될 것이다. 그리고 중합은 Ti-Et 결합에 olefin이 반복해서 삽입됨에 따라 진행된다. 따라서 propylene이 중합될 때에 site I에서는 Ti^{3+} 가 achiral이기 때문에 atactic PP가 생성되고, site II에서는 Ti^{3+} 가 chiral이기 때문에 isotactic PP가 얻어지게 된다. 그러나 site II에 있어서 2개의 Ti 사이에 끼어있는 Cl이 쉽게 움직일 수 있게 되면 아래와 같이 site II'와의 사이에 평형이 성립하게 되는데, site II'는 site I과 마찬가지로 atactic PP를 만든다.



site II \rightleftharpoons site II'의 변환속도는 아직 알려진 바가 없지만, 만약 그 속도가 성장하는 polymer chain의 평균수명에 비해 빠를 경우에는 isotactic PP와 atactic PP의 block물이 얻어지고, 느릴 경우에는 isotac-

tic PP와 atactic PP의 혼합물이 얻어지게 된다. 바꾸어 말하면 촉매제조시에 고농도의 $TiCl_4$ 를 사용하여 site I의 생성을 완전히 억제하여도 isotactic PP만을 선택적으로 합성할 수는 없다고 볼 수 있다.

지금까지 언급한 model에서는 EB의 첨가에 의하여 isotactic PP의 수율(yield)이 증가하는 것을 설명하지 않았다. 최근 Kakugo 등은 여러가지 촉매에서 얻어진 propylene의 isotactic part를 넓은 온도범위에서 dichlorobenzene으로 column fractionation하여 각 유분의 무게, microtacticity 및 용점을 측정하였다²⁰(Fig. 4).

$\beta-TiCl_3/AlEt_2Cl$ 계는 110°C부근에서, 또한 $\delta-TiCl_3/AlEt_2Cl$ 계는 120°C부근에서 각각 최대의 용출량을 나타낸다. 용출 PP의 용점 및 isotactic pentad가 용출온도에 대해 직선적으로 증대하는 사실로부터 분별(fractionation)은 주로 polymer가 가지는 microstructure의 차이에 의해 일어나며, $\beta-TiCl_3/DEAC$ 계에 비해서 $\delta-TiCl_3/DEAC$ 계가 보다 높은 isospecificity의 활성종을 갖고 있다는 것이 밝혀졌다.

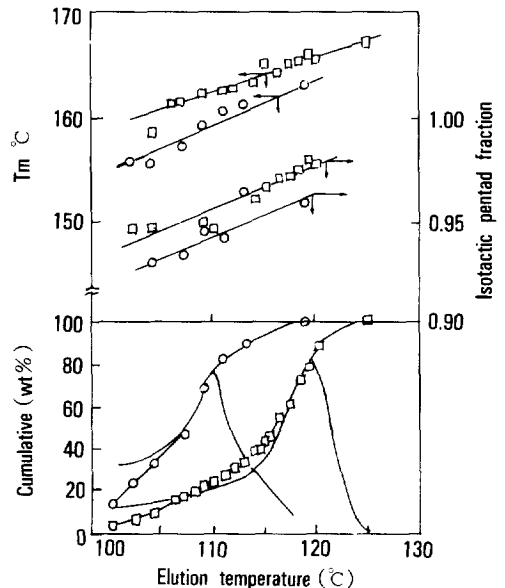


Fig. 4. 적분 및 용출곡선(하)와 용출 PP의 용점 및 microtacticity(상) : (○) $\beta-TiCl_3/AlEt_2Cl$, (□) $\delta-TiCl_3/AlEt_2Cl$.

MgCl₂담지 Ti촉매-AIEt₃계에 대해서도 같은 방법으로 실험하여 ED가 첨가되지 않은 경우에는 110°C 부근에서 최대의 용출량을 나타내나, methyl-p-toluene(MPT)를 ED로 첨가한 경우에는 용출량의 극대점이 높은 온도(120°C)로 이동하는 것을 알았다 (Fig. 5). 또한 각 유분의 isotactic pentad분포를 구하였으며(Fig. 6), 그 결과로 부터 donor의 첨가에 의해 isospecificity가 큰 활성종이 새롭게 생성된다고 결론지었다.

한편 Soga 등은 MgCl₂/TiCl₄(ID 무첨가), MgCl₂/EB/TiCl₄, MgCl₂/DNBP/TiCl₄ 등 3종의 촉매를 사용하여 propylene중합을 상세히 검토함으로써 ID로써의 monoester와 diester의 차이점을 밝혔다.²¹ 즉 ID가 없거나 EB인 계에서 중합속도가 시간에 따라 크게 감소하였으나 DNBP계에서는 비교적 일정하였으며, PP의 I.I.는 DNBP>EB>ID 무첨가의 순서로 감소하였다. 또한 다른 계와는 달리 EB계에서는 중합시간 및 AIEt₃농도의 증가와 더불어 I.I.가 저하하였다. 또 촉매를 AIEt₃로 처리하면 EB는 비교적 쉽게 제거되나, DNBP는 거의 제거되지 않고 고체 촉

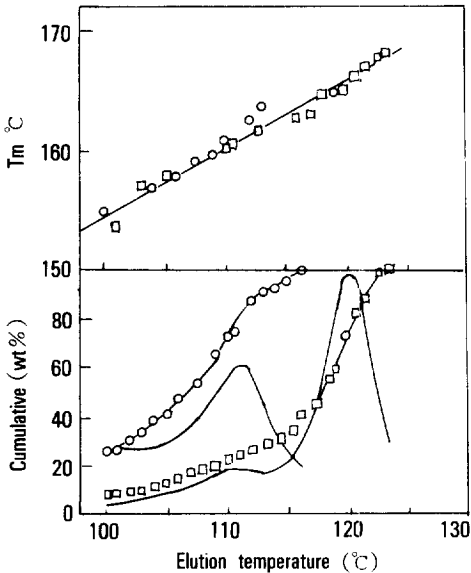


Fig. 5. 적분 및 미분 용출곡선(하)와 용출 PP의 융점(상) : (O) MgCl₂담지 Ti/AIEt₃, (□) MgCl₂담지 Ti/AIEt₃-MPT.

매성분에 강하게 배위하고 있다는 것을 알았다. 이들 촉매계에 ED로 PTES를 첨가하면 모든 계에 있어서 I.I.가 증가하나, isotactic PP의 수율은 ID 무첨가 및 EB계에 있어서 감소한 반면에 DNBP계에서는 증가하였다. 그리고 DNBP계에 있어서 PTES첨가 및 비첨가의 조건에서 얻어진 PP를 boiling heptane 및 boiling octane으로 분별한 결과, PTES첨가에 의해 boiling heptane가용부분(S.7) 및 boiling heptane불용-boiling octane가용 부분(I.7-S.8)이 감소하였고 boiling octane불용부분(I.8)은 증가하는 것을 알았으며, 또 S.7의 분자량은 저하하나 I.8의 분자량 및 분자량분포는 거의 변화하지 않는 것을 발견하였다. ¹³C NMR spectra로 구한 각 부분의 stereoregularity sequence distribution은 PTES의 유무와 관계없이 아래와 같이 표시될 수 있었다.

$$\begin{aligned}
 \text{I.8} : & [\text{mmmm}] \gg [\text{mmmr}] = [\text{mmrr}] = 2[\text{mrrm}] \\
 \text{I.7-S.8} : & [\text{mmmm}] \gg [\text{mmmr}] \approx [\text{mmrr}] \approx [\text{rrrr}] \\
 & \approx [\text{mrrr}] \approx [\text{mrrm}] \gg [\text{rmmr}] \approx [\text{rmmr}] = 0 \\
 \text{S.7} : & [\text{mmmm}] > [\text{mmmr}] > [\text{mrrm}], \\
 & [\text{rrrr}] > [\text{rrrm}] > [\text{mrrm}]
 \end{aligned}$$

바꾸어 말하면 I.8, I.7-S.8 및 S.7은 각각 highly isotactic PP, syndiotactic sequence를 포함하는

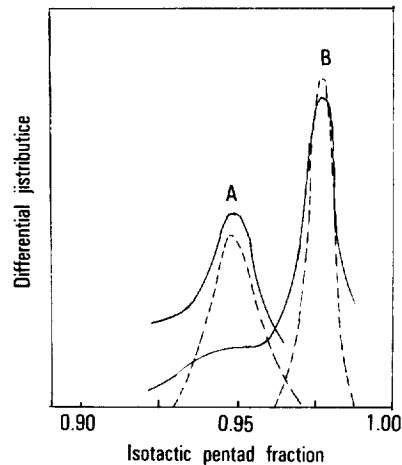


Fig. 6. isotactic pentad 분포곡선 : (—) 실험치, (.....) 계산치.

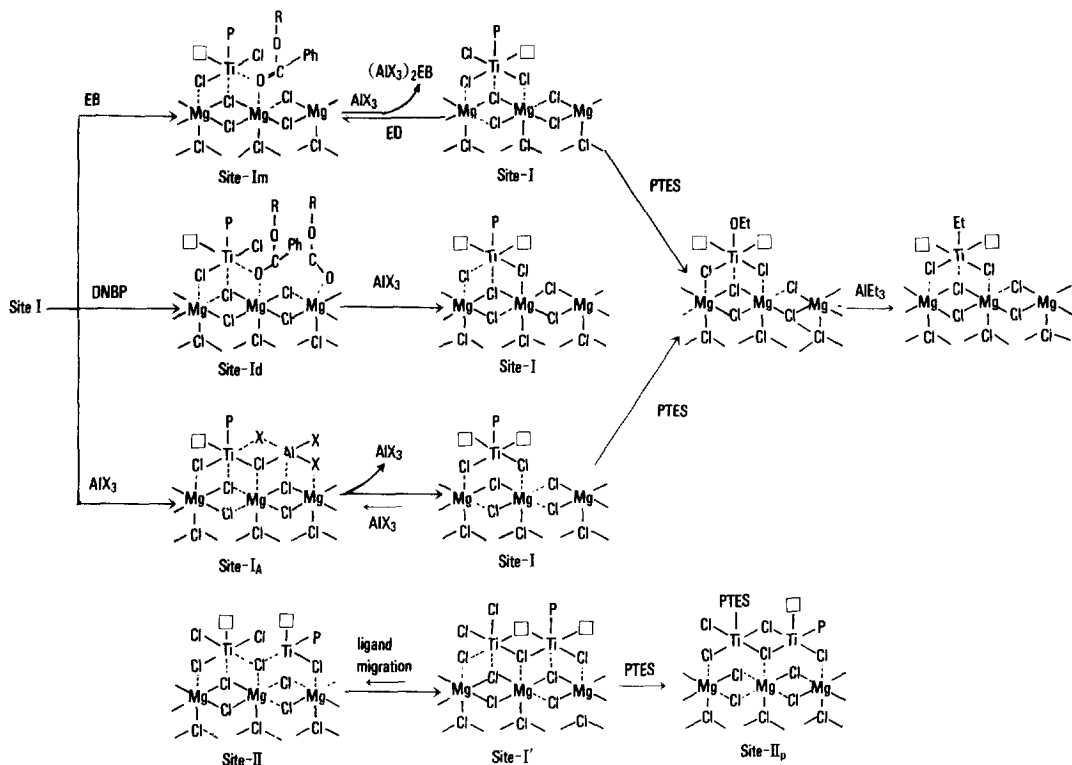


Fig. 7. ID 및 ED의 역할

isotactic PP, isotactic sequence와 syndiotactic sequence를 모두 포함하는 atactic PP이다.

이러한 위의 결과에서 ID와 ED의 역할을 Fig. 7과 같이 추정하였다.

즉 EB 또는 DNBP 등의 ID는 $MgCl_2$ 의 (110)면 뿐만 아니라 (110)면의 vacant site에도 배위하게 되고, 따라서 한개의 vacant site를 가진 Ti활성종인 site-Im 또는 site-Id가 형성되어 isotactic polymer가 얻어지게 된다. 그러나 monoester인 EB는 고체촉매와의 상호작용이 DNBP보다 약하기 때문에 $AlEt_3$ 에 의해 쉽게 씻겨나오게 되고, 따라서 site-Im이 두개의 vacant site를 가진 site-I로 전환된다. 그래서 I.I.를 효과적으로 향상시키기 위해서는 Lewis base인 EB가 ED로 비교적 많이 첨가되어야 하며, 다량의 EB에 의해 site I은 site-Im으로 바뀌게 된다. ED로 EB대신에 PTES가 첨가되는 경우에는 atactic PP를

만드는 site I의 입체방해(steric hindrance)가 작기 때문에 PTES의 접근이 쉬워져서 Ti활성종이 alkoxy화되고, 따라서 활성종은 그 활성을 잃어버리게 된다. 그러나 다량의 $AlEt_3$ 를 공촉매로 사용되기 때문에 alkoxy Ti은 $AlEt_3$ 에 의해 다시 alkyl화되어 두개의 vacant site를 가진 atactic 중합 활성종이 재생된다. 그러나 DNBP와 같은 diester가 배위한 site-Id는 PTES의 영향을 받지 않는다.

반면에 site II는 bridge된 Cl원자가 인접한 Ti원자로 이동함에 따라 비입체특이적(aspecific) 활성종(site-I')으로 바뀌게 되므로 atactic sequence를 포함하는 isotactic PP가 생성된다. 그러나 PTES는 site-II의 Ti원자에 배위함으로써 Cl의 이동을 억제하게 되고, 따라서 site-II를 고입체특이성인 site-IIp로 변화시키는 것으로 생각된다. 또한 EB를 ID로서 포함한 경우에는 EB가 $AlEt_3$ 에 의해 씻겨나와 site I이

생성되므로 결과적으로 isospecific 활성종도 PTES의 공격을 받게 된다.

입체특이성의 제어

촉매의 입체특이성은 aromatic ester와 organosilane 화합물 등의 Lewis base를 첨가함에 따라 상당히 개량되었다. 그러나 이러한 Lewis base는 앞의 절에서 얘기하였듯이 활성종을 구성하는 Ti 뿐만 아니라 공촉매로 다량 사용되는 AlEt₃와도 강하게 상호작용하므로 그 역할의 분명한 해명은 쉽지가 않다.

비입체특이성 촉매의 개발²²: Soga 등은 촉매계의 단순화에 중점을 두어 비입체특이성 촉매의 개발에 힘써 왔는데, 그 이유는 비입체특이성 촉매를 제조하고 이것을 고입체특이성 촉매로 간단히 전환시키는 법을 알아내는 것이 Lewis base의 역할을 포함하여 입체특이성 mechanism을 이해하는데 최선의 방법이라고 생각하였기 때문이다.

잘 알려진 바대로 TiCl₄만을 MgCl₂에 담지한 촉매의 입체특이성은 아주 낮으나 atactic PP만을 선택적으로 합성하는 것은 아니다. 즉 AlEt₃를 공촉매로 propylene을 중합하면 20-30 wt%의 isotactic PP가 부생하는데, 이러한 소량의 isotactic PP는 앞의 절에서 이야기한 site II에 기인한다고 생각된다. 그래서 site II의 생성을 억제하기 위해 Ti담지량을 극단적으로 감소시키는 방향으로 연구를 진행하였으며,

Ti종으로서 TiCl₃와 TiCl₄를 사용하였다. 즉 TiCl₄/MgCl₂촉매는 양자의 혼합물을 분쇄한 후 미반응의 TiCl₄를 과량의 heptane으로 씻어내는 방법으로 조제하였다. 또한 TiCl₃/MgCl₂ 촉매는 가용성의 TiCl₃·3Py(pyridine) 착물을 녹인 toluene 용액에 MgCl₂를 넣어 교반하면서 AlEt₂Cl 또는 Al₂Et₃Cl₃를 첨가하여 제조하였으며, 이때 ligand인 pyridine은 AlEt₂Cl·Py, Al₂Et₃Cl₃·Py의 형태로 제거되었다. 이렇게 얻은 두 촉매를 각각 AlEt₃와 함께 사용하여 1기압, 40°C에서 행한 propylene의 중합결과를 Table 1에 나타내었다.

TiCl₄/MgCl₂계에서는 Ti담지량을 크게 감소시켜도 입체특이성은 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 담지된 TiCl₄의 대부분은 MgCl₂ 표면에 고분산되어 있다고 생각되나, AlEt₃의 첨가에 의해 TiCl₄가 순간적으로 환원됨에 따라 생성된 TiCl₃가 응집하여 site II를 생성해 버리기 때문이라고 설명하였다. 한편 TiCl₃/MgCl₂계에서는 예상한 바대로 Ti담지량의 감소와 더불어 입체특이성이 저하하여 궁극적으로 비입체특이성 촉매가 얻어졌다. 즉 생성PP는 비교적 높은 분자량을 가지고 있음에도 불구하고 boiling heptane에 완전히 용해됨에 따라 이를테면 isotactic PP는 전혀 포함되어 있지 않는다는 것을 알았다.

고입체특이성 촉매로의 전환²³: 위에서 얻은 비입체특이성 촉매를 고입체특이성 촉매로 전환시키는

Table 1. MgCl₂담지형 촉매에 의한 Propylene의 중합

Ti화합물	Ti함량 (wt%)	alkyl aluminum	처리온도 (°C)	압력 (atm)	중합활성 (kg-PP/g-Ti·h)	I. I. (%)	M _n (×10 ⁴)	mmmm (%)
TiCl ₃ ·3py	0.84	AlEt ₂ Cl	25	1	1.99	29	2.1	57.1
	0.065	~	25	1	9.23	11	1.7	-
	0.070	~	0	1	37.5	7	2.2	-
	0.0059	~	0	1	19.1	0	1.2	34.3
	0.043	Al ₂ Et ₃ Cl ₃	0	c.a.13	127	0	-	34.7
TiCl ₄	2.8	-	-	1	4.50	28	-	-
	0.40	-	-	1	8.73	25	-	-
	0.11	-	-	1	13.0	23	1.6	-
	0.40	-	-	c.a.13	96.2	26	-	57.2

중합조건: Ti=0.1~0.2 mmol/l, AlEt₃=10mmol/l, 40°C, 1h

방법에 대해 검토하였다. 우선 $TiCl_3/MgCl_2-AlEt_3$ 계에 대한 EB의 영향을 조사하였으며, 그 결과인 Table 2에서 알 수 있듯이 EB의 첨가량이 증가함에 따라 촉매의 입체특이성이 대폭 향상하였고 isotactic PP를 거의 선택적으로 생성하는 촉매로 전환되는 것을 알았다. 또한 공촉매로서 $AlEt_3$ 대신에 Cp_2TiMe_2 를 사용하면 촉매의 입체특이성이 현저하게 향상한다는 것을 이미 보고한 바 있으므로, $TiCl_3/MgCl_2$ 촉매에 Cp_2TiMe_2 를 첨가해서 propylene중합을 행하였는데 이때 EB 등의 Lewis base가 일체 포함되지 않은데도 불구하고 입체특이성은 매우 높았다(I. I. = 95%).

그런데 propylene중합에 있어서 polymer chain의 성장속도는 isotactic site가 atactic site에 비해 수배 빠르다는 사실이 알려져 있다. 따라서 만약 비입체특이성 활성종 모두가 고입체특이성 활성종으로 전환되었다면 중합활성은 수배 증대하여야 한다. 그러나 Table 2에서 알 수 있듯이 I. I.가 증가함에 따라 활성은 감소하므로 고입체특이성 활성종으로의 전환 효율은 대략 10% 정도로 간주되며 나머지 활성종은 deactivation된다고 생각된다.

활성종 구조의 추정 : $TiCl_3/MgCl_2-Cp_2TiMe_2$ 계 촉매가 propylene 중합에 높은 입체특이성을 나타내는 것은 앞서 이야기한 대로이지만, $TiCl_3/MgCl_2$ 대신에 Solvay type $TiCl_3$ 를 사용하면 [mmmm] > 99%의 isotactic PP 및 α -olefin이 얻어진다.^{24,25} 이

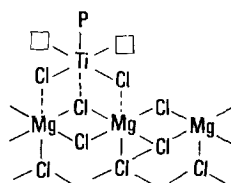
Table 2. $TiCl_3/MgCl_2-AlEt_3$ 계에 의한 Propylene 중합에 있어서 EB의 첨가효과

EB (mmol/l)	(kg-PP/g-Ti · h)			I. I. (%)
	Total	Iso. ^{a)}	Ata. ^{b)}	
—	10.78	0	10.78	0
1.0	5.00	3.65	1.35	73.0
2.0	3.76	3.20	0.56	84.6
3.0	3.11	2.84	0.27	94.4

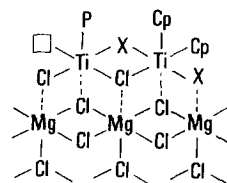
중합조건 : $Ti = 0.02$ mmol/l, $AlEt_3 = 10$ mmol/l,
heptane = 100ml, propylene = 1기압, 40°C,
1 h

a) boiling heptane insoluble

b) boiling heptane soluble



비입체특이성 활성종
($TiCl_3/MgCl_2-AlEt_3$ 계)



고입체특이성 활성종
($TiCl_3/MgCl_2-Cp_2TiMe_2$ 계)
(X = Me or Cl)

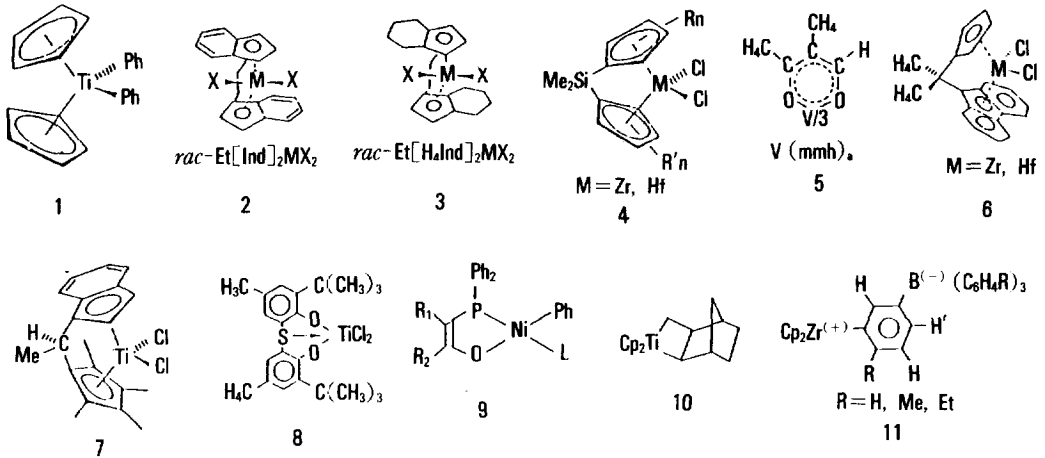
촉매의 입체특이성은 지금까지 보고된 어떤 촉매계보다 높고 또한 계가 아주 단순하여 고입체특이성 활성종의 구조를 추정하기에 적절하기 때문에 올레핀의 공중합에 대한 연구도 행하여 졌다.²⁶

앞서 서술한 여러 결과를 종합해서 Soga 등은 비입체특이성 및 고입체특이성 활성종의 구조를 위와 같이 추정하고 있으며, 다만 여기서는 $MgCl_2$ 담지형 촉매의 형태로서 나타내었다.

여기에서 비입체특이성 활성종을 가진 촉매에 EB를 첨가하면 EB는 vacant site에 배위하게 되며, 이때 EB가 1개의 vacant site를 막으면 고입체특이성 활성종으로 변환되나 2개의 vacant site 모두에 배위하게 되면 deactivation되고 만다.

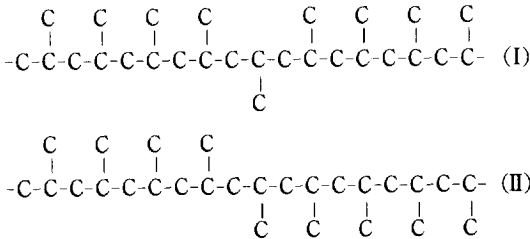
균일계 촉매

반응속도연구에 적합한 균일계 촉매 즉 aromatic hydrocarbon에 녹기 쉬운 bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) Cl_2 가 $TiCl_4$ 대신에 olefin의 중합에 사용될 수 있다는 것을 Breslow²⁷가 발견한 이후, 많은 연구자에 의해 연구검토되어 왔다.^{28,29} 그리하여 마침내 linear PE에 대해 고활성(6×10^4 g polymer/g Ti · h · atm)이며, 완전한 atactic PP를 생성하는 $Cp_2Ti(CH_3)_2/AlR_3/H_2O$ 의 촉매계³⁰를 발견하기에 이르렀다. 이러한 Kaminsky-Sinn촉매 이외에 V계 균일촉매에 의한 ethylene-propylene 공중합 및 propylene의 syndiotactic 중합을 중심으로 연구가 행하여졌으며, 그 결과 아래에 주어진 여러가지 착물을 사용하여 입체특이성 polymer의 합성이 가능하게 되었다.



Isotactic 중합

Ethylene 중합에 고활성을 나타내는 Cp_2ZrMe_2 /methylaluminoxane(MAO: $(O-AlMe)_n$) 촉매계는 propylene 중합에도 고활성을 나타내며, 앞서 말한 불균일계 Ziegler-Natta 촉매로서 얻을 수 있는 atactic PP와는 달리 $[mm]=0.25$, $[mr]=0.50$, $[rr]=0.25$ 의 stereosequence distribution을 가진 통계적으로 완전히 불규칙한 구조의 atactic PP를 만들 수 있다. 여기에 반해 Ewen 등은 전이금속화합물로서 Cp_2TiPh_2 (1)를 사용하여 $-85\sim 0^\circ C$ 의 온도에서 propylene 중합을 하면 achiral 활성종을 가짐에도 불구하고 isotactic PP가 생성된다는 것을 알았다.³¹ 이 PP의 microstructure는 고체촉매에서 얻을 수 있는 아래의 구조(I)이 아닌 (II)의 구조를 가진다는 것이 밝혀졌는데, 이 결과는 위의 촉매계에 의한 propylene의 isotactic 중합이 chain end control(말단 규제)에 의해 진행된다는 것을 시사하고 있다.



Zambelli 등은 촉매(1)에 chain transfer reagent

(사슬이동제)로서 $Al(^{13}CH_3)_3$, $Al(^{13}CH_2CH_3)_3$ 를 첨가하여 propylene 및 1-butene를 중합하였으며, 이때 $Ti-^{13}CH_3$, $Ti-^{13}CH_2CH_3$ 결합에 monomer가 삽입되는 양식을 상세히 검토하였다.³² 그 실험결과로 propagation chain end(성장말단)의 tertiary carbon이 chiral한 경우에만 monomer가 삽입될 때에 입체특이성이 생기며, tertiary carbon에 있는 치환기 크기의 차이가 많이 날수록 입체특이성이 높아진다는 것을 명백히 하였다. 이와같은 achiral 착물을 사용한 저온에서의 isotactic 중합은 중합 mechanism 연구면에서 매우 흥미있는 것이지만, 생성 polymer의 규칙성($[mm] < 72\%$)은 균일계 V촉매에 의한 syndiotactic 중합($[rr]=80\%$)처럼 그렇게 높지는 않다.

한편 Ewen^{31,33}과 Kaminsky³⁴ 등은 전이금속화합물로 (2), (3)구조의 chiral Ti, Zr 혹은 Hf 착물을 사용하면 propylene의 isotactic 중합이 진행되며, 보통의 고체촉매의 경우와 같이 (I)의 구조를 가진 isotactic PP가 얻어진다는 것을 발견하였다. 이렇게 얻은 PP의 분자량분포 분산도 (M_w/M_n)는 약 2이고 활성종은 한 종류라고 생각되었다. Zambelli는 $rac-Et(Ind)_2TiMe_2$ /MAO 촉매계에 대해 앞서 말한 방법으로 중합 mechanism를 검토하였으며,³⁵ 그 결과로 $Et(Ind)_2Ti-R$ 결합에 monomer($C=C-R'$)가 삽입반응할 때에 R 또는 R'가 ethyl기보다 클 경우에는

합하면 $[r_{rr}] = 0.86$, $M_w = 1.3 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.9$ 의 syndiotactic PP가 얻어진다. 그리고 polymer의 microstructure가 입체결합을 가지고 있다는 사실로부터 이러한 syndiotactic 중합은 촉매규제에 의해 진행된다고 생각될 수 있었다. 즉 polymer의 성장 chain에 olefin이 삽입되는 것이 아니라 성장 chain이 배위 olefin에 부가됨에 따라 중합이 진행된다는 model(Fig. 9의 (1))에서 활성종의 chirality가 바뀌어 propylene의 배위양식이 r_e , s_i , r_e , $s_i \dots$ 인 alternating구조를 가지게 되기 때문에 syndiotactic PP가 생성되는 것으로 알려져 있다. 여기에 덧붙여 생성 polymer가 가지는 입체결합의 대부분이 rmmr 및 rrrm이므로 촉매규제 mechanism의 타당성이 다시 한번 증명되었다. 즉 rmmr은 monomer배위의 전환(Fig. 9의 (2)), rrrm은 활성종의 이성화(성장말단의 이동)(Fig. 9의 (3))에 각각 기인하는 것으로 해석되었다.

Ti 혹은 Zr의 cyclopentadienyl화합물, alkoxide

(OR) 또는 benzyl(Bz)화합물을 MAO와 함께 사용함으로써 syndiotactic polystyrene의 합성도 가능하게 되었다.⁴⁵ 이때 Ti 또는 Zr과 중합체와의 결합에 styrene이 highly regioselective하게 2-1 부가하고 있다는 사실과 사슬이동반응은 주로 성장말단으로부터 β -수소가 빠져나옴에 의한 것이라는 사실 등이 ¹³C-NMR에 의한 polymer의 분석으로부터 명백해졌다.⁴⁶

Soga 등은 $Ti(OBu)_4$ -MAO계 촉매를 사용하여 각종 p-치환 styrene의 공중합을 행하였다.⁴⁷ 여기에서 얻어진 결과를 Hammett 법칙에 적용한 결과, 치환기 정수 δ 는 예상외로 음의 부호가 되었으며, 한편 이 촉매계에서는 styrene과 보통의 olefin과의 공중합은 되지 않으나 양이온 중합성이 큰 indene과의 공중합체는 쉽게 얻어졌다.⁴⁸ 이러한 결과로 styrene의 배위 양이온 중합 mechanism를 제안하였다. $Ti(OBu)_4$ -MAO계에 의하여 4-methyl-1,3-pentadiene이 syndiotactic-1,2-중합을 일으킬 수 있다는

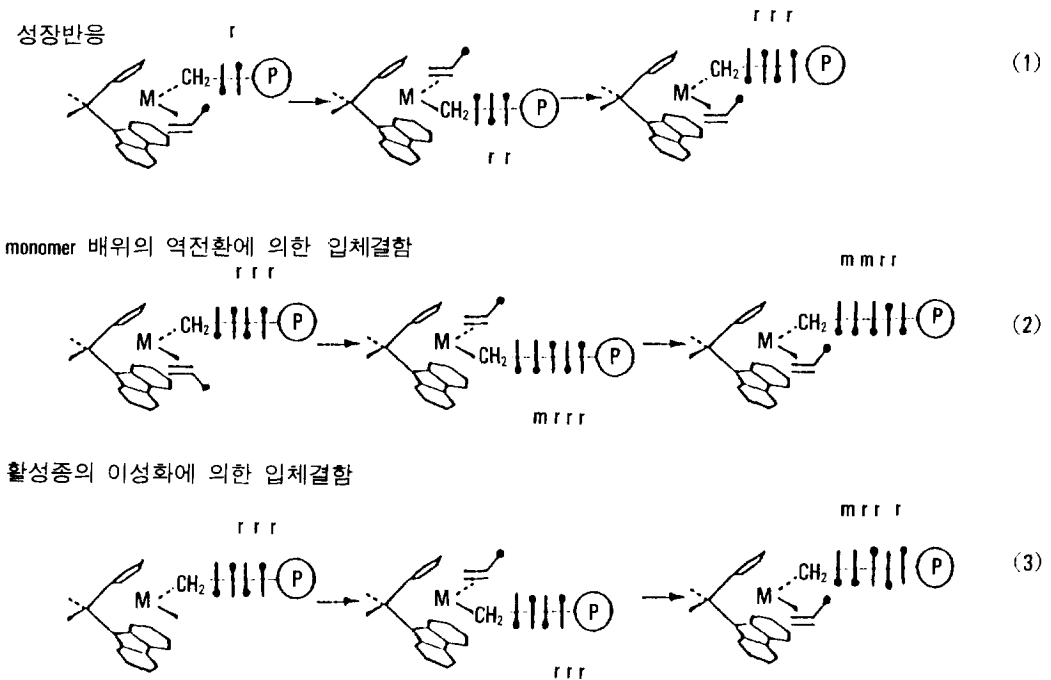


Fig. 9. Syndiotactic 중합의 Mechanism

것도 Zambelli에 의해 보고된 바 있다.⁴⁹

Low Stereospecific 중합

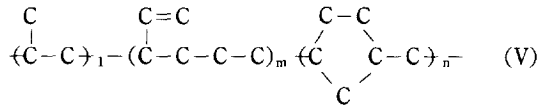
위에서 말한 바와 같이 통상의 Kaminsky계 촉매로는 완전히 atactic, syndiotactic 혹은 isotactic이라고 볼 수 있는 균일한 polymer가 생성되므로 불균일계 Ziegler-Natta촉매에서 얻어지는 atactic polymer처럼 stereoblock polymer를 만들지 않는다.

그러나 Chien 등은 Et(Ind)₂ZrCl₂-MAO계로 여러 온도에서 propylene을 중합하여 얻은 PP를 상세하게 분석한 결과,⁵⁰ 70°C에서 얻어진 PP 중에서 boiling heptane에는 가용이나 boiling hexane에는 불용인 부분은 67%의 isotactic pentad[mmmm]를 가지며 보통의 isotactic PP(α구조)와는 다르게 주로 γ구조를 가진 결정성(결정화도 59%) PP라는 것을 보고하였다. 더구나 착물 (7)과 MAO로 propylene을 중합하여 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)를 얻었다.

Miyatake 등은 황의 다리구조를 가진 alkoxide착물 (8)을 사용하면 비교적 propylene의 inversion unit를 많이 포함한 고분자량의 atactic PP가 생성되고 syndiotactic polystyrene도 고수율로 얻어진다는 것을 보고하였다.⁵¹

공중합

앞에서 말한 V(mmh)₃-AlEt₂Cl계는 ethylene-propylene공중합에도 고활성을 나타내며 이때 단분산성의 polymer가 얻어진다. 예를 들어 -60°C에서 1시간 중합하면 1g-V 당 약 10kg의 ethylene-propylene random copolymer(EPR)가 얻어졌다.⁵² 1,5-hexadiene의 단독중합 및 propylene과의 공중합도 living중합으로 진행하여 1,5-hexadiene이 cyclization 혹은 1,4-삽입된 공중합체(V)가 얻어졌다.⁵³ 이 계의 living성을 이용하여 stepwise 중합법에 의한 (PP-EPR)_n 등의 multiblock 혹은 활성종의 전환법에 의한 PP-PS, PP-polytetrahydrofuran, PP-poly(methylmethacrylate) 등의 diblock 공중합도 가능하였다.⁵⁴



Kaminsky계 촉매도 EPR의 합성에 매우 유효하다. 즉 Busico 등은 Cp₂TiMe₂-AlMe₃-H₂O촉매로 얻어진 EPR을 ¹³C-NMR를 상세히 분석하여 공중합 반응성비를 구하였는데,⁵⁵ 그 값(r_E=18.6, r_p=0.032, r_E·r_p=0.60)이 균일계 V 촉매의 값과 거의 일치하여 이 촉매가 EPR제조에 적당하다는 것을 알 수 있었다. Kaminsky 등도 Cp₂ZrMe₂-MAO계로 ethylene-propylene-diene(ethylidene norbornene)의 삼원중합(terpolymerization)을 행하여 고효성(10-100 kg-polymer/g-Zr·h)이며 diene content가 0.5-8%인 공중합체를 얻었고,⁵⁶ 또한 (2), (3)구조의 chiral Zr화합물이 ethylene과 cycloolefin류와의 공중합에 유효하다고 발표하였다.⁵⁷ 또한 S-Et(H₄Ind)₂ZrCl₂-MAO계로 cyclopentane과 allyltrimethylsilane을 공중합하여 광활성을 가진 공중합체를 얻었다.

Ittel 등은 Ni 착물 (9)가 ethylene과 CH₂=CH(CH₂)_nX (n>3)구조를 가진 극성단위체와의 공중합에 활성을 보인다는 것을 알았다.⁵⁸ 이때 X가 ester, epoxy 또는 amide 유도체인 단위체를 사용하면 비교적 고수율로 공중합되었다. 그리고 titanacyclobutane화합물 (10)을 사용하면 norbornene의 ring opening metathesis중합이 living으로 진행된다는 것을 발견하여 여러가지 norbornene유도체의 block공중합체를 합성하였다.⁵⁹ 최근에는 활성점 전환법에 의해 polynorbornene과 PE와의 block 공중합체를 얻는데 성공하였다.⁶⁰

MAO의 역할

전술한 바와 같이 여러가지의 polyolefin합성이 가능한 균일계 중합촉매가 개발되었다. 그 중에서도 MAO의 발견으로 이상적인 polyolefin촉매 설계에 보다 가깝게 접근할 수 있었으나, MAO의 역할에 대해서는 아직 명확하지 않다.

후편 Cp₂TiX₂-AlR_nCl_{3-n}촉매계에 의한 ethylene중

합에 대하여는 예전부터 연구되어서 $(Cp_2TiR)^+$ 형의 양이온종이 활성종이라는 결과가 많이 보고되어 있다.⁶¹ Jordan 등은 양이온 착물인 $(Cp_2Zr(THF))^+$ $(BPh_4)^-$ ($R=Me, Bz$)을 합성 분리하여 이들 착물이 저활성이지만 단독으로 ethylene 중합 능력을 가진다는 것을 알았다.⁶² 최근 donor가 없는 착물 (11)이 ethylene 중합에 고활성을 나타내는 것을 Halky 등이 보고하였다.⁶³ Gassman 등은 Cp_2ZrX_2 -MAO계를 XRS로 조사하여 양이온종의 생성을 지지하는 결과를 얻었다.⁶⁴ Jeske 등은 $(Cp_2'LnH)_2$ ($Ln=La, Nd, Sm, Lu, Cp_2'=η^5-C_5Me_5$)을 합성 분리하여 toluene 중에서 ethylene 중합을 행한 결과, 이들이 Kaminsky-Sinn 촉매에 필적하는 초기활성을 가지고 있다는 것을 알았다.⁶⁵ 이들 lanthanide 착물이 f-전자의 존재를 제외하고는 IVB의 양이온 착물 $[Cp_2MMe]^+$, $M=Ti, Zr, Hf$ 과 비슷한 전자구조를 갖고 있다는 점은 매우 흥미있는 사실이다.

Zambelli 등은 $rac-Et(H_4Ind)_2ZrCl_2$ 및 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 촉매에 공촉매로서 MAO 대신에 $AlMe_2F$ 과 $AlMe_3$ 의 혼합물을 사용하여 toluene 중에서 propylene의 중합을 행하였다.⁶⁶ 그 결과를 MAO계와 비교하면 중합활성은 상당히 낮았으나 isotactic PP의 microstructure는 거의 동일하게 얻어졌다. 이때 용매를 toluene 대신에 CH_2Cl_2 로 바꾸어 따라 중합활성은 대폭 증가되었다.

불소유도체로만 생성가능한 dialuminate anion $([Al_2Me_6F]^-)$ 에 의하여 배위불포화 양이온종이 생성될 수 있는데, Ewen은 toluene 중에서 $[rac-Et(H_4Ind)_2ZrMe]^+$ 또는 $[iPr(Cp(Flu))Me]^+$ 형의 양이온 착물이 합성될 수 있다는 것을 발견하고 이들을 이용해서 propylene의 중합을 행하였다.⁶⁷ 전자로 얻어진 PP는 $rac-Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$ -MAO계에서 얻어진 PP과 같은 microstructure를 가지고 있으며, 그 반면에 후자로 얻어진 syndiotactic PP는 $iPr(Cp(Flu))ZrMe_2$ -MAO에서 얻어진 것과 비교하여 isotactic sequence를 많이 포함하고 있기 때문에 낮은 용점을 가지는 것으로 알려졌다.

이들 결과는 Kaminsky-Sinn 촉매에 있어서 MAO

가 배위불포화 양이온 착물의 생성과 안정성에 관여하고 있다는 것을 강하게 시사하고 있으나, MAO의 명확한 역할에 대해서는 보다 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

제 언

이상에서 서술한 바 같이 공업촉매의 급격한 진전에 자극받아 기초연구도 서서히 진보됨에 따라 어려운 점이 많았던 이 분야의 연구도 마침내 촉매설계의 단계에 접어들게 되었다. Kaminsky 촉매의 등장은 그 과정을 현저히 단축시켰고, 새로운 type의 living 중합도 개발되어 "tailored polymer" 합성의 길도 열려지고 있다. 그러나 소위 "기능성 고분자"를 지향한 연구가 해마다 증가하는데 비해 polyolefin의 고기능화 연구는 미미하다고 볼 수 있다. 따라서 polyolefin을 기반으로 하는 우수한 기능성 재료의 개발이 필요하다고 생각된다. 또한 PP 중합용 촉매에 관한 연구는 고활성과 고입체구축성을 가지는 촉매 개발의 방향으로 집중되고 있다. 요구되는 물성의 중합체를 얻기 위하여는 촉매의 개발에 병행하여 촉매의 특성에 관한 연구와 중합반응기의 적절한 운전 조건, 방법에 대한 연구도 아울러 이루어져 촉매를 효율적이고 적절히 사용할 수 있게 하는 것도 필요하다고 판단된다.

주지하다시피 최근 우리나라에도 폴리올레핀 산업이 팽창일로에 있어 총생산능력이 연간 300만톤에 육박하는 대생산국의 위치를 차지하게 되었으나, 모든 기술이 외국에서 도입되어 선진국에 대한 기술종속에서의 독립이 무엇보다 절실한 실정임을 부인할 수 없을 것이다. 따라서 지금이야말로 기업체 뿐만 아니라 국가적인 차원에서 산·학·연의 연구협력을 강화하여 중합촉매의 국내 자체 생산 및 새로운 공정의 개발에 관심을 기울일 시점이라고 생각한다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, and E. Holzkamp,

- Ges. Pat. 973626 Filing data 1953.
2. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
 3. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 570 (1957).
 4. J. P. Hermans and P. Henriouille, DBP 2256789 (1973), Solvay.
 5. Y. T. Jeong and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **191**, 1478 (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).
 6. U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, and R. Mazzochi, Belg. Pat 785332 (1972), Montedison. S. P. A.
 7. Eur. Pat. 86288 (1983), Mitsui Petrochem. Industries.
 8. 特開昭 58-83006 ; D. H. Lee, K. E. Min, K. R. Ha, and W. H. Jo, *Polymer(Korea)*, **11**, 278 (1987) ; D. H. Lee, K. E. Min, W. H. Jo, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 68 (1989) ; D. H. Lee, K. H. You, H. M. Jeong, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 738 (1989) ; D. H. Lee, J. G. Do, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 240 (1990).
 9. 特開昭 56-79107.
 10. 特開昭 54-94590, 57-63310, 58-83006, 59-149905.
 11. S. S. Ivanchev, A. A. Baulin, and A. G. Radionov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2045 (1980).
 12. Y. Doi, K. Soga, M. Murata, E. Suzuki, Y. Ono, and T. Keii, *Polym. Commun.*, **24**, 244 (1983).
 13. K. Soga, 189th ACS Meeting, Miami, April, 1985.
 14. K. Soga, S. I. Chen, T. Shino, and Y. Doi, *Polymer*, **26**, 1891 (1985).
 15. K. Soga, S. I. Chen, Y. Doi, International Symposium on Recent Advances in Polyolefin, Chicago, Sep, 1985.
 16. K. Soga, T. Sano, and R. Ohnishi, *Polym. Bull.*, **4**, 157 (1979).
 17. K. Soga, S. I. Chen, and R. Ohnishi, *Polym. Bull.*, **8**, 473 (1982).
 18. K. Soga, T. Sano, K. Yamamoto, and T. Shiono, *Chem. Lett.*, **425**, (1982).
 19. V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, and E. Albizati, *Makromol. Chem.*, **187**, 1115 (1986).
 20. M. Kakugo, T. Miyatake, Y. Naito, and K. Mizunuma, *Macromolecules*, **21**, 314 (1988).
 21. K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
 22. T. Shiono, H. Uchino, and K. Soga, *Polym. Bull.*, **21**, 19 (1989).
 23. K. Soga, J. R. Park, and H. Uchino, *Macromolecules*, **22**, 3824 (1989).
 24. K. Soga, and H. Yanagihara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 273 (1987).
 25. K. Soga, D. H. Lee, and T. Shiono, *Makromol. Chem.*, **190**, 2683 (1989).
 26. K. Soga, D. H. Lee, and H. Yanagihara, *Polym. Bull.*, **20**, 237 (1988) ; K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 37 (1989) ; K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
 27. D. S. Breslow, U. S. Patent 2827446 (1958).
 28. F. Patat and H. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496 (1958).
 29. G. Henrici-Olive and S. Olive, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 339 (1969).
 30. A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, and H. Vollmer, *Angew. Chem. Chem.*, **88**, 689 (1976) ; *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **15**, 630 (1976).
 31. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
 32. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **19**, 2703 (1986).

33. J. A. Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
34. W. Kaminsky et al., *Angew. Chem.*, **97**, 507 (1985).
35. A. Zambelli and P. Longo, *Macromolecules*, **20**, 1015 (1987).
36. K. Soga et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 305 (1987); A. Grassi et al., *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).
37. T. Tsutsui et al., *Polymer.*, **30**, 1350 (1989).
38. W. Kaminsky et al., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **3**, 377 (1986).
39. P. Pino et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6189 (1987).
40. T. Mise et al., *Chem. Lett.*, 1853 (1989).
41. W. Kaminsky et al., "Proceedings of International Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", eds, T. Keii, K. Soga, Kodansha-Elsevier, Tokyo, p. 425 (1990).
42. A. Zambelli et al., *J. Polym. Sci. Part C.*, **16**, 2455 (1967).
43. Y. Doi et al., *Macromolecules*, **19**, 2896 (1986).
44. J. A. Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
45. N. Ishihara et al., *Macromolecules*, **19**, 2465 (1986); C. Pellecchia et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987).
46. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **20**, 2037 (1987).
47. K. Soga et al., *Macromolecules*, **23**, 953 (1990).
48. K. Soga et al., *Macromolecules*, **22**, 2823 (1989).
49. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **22**, 2126 (1989).
50. J. C. W. Chien et al., ref 41. p. 535.
51. T. Miyatake et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **10**, 349 (1989).
52. Y. Doi et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 285 (1987).
53. Y. Doi et al., *Makromol. Chem.*, **190**, 643 (1989).
54. Y. Doi et al., *Adv. Polym. Sci.*, **73/74**, 201 (1986).
55. V. Busico and A. Zambelli, *Makromol. Chem.*, **184**, 2193 (1983).
56. W. Kaminsky et al., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **4**, 103 (1986).
57. W. Kaminsky et al., *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).
58. S. D. Ittel, International Symposium on Recent Advances in Polyolefins, Chicago (1985).
59. L. R. Gillion et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986); R. R. Schrock et al., *Macromolecules*, **20**, 1169 (1987).
60. I. Tritto and R. H. Grubbs., ref. 41) p. 301.
61. W. P. Long et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1953 (1960); G. Fink et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2779 (1976); J. J. Eisch et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985).
62. R. F. Jordan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718 (1986); *ibid.*, **109**, 4111 (1987).
63. G. G. Haltyky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2728 (1989).
64. P. G. Gassman et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7875 (1987).
65. G. Jeske et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
66. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **22**, 2186 (1986).
67. J. A. Ewen, Workshop on Present State and Trend in Olefin Polymerization, Como, Italy (1989).