

전이금속화합물 중합촉매의 개요 및 현황

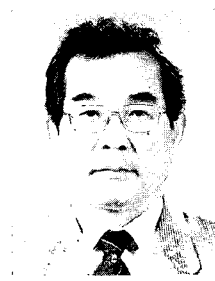
이 동 호 · 강 갑 구

1. 서 론

연간 수천 톤의 생산에 불과하던 1920년대 초의 플라스틱 산업은 1950년대 초에 Ziegler-Natta 촉매가 발견된 이후 수차례의 혁신을 거친 초고활성, 고입체규칙성 촉매의 개발로 현재는 상상을 초월한 거대 산업으로 성장하였다. 그 중에서도 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)은 고분자 산업에서 대단히 중요한 역할을 하여, 현재 전세계적으로 약 4천5백만 톤 정도의 단독중합체 및 이들의 공중합체가 생산되고 있다. 이는 전체 고분자 생산량의 약 45%에 해당하는 것이며, 환경 및 recycling 문제 등으로 인하여 이 수치가 늘어가는 추세에 있어, 2005년에는 6천5백만 톤이 생산되어 전체 고분자 생산량의 55% 정도에 이를 것으로 전망된다.

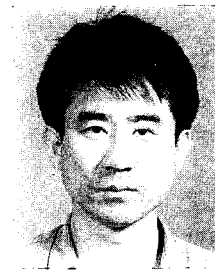
올레핀 중합 역사를 거슬러 올라가 보면, 1930년 이후 석유로부터 불포화 탄화수소가 대량 생산되어, 이것을 원료로 합성섬유나 플라스틱을 만들게 되었고, 이 결과 천연으로 존재하지 않는 여러가지 고분자 제품이 우리 주변에서 많이 사용되게 되었는데 그 대표적인 예가 PE이다. PE는 일반적으로 탄소와 수소로 이루어진 긴사슬에 짧은 가지(branch)가 있는 구조를 가지고 있다. 1933년 영국 ICI사 연구실에서 벤즈알데히드와 액화 에틸렌으로 염료 중간체(페닐에틸케톤)를 고압으로 합성하던 중 뜻하지 않은 백색 분말이 생성되는 것을 발견하여, 그 분석 결과 새로운 생성물은 탄소와 수소로만 이루어진 새

로운 물질이라는 사실을 알게 되었는데, 이것이 바로 저밀도폴리에틸렌(LDPE)이었다. 이 사실은 34년 ICI사의 Fawcett에 의하여 공표되었고, 1937년 최초로 특허 신청을 낸 후 파이롯트 운전에서 성공하였다. 이렇게 제조된 최초의 LDPE는 우수한 고주파 절연성이 있음이 확인되어, 1937년 연간 100톤 규모의 상업적 생산이 시작되면서 초기에는 전량 군수용 특수 물질로 투입되어 레이더용 전선피복에 사용되었다. 이어서 1941년 ICI사의 기술은 연합국의



이동호

1969 서울대학교 응용화학(공학사)
1971 서울대 응용화학(공학석사)
1975 서울대 응용화학(공학박사)
1976~ 현재 경북대 공과대학 고분자공학과 교수
1978 캐나다 퀸즈대 화학공학과 연구원
1979 미국 뉴욕시립대 화학과 연구원
1990 일본 동경공대 자원화학연구소 객원교수



강갑구

1985 부산대학교 화학과(이학사)
1987 부산대학교 화학과(이학석사)
2000 Tokyo Institute of Technology(공학박사)
1990~ 현재 대한유화공업(주) 기술연구소 연구2팀장

Present Situation of Transition Metal Polymerization Catalyst

경북대학교 공과대학 고분자공학과(Dong-ho Lee, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

대한유화(주) 기술연구소(Kap Ku Kang, R & D Center, Korea Petrochemical Ind. Co., 178, Bukok, Nam-Ku, Ulsan 680-110, Korea)

일원인 미국 Dupont사를 통하여 미국에 도입되어 LDPE가 1942년부터 상업 생산되기 시작하였고 유니언 카바이트(UCC)사에서도 기술 라이선스를 획득하여 1943년부터 생산하기 시작하였다. 1952년 미국의 독점금지법이 유효해짐에 따라 1955년부터 다수 업체의 경쟁체제로 들어가 1958년에는 일본 Sumitomo 화학이 영국 ICI와의 LDPE 합작 생산을 시작하였고, 우리 나라에서는 한화석유화학이 1973년 미국 Dow사와 합작 생산을 시작하였다.¹

하지만 이러한 공정은 1,000기압 이상의 고압에서 라디칼 개시제를 사용하는 방법이었다. 이후 1950년대에 들어와 전이금속 촉매에 의한 PE 생산이 발표되었는데, 크게 molybdenum(Mo)계 촉매(Standard법), chromium(Cr)계 촉매(Phillips촉매), Ti/Al계 촉매(Ziegler촉매)의 3가지로 요약할 수 있다. 이중 중저압에서 중합이 가능한 Ziegler 촉매가 이후 크게 발전을 하게 되어 용액 중합과 slurry 중합이 함께 공업화되었다.

Ziegler촉매($TiCl_4/AlEt_3$)의 발견 1년 후인 1954년 이탈리아의 Natta에 의해 Ziegler촉매를 변형한 Natta촉매($TiCl_3/Et_2AlCl$)를 사용하여 결정성이며 입체규칙성 isotactic PP(iPP)의 제조에 성공하였다.^{2,3} 이후 1957년 Montecatini(현 Bassel)사에 의해 최초로 iPP가 상업화되기에 이르렀다.⁴ 이러한 입체규칙성 중합 촉매의 발명으로 1963년 Ziegler와 Natta 두 교수는 노벨화학상을 공동 수상하게 되었고 이후 개발된 촉매를 Ziegler-Natta촉매라고 부르게 되었다.

이러한 기술의 발전 과정 중에서 많은 학자들은 고분자 구조를 임의로 변화시킴으로써 고분자의 성질을 조절할 수 있는 기술을 개발하고자 하는 욕망을 가져 왔다. 독일의 Kaminsky 및 Sinn교수에 의해 1980년에 본격적으로 연구되기 시작한 메탈로센 촉매는 폴리올레핀 제조 기술에 혁신적인 영향을 미치게 되었고 이를 이용한 공정의 상업화가 활발하게 이루어지고 있다.⁵⁻⁷ 메탈로센 촉매 혹은 single-site 촉매라고 일컫어지는 전전이금속(early transition metal) 화합물과 메틸알루미늄옥산(MAO) 조촉매로 구성된 신촉매계의 발견은 기존의 촉매와 제조 방법으로서의 합성이 불가능하였거나 또는 상상할 수 없었던 전혀 새로운 물성을 가진 고분자를 제조할 수 있는 기초가 된다는 점에서 올레핀 중합 역사에서 Ziegler-Natta 촉매 이후의 획기적인 사건으로 평가 받고 있다. 메탈로센 촉매는 좁은 분자량 분포, 입체

규칙성 조절 가능, 높은 공단량체 함량, 균일한 공단량체 분포 등의 특징을 가지고 있어 메탈로센 촉매 연구에 투자된 금액이 30억 달러에 다다를 정도로 많은 연구가 진행되어 왔다.

1990년대 초반까지는 높은 분자량을 가지는 α -올레핀 중합용 후전이금속(late transition metal)촉매계에 대한 보고가 거의 없었다. 그러나 1995년 Brookhart 교수가 니켈과 팔라듐을 포함하는 촉매계를 조촉매인 MAO나 이온물질을 사용하여 높은 분자량과 입체규칙성을 가지는 α -올레핀 고분자 합성에 성공하였다고 보고하였고, Gibbson은 철 및 코발트 촉매계도 MAO에 의해 고효성을 보인다고 발표하였다.⁸ 최근의 올레핀 중합 촉매 연구 추세는 생성된 고분자 물질의 물성에 대한 더욱 정밀한 조절이 가능하며 다양한 관능기를 가지는 단량체의 중합이 가능한 촉매계의 확보에 주력하고 있다. 후전이금속 촉매계는 4족 전이 메탈로센 촉매계와는 달리 중심 금속의 산소 친화성이 적은 특성 때문에 다양한 극성 단량체(예, MMA)의 중합 및 다양한 공중합 촉매로 활용되어 질 수 있다.

이상의 배경으로 본 총설에서는 여러가지 전이금속화합물 중합 촉매에 대한 개요 및 현황을 개괄적으로 서술하고자 한다.

1.1 공업적 현황

PE, PP의 다양한 grade의 제품 생산을 위해 여러 종류의 공정이 사용될 수 있는데,^{9,10} 대표적인 공정의 특징 등을 표 1에서 살펴보았다.

현재 국내의 폴리올레핀 생산업체로는 대림산업, 대한유화, 삼성중합화학, LG석유화학, LG-Caltex정유, SK, 한화중합화학, 현대석유화학, 호남석유화학, 효성 등의 10개 업체가 있으며, 이들의 제품 및 생산량을 표 2에 주었다.

1.2 참고 단행본

지금까지 출간된 참고문헌인 관계 단행본을 정리하면, 아래와 같다.

1.2.1 Ziegler-Natta계 중합촉매

1. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo, 1972.
2. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York, 1979.
3. R. P. Quirk, H. L. Hsieh, and P. J. T. Tait, Eds., "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", Part A & B, MMI Press, New York, 1983.

표 1. 폴리올레핀 중합공정 종류 및 특징

중합공정 종류	중합조건	사용촉매계	장 점	단 점
고압공정, Autoclave, Tubular,	압력(1000-3000기압), 온도(200-340 °C)	산소, 자유라디칼 개시제	고중합속도, 다양한 Grade 생산가능	고운전비용
용액공정, Medium Pressure, Low Pressure, Low Pressure Cooled	압력(<140기압), 온도(170-300 °C)	Ti계 촉매 (담지, 비담지), 메탈로센 촉매	다양한 공단량체 사용가능, 균일 제품, MWD 조절 용이	용매처리, 고분자량체 생산 곤란
슬러리공정, Liquid Pool, Loop Light Diluent, Loop Heavy Diluent, Stirred Tank Heavy Diluent	압력(<50기압), 온도(60-108 °C)	Ti계 촉매 (담지, 비담지), 담지 메탈로센	운전 용이(온도조절용이), 물성 우수	고투자비, 고제조단가
기상공정, Fluid-bed, Cascade Fluid-bed, Vertical Stirred-bed, Horizontal Stirred-bed	압력(<35기압), 온도(50-108 °C)	Ti계 촉매 (담지, 비담지), 담지 메탈로센	경제적 공정 (공정단순, 저투자비, 에너지 절약), 다양한 Grade, 공단량체가능	중합열 제거 곤란, Grade변형시 off-grade 다량발생

4. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts", Springer-Verlag, New York, 1985.
5. T. Keii and K. Soga, Eds., "Catalytic Polymerization of Olefins", Kodansha, Tokyo, 1986.
6. R. P. Quirk, R. E. Hoff, G. B. Klingensmith, P. J. T. Tait, and B. L. Goodall, Eds., "Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations", Cambridge Univ. Press, New York, 1988.
7. T. Keii and K. Soga, Eds., "Catalytic Olefin Polymerization", Kodansha, Tokyo, 1990.
8. G. Fink, R. Muelhaupt, and H. H. Brintzinger, Eds., "Ziegler Catalysts", Springer-Verlag, Berlin, 1995.

1.2.2 메탈로센계 중합촉매

1. W. Kaminsky and H. Sinn, Eds., "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", Springer-Verlag, Berlin, 1988.
2. K. Soga and M. Terano, Eds., "Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins", Kodansha, Tokyo, 1994.
3. A. Togni and R. L. Halterman, Eds., "Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Application", Vol. 1 & 2, Wiley-VCH, New York, 1998.

4. W. Kaminsky, Ed., "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization", Springer-Verlag, Berlin, 1999.
5. G. M. Benedikt, Ed., "Metallocene Technology in Commercial Application", Plastics Design Library, New York, 1999.

1.2.3 폴리올레핀

1. R. B. Seymour and T. Cheng, Eds., "Advances in Polyolefins", Plenum Press, New York, 1987.
2. Ser van der Ven, "Polypropylene and other Polyolefins: Polymerization and Characterization", Elsevier, New York, 1990.
3. T. C. Chung, Ed., "New Advances in Polyolefins", Plenum Press, New York, 1993.
4. C. Vasele and R. B. Seymour, Eds., "Handbook of Polyolefins", Marcel Dekker, New York, 1993.
5. J. Karger-Kocsis, Ed., "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", Vol. 1, 2 & 3, Chapman & Hall, New York, 1995.
6. S. Hosoda, Ed., "New Trends in Polyolefin Science and Technology", Research Signpost, Trivandrum, 1996.
7. J. Karger-Kocsis, Ed., "Polypropylene: An A-Z Reference", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.

표 2. 국내 폴리올레핀 산업계 (99년 5월 현재)

제품명	회사명	위치	생산능력 (단위 : MTA)
LDPE	삼성종합화학	대산	100
	LG화학	여천	140
	한화종합화학	울산	86
	한화종합화학(*구대림)	여천	285
	현대석유화학	대산	275
	소 계		886
LLDPE	삼성종합화학	대산	100
	SK	울산	160
	한화종합화학	여천	112
	한화종합화학(*구대림)	여천	260
	현대석유화학	대산	160
	소 계		792
LDPE+ LLDPE계			1,678
HDPE	대림산업	여천	220
	대림산업(*구한화)	여천	113
	대한유화	울산	270
	삼성종합화학	대산	160
	LG석유화학	여천	200
	SK	울산	190
	현대석유화학	대산	220
	호남석유화학	여천	210
	소 계		1,583
PP	대림산업	여천	330
	대림산업(*구한화)	여천	120
	대한유화	울산	350
	삼성종합화학	대산	210
	SK	울산	340
	LG-Caltex정유	여천	165
	현대석유화학	대산	450
	호남석유화학	여천	240
	효성	울산	230
	소 계		2,435

*대림산업과 한화종합화학간의 자율빅딜을 반영하였음.

8. J. Scheirs and W. Kaminsky, Eds., "Metallocene-based Polyolefins", Vol. 1 & 2, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2000.

1.2.4 기타

1. Y. Imamoglu, B. Zuemreoglu-Karan, and A. J. Amass, Eds., "Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
 2. Y. Imamoglu, Ed., "Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.

3. P. Arjunan, J. E. McGrath, and T. L. Hanlon, Eds., "Olefin Polymerization: Emerging Frontiers", Am. Chem. Soc., Washington, 2000.
 4. T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, and M. Terano, Eds., "Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization", Technology and Education Publishers, Tokyo, 2000.
 5. V. Dragutan and R. Streck, Eds., "Catalytic Polymerization of Cycloolefins: Ionic, Ziegler-Natta and Ring-opening Metathesis Polymerization", Elsevier, New York, 2000.

2. Ziegler-Natta 중합촉매

1953년 Karl Ziegler에 의한 에틸렌 중합용 촉매 (Ziegler촉매, $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$)의 발명과 1954년 Gulio Natta에 의한 입체규칙성 PP 제조용 촉매 (Natta촉매, $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$)의 발명은 금세기 후반에 촉매와 고분자화학 분야에서 가장 중요한 업적중의 하나라 할 수 있다.

Ziegler-Natta촉매의 정의는 I-III족의 유기금속 화합물(예 : TMA, TEA, DEAC, EADC, TIBA 등)과 IV-VIII족의 전이금속의 할로겐화합물(예 : $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiBr_3$, VCl_4 , $VOCl_3$ 등)의 복합체로 구성된다. 이들 원소의 모든 조합이 올레핀 중합에 활성을 가지지는 않으며 가장 많이 사용되는 원소는 Ti와 Al이다.

Ziegler촉매는 1954년 Hoechst와 Montecatani (현 Bassel)에서 고밀도폴리에틸렌(HDPE)의 시험 생산에 최초로 적용하였으며, Ziegler-Natta촉매 발명후 1957년 이탈리아의 Montecatini사가 PP를 세계 최초로 slurry 공정에서 상업 생산했다.

Ziegler-Natta촉매의 발명으로 온화한 조건에서 PE와 입체규칙성 PP를 생산할 수 있게 되었으나, 원활한 공업적 생산을 위해서는 고효율성, 고입체규칙성의 지속성, 중합공정과 고분자의 질을 향상시키기 위한 촉매의 개선, 고분자의 분자구조(분자량 및 분자량분포, 측쇄의 분포, 입체규칙성 등)의 조절, 고분자의 형태(모양, 크기, 입도분포 등)의 개선, 품질이 우수한 공중합체의 공급, 냄새 제거 등의 필요 조건을 고려하여야 한다.

2.1 담지촉매

Ziegler-Natta촉매로 온화한 조건에서 HDPE와

입체규칙성 PP를 생산할 수 있게 되었으나, 촉매의 활성이 낮아 고분자 정제과정의 가동을 피할 수 없었다. 따라서 이와 같은 단점을 극복하려는 노력이 여러 방향으로 진행되었는데, 이 중의 하나가 $TiCl_3$ 의 활성을 개선하려는 것으로 초기에 기계적 혹은 화학적 활성고정에 의해서 활성과 입체규칙성이 보다 향상된 결정형 $TiCl_3$ 촉매(2세대 Ziegler-Natta 촉매)를 발명하게 되었다. 한편, $Mg(OH)Cl$, 수화 MgO 혹은 $MgSO_4$ 과 같은 반응성 Mg 화합물을 담지체로 이용하여 1960년대 초에 우수한 결과가 얻어졌으며, 실리카도¹¹ 응용되었다. 이 결과에 입각하여 Mg 을 기초로 한 담지체가 체계적으로 연구되기 시작하여 1960년대 말에 여러가지 고효율성 올레핀 중합용 촉매가 개발되었다.

그러나 이들 촉매는 iPP를 생산하기에는 부적합했다. Mitsui는 $MgCl_2$ 에 Ziegler촉매 성분인 $TiCl_4$ 를 효율적으로 담지시켜 촉매 비표면적을 늘림으로써 중합활성을 향상시킬 수 있었으나 비입체규칙성인 atactic PP(aPP)의 농도가 매우 컸다. 그러나 $MgCl_2$ 담지형 Ti촉매의 합성방법을 개발하는 과정에서 특히 electron donor(전자주개)인 Lewis base(이하 donor로 표기, 예:알코올 또는 에스테르 등)를 Ti화합물과 동시에 담지시킬 경우에 프로필렌 중합의 입체규칙성을 크게 증가시킬 수 있음을 발견했다. 이후 $MgCl_2/TiCl_4$ /donor형의 고효율성, 고입체규칙성 PP용 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 이러한 연구는 Mitsui와 Montedison사와의 공동 연구로 발전하여 양사는 1975년 $MgCl_2/TiCl_4/EB$ (ethyl benzoate)/TEA계의 고효율성, 고입체규칙성 촉매를 개발했고, 1978년 이 촉매를 기존의 공정에 적용하여 세계에서 최초로 촉매잔사 제거 공정을 생략한 PP의 제조공정(무탈회공정)이 Mitsui와 Montedison의 양사에 의해 개발되었다. 이로써 PP의 생산은 촉매잔사 제거공정이나 aPP/촉매추출공정이 불필요한 경제적인 공정으로 변화되었다. 담지체로서 가장 우수한 성능을 보이는 $MgCl_2$ 담지체의 역할에 대해서는 많은 연구가 이루어졌다.²

이상과 같이 Ziegler-Natta형 촉매의 중합활성과 입체규칙성을 향상시키고자 하는 연구를 집중적으로 수행한 결과 촉매의 활성과 입체규칙성은 충분한 만큼 개발되었다. 그러나 근래에는 전술한 특성과 더불어 생성된 중합체의 양호한 입자형상이 요구되는데, 이는 중합체의 입자형상이 구형 또는 구형에 근

사하며, 중합체의 입경분포가 좁고 또한 입경이 현저하게 작은 미세분체의 중합체가 극히 소량 포함된다는 것을 의미한다.

중합체의 형상이 양호하다는 것은 α -올레핀의 중합에서 사실상 중합반응기의 내벽 또는 교반기에 중합체가 달라붙지 않기 때문에 반응기로부터 중합체의 배출이 양호하며, 동일 중합장치에서 장기간 연속적, 안정적으로 중합체의 제조 조업이 가능하다는 것을 의미한다. 특히 용매를 사용하지 않는 기상중합에 있어서 생성된 중합체의 유동성이 양호하여 용도에 따라서는 입자화가 필요하지 않기도 한다. 중합체의 입자형상이 양호하면 다음과 같은 제조상의 이점을 갖는다; 1) 슬러리 중합법에서 중합체와 용매와의 분리가 용이하다, 2) 중합체의 수송 또는 회수가 용이하다, 3) 중합체의 가공기기로의 공급 또는 가공 성형상 조작이 용이하다, 4) 미분체에 의한 폭발 가능성이 억제되고 입자의 취급이 용이하여 생산성이 향상된다, 5) 공중합법의 경우 중합체에 기인한 중합체의 형상불량 또는 벌크밀도의 저하를 억제할 수 있다.

Ziegler-Natta촉매에 의한 올레핀의 중합반응에서 얻어진 중합체의 입자형상과 사용하는 고체촉매 입자의 형상간에는 밀접한 상관관계가 존재한다는 것은 익히 잘 알려져 있다. 따라서 중합체의 입자형상이 양호한 것을 얻기 위해서는 사용하는 고체촉매의 입자형상을 양호하게 하는 것이 필요하다. 더욱이 양호한 고체촉매는 중합체의 제조과정에서 고체촉매의 입자가 마모 또는 분쇄되지 않을 정도의 강도를 가지고 있어야 한다. 현재 담지형 촉매의 입자크기는 약 10-20 μm 이고 생성된 중합체의 입자크기는 200-400 μm 이다. 특히 기상중합 반응에서 생성된 중합체를 조립(pelletizing)하지 않고 직접 사용할 수 있도록 중합체의 입자크기가 크고(약 5 mm), 입자분포가 매우 좁은 중합체의 생성을 가능케하는 양호한 입자형상 촉매의 개발이 필요하다. 즉 사용하는 촉매의 입자가 균일하면서 활성이 극히 우수한 촉매의 개발은 폴리올레핀 산업생산에서 매우 중요하다.

현재 담지촉매의 제조시 공업적으로 주로 사용하고 있는 공분쇄법으로는 촉매의 입자를 균일 또는 제어하는데 한계가 있다. 따라서 $MgCl_2$ 담지체 제조시 채침전법이나 Mg 염의 화학적 전환을 통해 균일한 촉매입자를 제조하고 $MgCl_2$ 를 다공성 구조로 개량시키는 기술을 개발하여 활성을 높이는 방법 등

이 바람직하다.

2.2 전자주계의 역할, 종류 및 발전

Ziegler-Natta 촉매의 상업 생산시 입체규칙성을 향상시킬 목적으로 Lewis base인 donor를 사용하는 시도가 있었다. Donor는 크게 고체촉매 제조시 첨가되는 방향족 ester류의 internal donor(ID, 내부전자주계)와 중합시 조촉매와 함께 첨가되는 organosilane류의 external donor(ED, 외부전자주계)로 구분될 수 있다. 이러한 Lewis base는 그것이 가지는 반응의 다양성(TiCl₄, MgCl₂, AlEt₃중 어느 것과도 반응)때문에 활성종을 구성하는 Ti 뿐만 아니라 공촉매로 다량 사용되는 AlEt₃와도 강하게 상호작용하므로 그 역할의 분명한 해명은 쉽지가 않다.^{2,3}

실제 PP의 상업 생산에 있어서 특히 슬러리 공정의 경우 aPP 함량의 조절이 매우 중요하며, 이의 조절을 위해 중합시 ED를 사용한다. 초기에는 phenyltriethoxysilane(PTES) 등이 사용되었으나, 현재에는 C-donor, P-donor, D-donor 등의 silane계 donor가 주로 사용되고 있으며 이를 표 3에 나타내었다.

최근에는 ED를 통한 입체규칙성 향상은 물론 분자량분포 조절 단계까지 발전하여 PP중합에 분자량 분포를 좁힐 수 있는 일명 E-donor(3,3,3-trifluoropropylmethyldimethoxysilane, Sivento에서 제조)가 Basell(구 Montol)에서 사용중인 것으로 알려져 있고, 또한 분자량분포를 보다 넓힐 수 있는 일명 F-donor(3,3,3-trifluoropropylpiperidyldimethoxysilane)가 개발된 것으로 보고되고 있다. 최근의 silane계 ED의 발전은 C-donor⇒D-donor⇒P-donor(Di-donor)⇒E-donor⇒F-donor의 흐름으로 진보되어 왔다. 또한 sterically hindered amine계 quinoline 유도체(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)도 분자량분포를 넓히는 ED로 알려져 있다.

환경친화적인 donor로서 환경호르몬 물질을 발생시키지 않고 ID와 ED 역할을 동시에 수행할 수 있

는 1,3-diether류 donor로 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropane(DCPDMP), 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane(DIBDMP) 등이 알려져 있으며, Mitsui의 RH 촉매에 사용되었다고 한다.

2.3 국내 업계

국내 유화산업계의 규모는 에틸렌 생산기준(2000년 말)으로 약 510만 톤 이상에 달하고 있지만 촉매기술을 활용한 고유 공정의 개발 경험이 미비한 까닭에 중합촉매에 대한 기술의 선진국에 대한 의존도가 매우 높아 거의 전량의 중합촉매를 수입에 의존하고 있다. 국내에서 사용되는 중합촉매는 주로 에틸렌과 프로필렌의 중합에 사용되는 Ziegler-Natta계 담지촉매로 국내 업체별 사용량 및 수입량을 표 4에 주었다.

각 회사에서 사용하고 있는 중합촉매의 자체 생산 대체를 위한 연구개발을 활발히 수행하고 있으며, 대한유화는 PE용 중합촉매의 경우에 전량 자체생산 공급하고 있다.

3. 메탈로센 중합촉매

메탈로센은 전전이금속 화합물에 시클로펜타디에닐(cyclopentadienyl, C₅H₅⁻, Cp) 리간드가 배위결합된 구조로 되어 있는데, 중심원자가 금속이라는 점과 샌드위치의 모양을 지니고 있다는 점에서 메탈로센으로 명명되었다. 4족 전이금속인 티탄계 메탈로센 화합물을 1950년대부터 중합촉매로 사용하고자 하는 시도가 있었으나, 활성이나 생성 고분자의 분자량이 만족스럽지 못하여 실용화에 이르지 못하였다.

이러한 메탈로센 화합물이 중합촉매로서 주목을 받게 된 계기는 1976년 독일 Hamburg 대학의 Sinn교수와 Kaminsky교수가 Ziegler-Natta촉매와 같은 올레핀 중합 촉매에 있어서 촉매독으로 작용하여 활성을 저하시키는 물이 메탈로센 촉매계에 소량 첨가되면 오히려 활성을 월등히 향상시킨다는 사

표 3. Silane계 External Donor 사용 현황

ED종류	Chemical Name	가격 (\$/kg)	국내사용회사	기 타
C-donor	cyclohexylmethyldimethylsilane	15	국내 거의 모든 PP제조회사 현대, 삼성, SK, 효성, 폴리미래, 호남석유	Mitsui, Tagor, Montell Process
D-donor	dicyclopentylmethoxysilane	90-100		
P-donor	diisopropyldimethoxysilane	45-50		

표 4. 국내 폴리올레핀 업체별 촉매 사용량 및 수입량 (2000년 2월 현재, 단위 : Kg)

종류	연도	업체									
		대림 산업	한화 종합화학	대한 유화	삼성 종합화학	LG 석유화학	LG-Caltex	SK	현대 석유화학	호남 석유화학	효성
PE용	97	99,300	23,000	29,600	18,300	40,000	-	25,300	28,000	14,200	-
	98	106,000	19,000	20,000	19,200	40,000	-	25,000	60,000	17,300	-
	99	106,000	26,000	20,000	19,200	40,100	-	28,400	50,000	23,800	-
PP용	97	10,000	-	38,200	10,200	-	13,500	11,700	10,000	103,800	16,100
	98	18,000	5,000	35,800	11,000	-	13,500	10,000	18,000	97,600	16,100
	99	17,000	4,000	26,800	11,000	-	14,000	9,900	17,000	63,800	16,100

실을 유연히 발견하면서 마련되었다. 이 두 교수는 소량 첨가된 물이 결과적으로 조촉매로 투입된 TMA(trimethylaluminium)와 반응하여 MAO이라는 새로운 화합물을 생성시키고, 이 MAO가 새로운 조촉매로써 메탈로센 촉매계에 작용한다는 사실을 밝혀내었다. 즉 메탈로센 화합물을 촉매로, MAO를 조촉매로 하는 새로운 촉매계가 성립된 것이다.⁶

1981년 미국 Exxon사의 Ewen은 메탈로센 화합물에 배위된 Cp 리간드의 구조를 변형함으로써 생성 고분자의 구조를 제어할 수 있다는 것을 발견하였다. 즉 촉매의 입체구조에 따라 같은 단량체를 사용하더라도 서로 다른 입체규칙성을 가진 고분자를 얻을 수 있게 된 것이다.

일반적으로 메탈로센 촉매로 얻어진 고분자는 분자량 분포가 좁기 때문에 고분자량 성분이 적어서 투명도가 좋으며, 저분자량 성분도 없어서 수지 특유의 맛이나 냄새의 문제가 없으며, 또한 공중합 성능이 좋기 때문에 유연하고 강도가 크며 내환경성이 좋다. 이러한 특성을 이용하여 메탈로센계 PE로 기존 제품보다 강도와 투명도가 극히 높은 필름을 만들 수 있고, 공단량체의 함량을 극대화시켜 밀도가 아주 낮은 거의 탄성체(elastomer) 영역의 제품이 개발되었다.

또한 PP의 경우에는 촉매구조를 바꿈에 따라 iPP는 물론 syndiotactic PP(sPP)를 선택적으로 만들 수 있다. 특히 일반적인 폴리스티렌(PS)은 곁가지인 페닐기의 배열이 일정치 않은 atactic PS(aPS)이나, 메탈로센 촉매를 사용하면 페닐기가 교대로 엇갈리게 배열된 새로운 syndiotactic PS(sPS)을 만들 수 있는데 이러한 sPS는 내열온도가 극히 높고 내화화학성이 크다.¹² 이밖에 메탈로센 촉매의 탁월한 공중합 성능을 이용하여 제조되는 EPDM(ethylene-propylene-diene monomer) 및 ESI(ethylene styrene interpolymer)는 새로운 물

성이 기대되고 있으며, 노르보넨과 같은 고리형 공단량체와 에틸렌에서 얻을 수 있는 시클로올레핀 공중합체(cycloolefin copolymer, COC)는 무정형의 물질로 광학 소재로서 유망한 고투명 제품이다.

이러한 메탈로센 고분자 제품의 개발은 폴리올레핀과 같은 범용 소재를 고성능화하여 신규 수요를 만들어낼 뿐 아니라 값이 비싸고 재활용이 어려운 기존제품을 대체하는 효과가 있어서, 특히 중저급의 엔지니어링 플라스틱이 가장 큰 영향을 받을 것으로 생각된다. 그러나 메탈로센 촉매 기술이 갖는 보다 큰 의미는 분자 수준의 고분자 구조와 물성 제어라는 개념의 도입이라고 볼 수 있다. 즉 촉매의 구조를 설계함으로써 원하는 고분자의 구조를 결정할 수 있는 길이 열리게 된 것이다. 이는 신제품 개발을 용이하게 할 뿐 아니라, 궁극적으로는 고객의 수요를 반영하여 고분자를 설계하는 새로운 생산방식으로 이어지리라 생각된다. 이 경우 제품의 물성이 사용된 단량체에 따라 결정되는 기존의 제품과는 달리 고객이 원하는 물성에 따라 정교하게 설계된 제품이 될 것이다.

3.1 사업화의 애로 사항

균일계인 메탈로센 촉매는 여러가지 장점을 가지고 있어 신세대 중합촉매로서 그 중요성이 증가되었고, 이들을 이용한 새로운 고분자 제품이 개발되어 선진국에서는 시생산되고 있다. 메탈로센 화합물의 구조를 적절히 설계함으로써 새로운 특성을 가진 고분자를 제조할 수 있으며, 현재까지 메탈로센의 구조와 생성 고분자의 특성과의 연관관계를 이해하기 위한 새로운 형태의 메탈로센 합성에 많은 노력이 기울어져 왔다.

따라서 많은 메탈로센 촉매가 개발되어 있지만, 이를 생산에 적용하기 위해 새로운 공정을 적용하기에는 비용이 너무 많이 들어 경제성이 없으므로, 기존의 공정을 이용할 수 있는 방법을 찾지 않으면 안

되는 실정이다.¹³

그러나 용액 중합법을 제외한 기상, slurry 및 bulk 중합 등의 현존 생산 공정에서 이들 메탈로센 촉매를 적용하기 위해서는 중합체의 회수가 기존 공정에서 무리없이 이루어져야 하는 것은 물론이고, 생산된 중합체가 너무 fine하다거나 coarse하여 발생될 수 있는 이송, 건조, pelletizing 등의 공정상에서의 문제 뿐만 아니라 중합체의 물성적인 측면에서의 문제도 발생되지 않아야 하므로, 생성 중합체의 입자 모양 및 크기의 조절이 필요불가결하며, 따라서 촉매의 담지화가 필요불가결하다.¹⁴ 이러한 배경으로 중합체의 형태(morphology)를 향상시키면서 메탈로센 촉매의 이점을 유지할 수 있는 효율적인 메탈로센 담지 방법을 개발하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있지만, 담지시에 활성이 급격히 저하되는 등의 문제점으로 인하여 실질적으로 상업화에 들어간 경우는 적으며 가시적으로 큰 성과를 내지 못하고 있다.

또하나, 메탈로센 고분자의 상업화에 가장 큰 걸림돌 중의 하나는 촉매 가격이 너무 비싸다는 것이다. 일반적으로 PE 1톤을 생산하는데 \$20 정도의 Ziegler-Natta 촉매가 소요된다. 메탈로센 촉매 자체도 고가이지만, 일반적인 알킬알루미늄과 같은 조촉매와는 달리 고가인 MAO 조촉매가 수백배 내지 수천배 더 많이 사용되기 때문에 촉매의 경제성 문제가 심각하게 제기되었으나, 현재 상업화가 진전됨에 따라 현재는 PE 1톤당 촉매비용이 \$50 수준까지 낮춰진 것으로 알려져 있다.

한편 메탈로센으로 제조된 LLDPE는 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 경우보다 물성은 크게 개선되나, 현재의 가공기계로는 가공이 다소 용이하지 않다는 문제도 있다. 따라서 고분자 주사슬에 긴 곁가지 도입하는 등 분자구조를 변형하여 가공성을 개선하는 방안이 연구되고 있다. 메탈로센 PP는 아직 충분하지 않은 촉매활성의 증가와 물성 및 용도 개발이 주된 과제라 하겠다.

3.2 시제품

세계의 석유화학업계는 메탈로센 촉매 기술을 상업화하기 위하여 1998년 현재까지 30억 달러 이상의 집중적인 R&D 투자를 한 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 신기술의 등장에 따라 연구 개발에 따른 위험 부담을 최소화하기 위하여 기업간의 전략적 제휴를 활발히 추진하고 있다.

미국의 Exxon은 LDPE를 생산하는 고압공정에

메탈로센 촉매를 적용하여 1991년 최초로 메탈로센 PE의 상업화에 성공하고 "Exact™" 제품을 판매하기 시작하였다. 또한 Dow도 당사의 CGCT(constrained geometry catalyst technology)와 용액공정을 이용하여 1993년에 PE계 제품의 상업 생산에 성공하고 "Insite™" 제품을 판매하고 있다. 이들 제품의 특징은 메탈로센 촉매의 탁월한 공중합 성능을 이용하여 부텐, 헥센 등의 공단량체 함량을 극대화시켜 밀도가 0.88~0.91 영역의 선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)이라는 것이다. 이어서 일본의 Mitsui, 미국의 Univation, 영국의 BP 등이 PE 생산에 가장 많이 사용되는 기상공정에 메탈로센 촉매를 적용하여 상업화 하였다. sPS는 일본의 Idemitsu와 Dow가 협력하여 상업화를 추진하고 있으며, COC는 독일의 Hoechst와 일본의 Mitsui가 공동으로 상업 제품을 출시하고 있다. PP의 경우에는 공정과 제품의 상업화가 더딘 편으로, 1985년 iPP를 위한 촉매가 개발된 이후에 sPP를 개발하기 위한 연구도 활발하며, 대표적인 기업으로는 Exxon, Hoechst, Fina 등이 있다. 이와 같이 메탈로센 고분자는 PE을 중심으로 이미 상당히 상업화가 진행이 되었으며, 국내에서도 메탈로센 LLDPE를 수입하여 포장 용기 등에 사용하고 있다.

현재 전망으로는 메탈로센 제품 중 PE 특히 LLDPE는 2005년 세계 총생산량 1690만 톤 중 490만 톤이 메탈로센 촉매로 제조될 것으로 예상된다. 반면에 메탈로센 EPDM과 PP는 아직 범용보다는 특수 용도로 생각되고 있다. 메탈로센 PP에 대해서는 2010년 세계 수요가 iPP 경우에 280~450만 톤(8%), sPP 경우에는 그 보다 작은 5~15만 톤 예상된다. 이밖에 지금까지 적용되지 않았던 HDPE 영역을 비롯하여 아크릴레이트와 같은 극성 단량체와 올레핀의 공중합 등으로 메탈로센 촉매의 적용 대상이 넓혀질 것으로 생각된다.

최근 해외 화학업계의 사업영역 재설정과 대형화 추세와 함께 이러한 신기술의 상업화는 업체간 전략적 제휴를 유도하고 있다. 그 대표적인 예로서 1997년도에만 미국의 Exxon과 Union Carbide는 Univation(기상공정, LLDPE 분야)을, 일본의 Mitsui와 Sumitomo는 Japan Evolve(기상공정, LLDPE 분야)를, 독일의 Hoechst와 BASF는 Targor(PP 분야)를, Dow와 DuPont은 DuPont-Dow Elastomer(EPDM 분야) 등의 합작회사를 신

설하였다.

조만간 세계의 고분자 산업은 메탈로센 촉매와 같은 신기술을 매개로 하여 상당한 변혁을 겪을 전망이고, 아시아에서의 잇달은 증설 및 신설에 따라 한국의 석유화학 업계도 이제는 특수 grade를 중심으로 재편해 나가지 않으면 안될 것이다. 따라서 이미 삼성중합화학은 2003년까지 범용 grade의 제품생산을 포기하고, 특수 grade의 제품생산에 주력하기로 하고 있다.

4. 비메탈로센 중합촉매

메탈로센 화합물은 리간드와 중심금속이라는 두 요소로 구성되어 있으며, 리간드는 Cp 및 그 유도체이며 중심금속은 전전이금속으로서 주로 Ti와 Zr이 연구되고 있다. 지난 20년간의 노력으로 다양한 구조와 특성을 가진 Cp 유도체 리간드를 가진 수많은 메탈로센 화합물들이 제조되게 되었으며, 현 시점에서 새로운 Cp 유도체와 금속을 변화시켜 새롭고 우수한 촉매를 개발하는 것은 매우 어렵다.

이런 현실을 극복하기 위한 방안의 하나로 최근 많은 주목을 받는 것은 메탈로센의 필수적인 요소로 인식된 Cp 리간드를 다른 리간드로 대체시키거나 혹은 중심금속을 후전이금속으로 바꾼 중합촉매의 개발이다. 즉 메탈로센에서 Cp와 비슷한 기능을 하는 리간드를 합성하여 이것의 금속화합물을 만들어 중합 특성을 조사하는 것으로 1995년 Brookhart 촉매가 발표됨으로 가시적인 성과가 있었으며,⁸ 이러한 종류의 화합물을 비메탈로센(non-metallocene) 중합촉매라고도 한다.

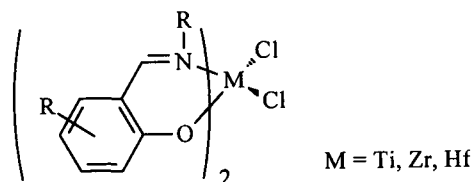
최근 많은 사람들이 Brookhart 촉매와 유사한 구조를 갖는 화합물을 합성하였으나 현 시점에서 이와 비교할 수 있을 만큼 연구된 촉매는 없으며, 이러한 특성의 촉매는 화학적으로 기초적인 학문과 밀접한 관계를 가지면서도 그 결과는 실제적으로 응용될 수 있기 때문에 화학자의 관점에서 특히 흥미로운 것이다.

Brookhart 촉매가 발표된 이후, 많은 종류의 non-Cp 리간드를 함유하는 화합물들이 합성되었고 이들은 공통적으로 non-Cp 리간드를 가지고 있으나 중심금속으로 후전이금속을 갖는 것과 전전이금속을 갖는 것의 두 종류로 분류될 수 있다.

메탈로센과 같이 중심금속으로 전전이금속을 갖는 non-Cp 리간드 함유 중합촉매는 중합 특성이 그다지

좋지 않아 주목을 받지 못하다가, 메탈로센 촉매 관련 특허를 피할 수 있는 촉매 개발이 시급해지자 주목을 받기 시작하면서 최근에 발전된 분야이다. 보고된 화합물들은 리간드로는 전술한 바와 같이 Cp를 대체하기 위해 부피가 큰 화합물을 사용하고 전전이금속으로 구성된 sterically hindered 전이금속 화합물로서, 보기로는 Schrock, Okada, Bazan 등이 개발한 촉매가 있다.

그 밖에 최근 non-Cp 리간드를 가진 전전이금속 화합물로 많은 주목을 받고 있는 화합물은 Fujita와 동료 연구자들이 최근 발표한 FI 촉매로 구조를 아래에 주었다.¹⁵ 이 촉매는 non-Cp 리간드로 phenoxy-imine 킬레이트 리간드를 가지고 전전이금속을 중심금속으로 하는 고허성 촉매이다. 중합활성은 중심금속이 Zr일 때가 가장 활성이 높았으며, 이 Zr-FI 촉매는 상압, 25 °C 하에서 최대 6,552 kg-PE/mmol-cat*h의 활성을 보였다. 또한 낮은 분자량(M_w , 3,000) 뿐만 아니라 예외적으로 높은 분자량(M_w , 5,050,000)의 고분자도 제조되며, 동시에 높은 활성을 보였다. Ti-FI 촉매는 75 °C에서도 중합이 가능하여 열적으로도 상당히 안정하며 living polymerization에도 좋은 성능을 보여주고 있다. 또한 에틸렌 중합시 상당히 좁은 분자량분포(<1.2)를 나타내며, higher α -올레핀에 높은 활성을 보여서 높은 분자량(M_w , 445,000~884,000)의 atactic poly(1-hexene)을 제조할 수도 있다.



4.1 극성 단량체 중합

극성 단량체의 중합이 가능한 촉매로는 Cp 및 그 유도체를 리간드로 채용하고 있지만 중심금속으로 d^0 orbital을 가지는 3족(Sc, Y, La)과 란타네(Ce~Lu) 금속을 이용하는 유기란타네 촉매가 있는데, 이 촉매는 2가의 산화 상태를 갖는 Sm 및 Yb와 4가의 Ce를 제외하고는 일반적으로 3가의 산화상태를 갖는다. 이 촉매의 특징으로는 강한 Lewis acid적 특성을 가지며 메탈로센과 isolobal(양이온 활성종일 때 electron counting이 14e)하며, 에틸렌 등 α -올레핀 뿐만 아니라 특히 MMA

등의 극성 단량체의 중합이 가능하고, 실제 중합에 있어 공단량체가 필요하지 않는 경우도 있다.

4.2 외국 회사 연구 동향

후전이금속의 중심금속과 non-Cp 리간드를 가지고 메탈로센이나 기존의 Ziegler-Natta 촉매로는 상상하기 힘든 중합 특성을 지니는 McConvile 촉매 및 그 촉매를 이용한 중합 기술을 1995년 DuPont은 Versipol Technology라고 명명하고 발표하였으며, 현재에도 McConvile 등과 활발히 후속적인 공동 연구를 진행 중이다. DuPont에서는 Pd를 중심금속으로 하는 non-Cp 중합 촉매를 개발하였으며, BP에서는 높은 활성으로 HDPE 제조가 가능하고 PP 제조가 가능한 pyridyl 리간드를 가지는 tridentate iron(II) 또는 cobalt(II) 촉매를 개발하는 등 활발히 연구가 진행되고 있다. 또한 후전이금속이 아니라 메탈로센처럼 전전이금속을 중심금속으로 가지고 non-Cp 리간드를 사용하는 중합촉매로 최근 Mitsui에서 FI 촉매를 발표하였다.

4.3 상업화 가능성

메탈로센의 발견으로부터 시작된 새로운 중합촉매 개발은 지난 20년간 급속하게 발달하여 Exxon과 Dow Chemical의 상업화를 낳았으며, 이러한 물결은 최근 Brookhart 등의 후전이금속을 중심금속으로 하면서 non-Cp 리간드를 가지는 촉매 개발 결과를 바탕으로 DuPont에서 이 기술을 바탕으로 상업적 개발을 활발히 진행하고 있고, 이는 나아가 Mitsui의 FI 촉매 등의 신촉매 개발로 이어지고 있다. 특히 그동안 수많은 연구와 그 결과로 많은 특허가 나왔으며, 따라서 새로운 특성을 지닌 촉매 개발이 거의 불가능하게 된 메탈로센과는 달리, 비교적 미개척 분야인 후전이금속을 가지는 중합촉매를 비롯한 non-Cp 중합촉매 혹은 non-메탈로센 중합촉매 분야는 그 개발의 여지가 많으며 상당한 잠재력을 가진 분야이다.

메탈로센과 같이 이 분야에서의 상업화는 향후 더 많은 연구 결과가 나오에 따라 더더욱 진척되어 갈 것으로 보이며, 메탈로센의 상업화에서 얻어진 여러 가지 유용한 정보 및 기술이 접목된다면 기존의 공정을 활용할 수 있는 기술 개발 속도 또한 빠르게 진행되어 갈 것으로 보인다.

5. 결 론

현재 국내에서 사용되고 있는 폴리올레핀용 중합 촉매는 거의 외국에서 도입되고 있는 실정으므로, 국내 고유의 중합촉매 개발이 필요하며 시급하다는 점은 재삼 강조할 필요가 없다. 기존의 Ziegler-Natta 촉매에 비해 연구 역사가 짧은 메탈로센 및 비메탈로센 촉매에 대한 개발 연구가 후발인 우리 사정에 보다 적합하므로, 새로운 구조의 전이금속화합물 촉매에 대한 연구 필요성을 절실히 느끼고 있다. 그러나 적합한 구조의 신중합촉매 화합물을 새로이 개발하는 것도 중요하겠지만, 기존의 전이금속촉매에 대한 새로운 담지방법을 개발하고 그 실용화 연구를 수행하여야 한다. 이러한 신촉매의 개발은 순수화학의 유기금속화학자, 촉매의 개량, 중합 및 중합체의 구조와 성질 조사, 가공, 용도 개발 등을 연구하는 고분자공학자, 상업화에 참여할 화학공학자 등이 공동 참여하는 학제간 연구에 의해서만 효과적으로 진행될 것이다. 또한 국내 석유화학업계의 생존을 위한 통합 등이 거론되고 있으므로, 이 기회에 기업간의 협동 연구도 검토할 필요가 있다고 하겠다. 이렇게 하여 얻은 연구 결과로 외국 회사와의 공동 개발 및 상호 협력의 장을 마련하는 것도 우리나라 폴리올레핀 산업계에서 후발 연구 전략으로 생각해 보아야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. D. Park and K. S. Yang, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 5 (1993); K. C. Kim, *ibid.*, **4**, 12 (1993); T. I. Min, J. S. Gong, and N. S. Kim, *ibid.*, **4**, 23 (1993); K. M. Hwang and S. B. Kwon, *ibid.*, **4**, 30 (1993).
2. D.-h. Lee and D. H. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **2**, 453 (1991); D.-h. Lee, *Catalyst Information, Winter Issue*, 2 (1993).
3. I. Kim and S. I. Woo, *Chem. Indu. Tech.*, **4**, 270 (1992); D.-h. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 189 (1993).
4. K. J. Kim and J. K. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 89 (1993); K. C. Lim, *ibid.*, **4**, 98 (1993); H. J. Myoung, *ibid.*, **4**, 104 (1993).
5. H. K. Choi, C. K. Lee, and S. I. Woo, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 19 (1993).
6. S. K. Noh, *Polym. Sci. Tech.*, **5**, 189 (1994); D.-h. Lee, *Fine Chemistry, Summer Issue*, 43 (1996); D.-h. Lee and S. C. Hong, *Polym. Sci. Tech.*, **9**, 37 (1998); J. S. Oh, *Chemworld*, **38**, 17 (1998); Y. K. Do, *ibid.*, **38**, 20 (1998).

7. J. K. Yeo and S. Y. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **5**, 200 (1994).
8. S. K. Noh, *Chemworld*, **38**, 23 (1998).
9. J. H. Byun, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 179 (1993).
10. K. H. Song, *Polym. Sci. Tech.*, **5**, 215 (1994).
11. D.-h. Lee, "Polymeric Materials Encyclopedia", vol. 6, p. 4734, CRC Press Inc., New York, 1996.
12. D.-h. Lee and D. H. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **3**, 475 (1992); D.-h. Lee and K. B. Yoon, *ibid.*, **5**, 207 (1992).
13. D.-h. Lee and D. H. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 377 (1996).
14. D.-h. Lee, *Chemworld*, **38**, 27 (1998).
15. T. Fujita, M. Mitani, S. Matui, J. Saito, Y. Tohi, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, and N. Kashiwa, *Proceedings of International Symposium on Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*, Tokyo Institute of Technology, p. OP-21, March 21-24, 2001.