

폴리올레핀의 신합성법

김정안 · 김건형 · 곽순종 · 김광웅

1. 서 론

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene ; HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene ; LDPE), 폴리프로필렌(polypropylene ; PP), 및 이들과 탄소와 수소로 이루어진 디엔계(dienes) 혹은 환상 단량체(cyclic monomer)와의 공중합체를 일컬어 우리는 통상 폴리올레핀(polyolefins)이라 한다. 이러한 관점에서, 올레핀 탄성체(olefin elastomers)인 부틸고무(butyl rubber), ethylene-propylene-rubber(EPR), 및 EPDM 역시 폴리올레핀에 포함시킬 수 있다. 또한 상기 고분자 중 HDPE, LDPE, PP에 폴리스티렌(polystyrene)과 염화비닐 수지(PVC)를 포함하여 5대 범용 수지(commodity resins)라 하는데, 생산량 면에서 이들이 플라스틱의 대부분을 차지하고 있다. 특히, 국내의 5대 범용수지 생산량은 약 900만톤으로서 세계 4위이다(1996년; HDPE ; 132만톤, LDPE ; 99만톤, PP ; 170만톤).¹ 그러나 실제 수요량 약 450만톤을 제외하면 450만톤 이상의 공급과잉을 낳고 있는 것도 커다란 문제점인 것이 사실이다. 한편, 현재 전세계적인 폴리에틸렌

생산량은 약 4천만톤 규모이며,² 이웃 일본에서의 1996년 폴리올레핀 생산량은 폴리에틸렌(HDPE, LDPE 포함)이 약 327만톤, 폴리프로필렌이 약 270만톤 규모로 알려져 있다.¹ 또한 2000년에는 폴리프로필렌 세계 생산량은 약 1,500만톤 이상이 될 것으로 예상하고 있다.³ 이러한 관점에서, 이들에 대한 수요 및 공급을 감안하여, 기존의 제조 공정과 비교하여 앞으로 어떠한 방향으로 발전할 것인가를 합성적 측면에서 고찰해 보기로 한다.

2. 폴리올레핀 합성

2.1 일반적 폴리올레핀 합성

폴리올레핀은 내후성이 강하기 때문에 다양한 형태로 사용될 수 있다.⁴ 이러한 관점에서, 폴리올레핀은 괄목할 만한 성장을 거듭하고 있다. 이들 중, 폴리에틸렌은 1930년대 후반 영국의 ICI사에 의해 고압하(100 MPa)에서 합성에 성공한 후 발전을 시작하게 되었으며, 이의 반응 기구는 라디칼 중합법이었다.⁵ 제조되어진 폴리에틸렌은 통상 사슬당 10~50개의 사슬(branch)이 생성되

김정안	김건형	곽순종	김광웅
1980 서울대학교 화공과(학사)	1994 서울대학교 섬유·고분자과	1985 서울대학교 화공과(학사)	1966 서울대학교 화공과(학사)
1987 미국 애크론대 고분자과(석사)	(학사)	1987 서울대학교 화공과(석사)	1970 미국 Polytechnic Institute(석·박사)
1990 미국 애크론대 고분자과(박사)	1996 서울대학교 섬유·고분자과(석사)	1994 미국 애크론대 화학공학과(박사)	1979 한국과학기술원 공정연구실장
1989~1991 미국 애크론대(Post-doc)	1996~현재 서울대학교 섬유·고분자과 박사과정	1994 미국 Rensseler Polytech. Institute(Post-doc)	1990 과학기술처 화공연구조정관
1994~현재 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터 책임연구원, 서울대 초빙 조교수		1995~현재 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터 선임연구원	1995 한국과학기술연구소 고분자연구부장
			1997~현재 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터 책임연구원, 한·러 협력센터장

New Synthetic Methods for Polyolefins

한국과학기술연구원(Jungahn Kim, Keon Hyeong Kim, Soonjong Kwak, and Kwang Ung Kim, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

는데, 이들 중 약 10%는 에틸(ethyl), 50%는 부틸(butyl), 그리고 나머지 약 40%는 2-ethylhexyl 그룹과 같은 사슬인 것으로 추정되고 있다.⁶⁻⁸ 그러나, 이들의 사슬들은 합성 도중 자동적으로 형성되기 때문에 조절이 어렵다는 단점이 있다. 가장 효율적인 반응기는 전기 가열 방식의 오토클레이브인 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹¹

1950년대에 이르러 Ziegler와 Natta 등에 의해 전이 금속 촉매(transition metal catalyst)에 의해 입체 규칙성(stereoregularity)의 폴리올레핀 제조가 가능하다는 사실이 발견되었다.^{12,13} 이러한 촉매 발견의 공로로 이들은 1963년 노벨상을 타게 되었다. 이들이 초기에 사용한 전이 금속 촉매는 $TiCl_3/AlEt_2Cl$ 로서 제조된 폴리올레핀에 이들 촉매의 잔유량이 문제가 되어 생산 비용면에서 문제점이 노출되었다. 또한 촉매 활성 측면에서 0.1~1% 정도가 활성점(active site)으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 반면에, $MgCl_2/TiCl_4$ 시스템과 같이 담지된 촉매에서는 20~80%까지 활성점 수가 증가하여 초기의 촉매보다 활성도가 더욱 우수하다는 사실을 알았다.¹⁴⁻¹⁶ 한편, 담지 촉매 중 미국 Phillips사에 의해 개발된 크롬/실리카(SiO_2) 혹은 크롬/알루미나(Al_2O_3) 담지 촉매는 기존의 전이 금속 촉매의 활성도 보다 매우 뛰어난 성능을 나타낸다고 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹ 현재 상업적으로 생산되고 있는 폴리올레핀은 통상 상기 전이 금속 촉매 시스템을 이용한 slurry 공정, gas-phase 공정, 혹은 용액 공정에 의하여 이루어지고 있다.

2.2 특수 폴리올레핀 합성

여기서, 입체 규칙성 폴리올레핀, 디엔계 단량체와의 공중합체, 및 환상 올레핀계 고분자를 구별하여 알아보기로 하자. 폴리올레핀은 그림 1에서와 같이 구조상(configurational structure) 아탁틱(atactic), 이소탁틱(isotactic), 및 신디오탁틱(syndiotactic) poly(α -olefin)으로 그 입체 규칙성을 구별할 수 있으며,²⁰ 이소탁틱 블록이 서로 반대 방향으로 결합되어 있으면 입체규칙 블록 중합체(stereoblock)라 하며, 입체규칙성이 한칸 건너 나타날 때 헤미이소탁틱(hemiiisotactic)이라 한다.²¹ 이러한 관점에서, 제조된 입체규칙성 폴리올레핀들은 그림 1에서와 같이 치환체 R의 종류에 따라서 기계적 및 물리적 물성과 가공상의 특성이 크게 다르기 때문에 이러한 고분자 구조를 어떻게 조절하는가는 미래의 새로운 연구분야로 대두되고 있다.

2.2.1 입체규칙성 폴리올레핀

앞서 언급한 바와 같이, Natta에 의해 전이 금속 촉매에 의해 입체 규칙성 폴리프로필렌을 제조할 수 있다는 사실이 밝혀진 이후,²² 입체 규칙성 폴리올레핀이 크게 각광 받게 되었다. 예를 들면, 전이 금속 촉매 시스템 중 $\beta-TiCl_3/AlCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ /diisoanil ether를 이용한

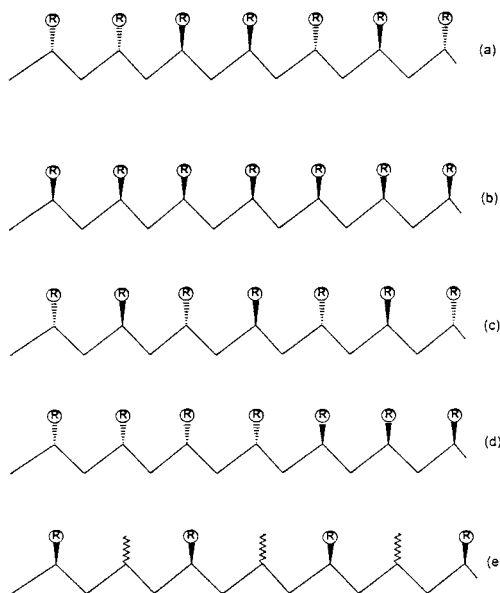


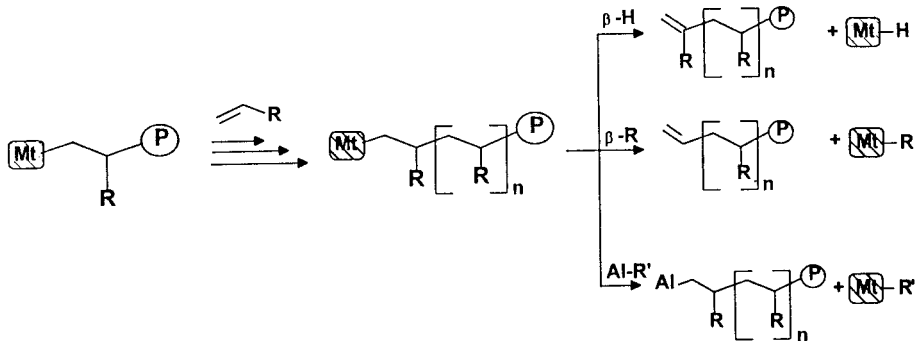
그림 1. 입체규칙성 poly(α -olefin)의 평면적 구조: (a) 아탁틱(atactic), (b) 이소탁틱(isotactic), (c) 신디오탁틱(syndiotactic), (d) 입체규칙 블록(stereoblock), (e) 헤미이소탁틱(hemiiisotactic) 폴리올레핀.

프로필렌 중합으로 98% 이상의 이소탁틱 폴리프로필렌을 합성할 수 있다고 보고하고 있다.²³ 한편, 바나듐계 촉매(V)는 톨루엔에 용해될 수 있기 때문에 프로필렌 중합시 2° insertion(secondary insertion) 반응기구(mechanism)에 의해 신디오탁틱 폴리프로필렌이 생성된다고 보고되고 있다.²⁴ 반응기구 측면에서 이소탁틱 혹은 신디오탁틱 입체 규칙성 구조 생성은 여러 문헌에 보고되고 있으나,^{25,26} 현재까지 정확하게 밝혀지지 않은 것이 사실이다.

2.2.2 메탈로센 촉매

다양한 전이 금속 촉매에 의해 이소탁틱, 신디오탁틱, 및 아탁틱 폴리프로필렌의 제조가 가능한 것으로 이미 알려져 있었지만, 불균일계 촉매(heterogeneous catalyst)의 단점은 용매에 용해되지 않기 때문에 하나의 촉매에도 활성점의 수가 많아 분자량 분포가 넓고 각 활성점(active-site)에 따라 다른 입체 이성질체가 생성될 수 있다. 한편, Z-N coordination 촉매 중 바나듐계(V) 촉매는 균일계 촉매로서 활성점의 수가 하나이기 때문에 신디오탁틱 폴리프로필렌의 제조가 가능하다.

비극성 용매에 용해될 수 있는 균일계 촉매들 중 최근 각광을 받고 있는 것이 메탈로센 촉매이다. 메탈로센 촉매란 시클로펜타디엔(cyclopentadiene)과 주기율표상의 그룹 IV의 전이 금속과의 리간드 결합에 의한 유기 금속 화합물을 일컫는다. 1950년대에 이르러 처음으로 $CpTiCl_2$ 가 Et_3Al 혹은 Et_2AlCl 조촉매와 함께 올레핀의 중합이 가능한 촉매인 것으로 보고된 바 있다.^{27,28} 그러나



Scheme 1.

프로필렌은 중합할 수 없는 촉매로 보고되었다. 이렇게 하여, 당시는 그룹 IV 메탈로센은 알킨(alkene) 중합 촉매로 크게 주목을 받지 못하였다. 그러나 1980년 독일의 Kaminsky 그룹에서 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 의 부분적 가수분해(hydrolysis)에 의해 얻어진 ‘마오’(MAO; methylaluminoxane) 조촉매 하에서 올레핀 중합시 메탈로센 촉매의 활성도가 기존의 Z-N 촉매와 비교하여 1,000배 이상임을 발견하였다.²⁹ 또한 ‘MAO’의 발견은 기존의 불균일계 Z-N 촉매의 경우와 달리 반응기구 연구에 획기적 기여를 하게 되었다. 예를 들면, α -olefin의 중합에서 사용되는 촉매에 따라 **Scheme 1**과 같이 폴리올레핀이 제조되는 것으로 보고되고 있다.³⁰⁻³² 먼저, 사슬 전이 물질(chain transfer agent) 없이 중합할 경우 β -hydrogen elimination에 의하여 사슬 말단에 비닐 그룹을 갖는 poly(α -olefin)이 제조되고, 다시 metal hydride(M-H)는 올레핀 단량체를 중합하는 활성체로 작용한다고 알려져 있으며,³³ intramolecular β -alkyl elimination은 알릴(allyl) 그룹을 사슬 말단에 생성하게 되며, metal-alkyl 그룹은 촉매 역할을 할 수 있는 활성체로 작용하며,³⁴ 또한, 알킬 알루미늄(alkylaluminum)이 사슬 전이 물질로 작용하는 사슬 성장(chain-growth) 반응으로 보고되고 있다.³⁵ 특히, 이들 배위 중합(coordination polymerization) 촉매의 활성체(active center)는 양이온(cation) 특성을 가졌음을 보고하고 있다.³⁶⁻³⁸ 여기서, ‘마오’는 메탈로센(metallocene) 촉매를 알킬화(alkylation)시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다.

최근의 폴리올레핀 합성에 있어서 중요한 발전은 새로운 조촉매의 발견이다. 전술한 바와 같이, MAO는 메탈로센 촉매의 알킬화 반응에 중요 인자로서 필요 불가결한 물질이며, 또한 그 필요량 역시 금속(metal) 촉매에 비해 알루미늄(Al)의 물비가 약 1,000배 이상 되어야 폴리올레핀 제조용 활성점은 효과적인 것으로 알려져 있다.³⁹ 생산 비용 면에서, MAO 대신 다른 조촉매의 개발은 필수 불가결의 요소였다. 실제 메탈로센 촉매($\text{CpTi}(\text{CH}_3)_2$)에 anilinium-tetraphenylborate($[\text{PhNHMe}_2]^+ \cdot [\text{BPh}_4]^-$)

를 조촉매로 한 에틸렌 중합에서 활성도는 매우 낮은 것으로 밝혀진 바 있다.⁴⁰ 한편, 틀루엔에 용해될 수 있는 펜타플로로트리페닐보레이트(pentafluorotriphenyl borate; $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)는 올레핀 중합에 있어서 메탈로센 촉매의 활성도를 획기적으로 증가시킬 수 있다는 사실을 발견하게 되었다.³⁷

지금까지 하프 샌드위치(half-sandwich) 혹은 샌드위치(sandwich)형 메탈로센 촉매에 대하여 알아보았다. *ansa*-구조(bridged 구조)의 메탈로센 촉매는 시클로펜타디엔(cyclopentadienyl) 그룹을 $\text{C}(\text{C}_2)$ 혹은 $\text{Si}(\text{C}_5)$ 그룹으로 연결시킨 촉매로서 올레핀 중합에 있어서 선택적 입체 규칙성(stereoselective)을 나타낸다는 사실을 알았으며,⁴¹⁻⁴³ 프로필렌 중합시 이소타틱 구조의 폴리프로필렌이 합성된다는 사실을 알았다. 그러나 시클로펜타디엔 대신 한쪽 리간드로 플루오렌(flourene) 그룹을 치환시킨 촉매는 폴리프로필렌 제조에 있어서 신디오타틱 입체 규칙성(syndiospecificity)이 있음을 알았다.⁴³ 최근 미국의 Dow사는 ‘Constrained Geometry Catalyst(CGC)’ 촉매를 개발하여 다양한 구조의 폴리올레핀을 상업화하고 있다.⁴⁴ 특이할 사항은 시클로펜타디엔 리간드와 이종 원소(hetero-atom)의 리간드를 갖는 촉매를 나타내는데 전형적인 구조는 **그림 2**와 같다.⁴⁵

상기 촉매의 단점은 선택적 입체 규칙성이 없는 것으로 알려져 있으나, 최근 발견된 조촉매인 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 의 도움으로 폴리올레핀 제조에 매우 유용한 촉매로 사용되고 있으며, 긴 알킬 사슬이나 사슬 말단에 비닐 그룹을 도입할 수 있다고 보고하고 있다.⁴⁶ 특히, **Scheme 1**에서 설명한 바와 같이 dimethylsilylamidocyclopentadienyltitanium dichloride는 β -hydrogen elimination 반응에 의하여 사슬 말단에 비닐 그룹이 생성되는 촉매로 알려져 있다. 이와 같이, 최근의 폴리올레핀 합성은 주로 메탈로센 촉매에 의하여 이루어지고 있기 때문에 이들의 실제 올레핀 중합에 적용된 변천사 및 미래의 발전 방향을 예측하는 일도 매우 중요하다. 메탈로센 촉매의 폴리올레핀 합성에의 적용 경향을 요약하면 **표 1**과 같다.

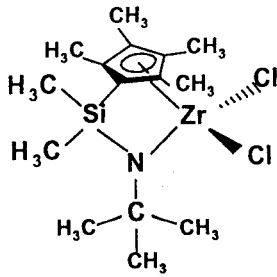


그림 2. Typical structure of mono-Cp complex with Cs symmetry(constrained geometry catalyst).

표 1. The Evolution of Metallocene Structure⁴⁷

Date	Metallocene	Stereoregulation	Performance
1950s		none	moderate M_w PE with reasonable comonomer incorporation
early 1980s		syndiotactic	practical catalyst for commercial syndiotactic polystyrene
late 1980s		slight	very high M_w PE with excellent comonomer incorporation and activity
late 1980s		highly syndiotactic	used commercially for syndiotactic PP
early 1990s		highly isotactic	used commercially for isotactic PP

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 미래에는 입체 규칙성 폴리올레핀 제조를 위한 촉매의 구조 변경이나 활성도를 높이는 방향으로 발전이 계속될 것으로 기대된다.

덧붙여서, 최근 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리올레핀들의 물성 및 용도는 표 2에서 보는 바와 같다. 특히, 기존에 생산되고 있는 각종 고분자의 대체품으로 크게 각광 받을 수 있을 것으로 기대되고 있다.⁴⁸ 이러한 관점에서, 미래의 폴리올레핀 수요를 예측하면 표 3과 같이 고분자 소재로서 아주 광범위한 시장이 예상된다.⁴⁷

2.2.3 균일계 비메탈로센 촉매

지금까지 균일계 메탈로센 촉매의 폴리올레핀 합성에의 적용성 및 발전 방향과 미래의 중요성을 알아 보았다. 최근 이 분야에 있어서, 많은 연구 논문 및 특허들이 발표되고 있기 때문에 새로운 기술 개발 측면에서 새로운 리간드를 갖는 전이 금속 촉매 개발의 필요성이 대두되었다. 이

표 2. Density and Application of New Generated Polyolefins⁴⁸

Resin	밀도 (g/cm ³)	용도	대체물질
mPE elastomers	0.900~0.915	coextrusion, heat-seal layers	EVA resins with 9% VA content and ULDPE/VLDPE
mPE elastomers	0.854~0.900	stretch-cling films	ethylene methylacrylate
mLLDPE	0.916~0.925	stretch films, industrial sacks, shopping bags, form/fill/seal applications, frozen food packaging	C4 LLDPE, LDPE/LLDPE blends, EVA, ULDPE, ion-omer layers
mMDPE	0.932	good-optics food packaging films, personal care, agriculture.	LDPE
high-performance high-clarity LLDPE	0.909~0.912	linear, stretch film, lamination, highly transparent food packaging	HAO C8-LLDPE, LDPE/LLDPE blends
ethylene-propylene resins, random heterophasic PP copolymers	0.890	coextruded form/fill/seal film, hot fill, heavy duty, medical & personal care films, blends with other PP or PE grades	soft PVC, non-polymer packaging, LDPE, LLDPE

표 3. Projected Demand for Metallocene-based Polymers

Polymer	수요량, 10 ³ tons/yr		
	2000	2005	2010
isotactic and syndiotactic PP	1,500	7,000	20,000
EPDM	150	250	500
ethylene-styrene copolymer	100	200	400
syndiotactic polystyrene	80	150	300
cyclic olefin copolymers	30	60	100

미 그림 2에서 상술한 바와 같이, constrained geometry catalyst(CGC)는 비록 시클로펜타디엔 그룹을 갖고 있지만 새로운 촉매로 각광받고 있다. 이러한 관점에서, 비메탈로센계(non-metallocene) 착체 전이 금속 촉매 또한 폴리올레핀 합성에 있어서 매우 중요한 역할이 기대되고 있다. 예를 들면, Zr(CH₂Ph)₄/MAO 혹은 Zr(CH₂Ph)₄/B(C₆F₅)₃ 촉매 시스템들은 이소타틱 PP, 신디오타틱 PP, 및 cis-1,4-polybutadiene 제조에 사용될 수 있다고 보고되어 있다.^{49,50} 그림 3과 같이, 2,2'-thio-bis(6-*t*-butyl-4-methylphenoxy ; TBP) 리간드를 갖는 착체 지르코늄은 에틸렌 및 스티렌의 중합에 사용 가능하며, intercopolymer 합성 역시 가능할 것으로 예상된다.⁵¹

그림 4에서와 같이, 상기 'single-site' 촉매들 외에 에틸렌 중합에 사용 가능한 촉매들로는 'Brookhart' 촉매,⁵² 그리고 diamide 리간드를 갖는 'McConville' 촉매,⁵³ 및 'naked catalyst'로 잘 알려진 'Goodall' 촉매 등이 보고

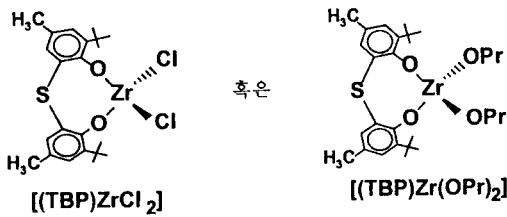


그림 3. Structure of zirconium complex with 2,2'-thio-bis(6-*t*-butyl-4-methylphenoxy) ligand.

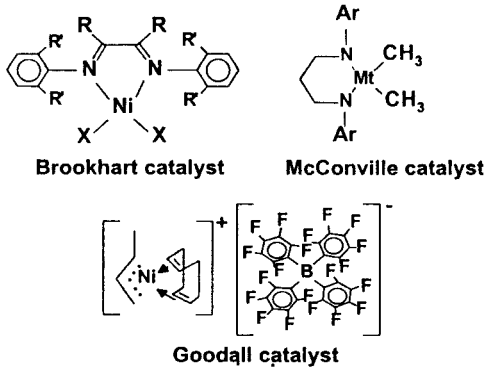


그림 4. Typical structures of non-metallocene single-site catalysts.

되고 있다.⁵⁴

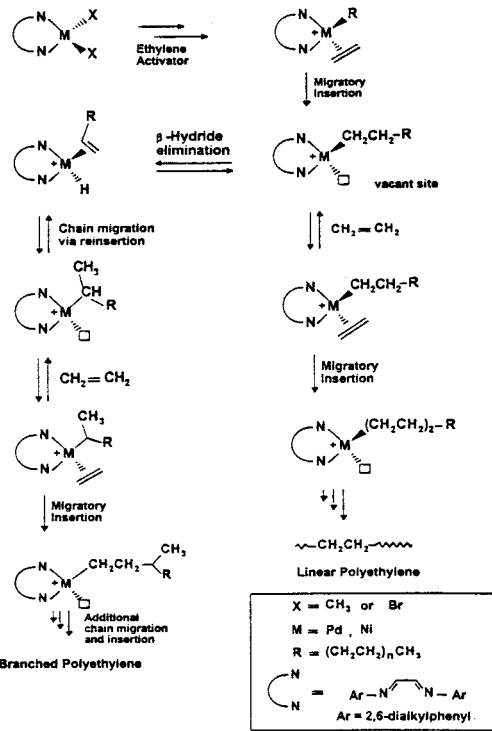
이러한 촉매들 중 'Brookhart' 촉매를 이용한 전형적인 에틸렌 중합 과정을 도식적으로 나타내면 Scheme 2와 같다.

2.3 기타 올레핀계 고분자

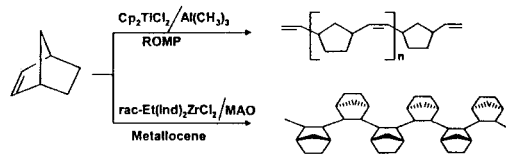
지금까지 주로 일반적인 에틸렌, 프로필렌, 혹은 α -올레핀의 중합 또는 공중합에 대하여 알아 보았다. 특히, 착체 전이 금속 촉매를 이용한 폴리올레핀 제조 및 이들의 특성 등에 관하여 설명하였다. 여기서, cyclopentene 및 norbornene과 같은 올레핀계 환상 단량체의 중합법과 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) 및 스티렌계 단량체의 중합법에 대하여 알아보기로 하자.

Scheme 3에서와 같이, norbornene과 같은 환상올레핀(cyclic olefins)은 'ring-opening metathesis polymerization'(ROMP)이라는 개환 중합으로 탄성체(elastomer)가 제조된다는 것은 이미 잘 알려진 사실이며,⁵⁵ 반면에 C₂- 혹은 C₅-대칭 타입의 메탈로센 촉매를 사용한 중합법은 개환 반응이 일어나지 않고 단순 부가반응(addition-type reaction)에 의해 용융점(melting point)이 400 °C 이상인 폴리사이클로알켄(polycycloalkene)을 합성할 수 있다고 보고하고 있다.^{46,56-58}

특히, 메탈로센 폴리올레핀의 높은 용융점은 가공 상의 많은 문제점이 발생하였기 때문에 최근에는 에틸렌과의 공중합으로 새로운 형태의 열가소성 무정형 고분자를 합



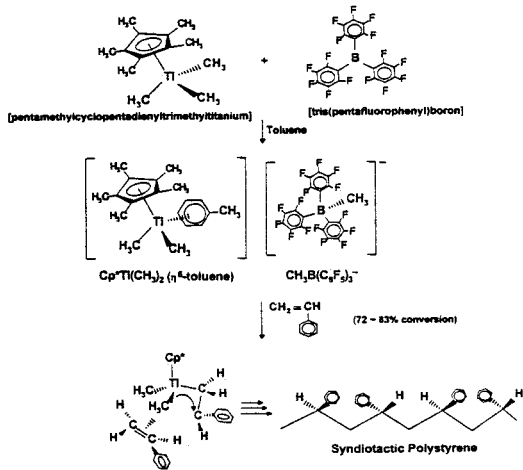
Scheme 2.



Scheme 3.

성하는 방향으로 발전하고 있다.⁵⁹⁻⁶¹ 한편, 이러한 환상올레핀(cycloolefin) 공중합체는 투명성이 뛰어나며, 용매나 화학물질에 대한 저항성이 우수하기 때문에 콤팩트 디스크, 렌즈, 광섬유 용으로 이용이 가능할 것으로 예측하고 있다.⁶¹

다음으로 새로운 엔지니어링 열가소성수지로 각광 받고 있는 신디오택틱 폴리스티렌 합성법에 대하여 간단히 살펴 보기로 하자. 기존의 무정형 폴리스티렌은 유리전이온도(glass transition temperature)가 약 103 °C인데 반하여 신디오택틱 폴리스티렌의 용융점이 275 °C로서 최근 일본의 Idemitsu사에서 상업화에 성공한 바 있다.^{62,63} 특히, CpTiCl₃/MAO 촉매 시스템은 활성도가 매우 높은 것으로 알려져 있었으나 최근 fluoronated half sandwich 타입의 메탈로센 촉매의 활성도는 기존 메탈로센 착체에 비해 30배 이상 증가된다고 보고되고 있다.⁶⁴ 또한, Scheme 4와 같이, 최근에는 MAO 조촉매를 대체하여



Scheme 4.

보레이트(borate) 계통의 조촉매를 이용한 신디오택틱 폴리스티렌의 새로운 합성법이 보고되고 있다.⁶⁵

지금까지 알려진 촉매 중 가장 활성도가 뛰어난 촉매 시스템은 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{TiF}_3(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)/\text{MAO}$ 인 것으로 보고되고 있다.⁴⁶

다음으로, EPDM은 'single-site' 촉매가 아닌 기존의 Z-N 촉매에 의하여 약 150가지 이상의 종류가 상업화되었다.⁶⁶ 한편, 기존의 vanadium-based 촉매의 활성도 (20~50 kg EPDM/g V)에 비하여 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$ 촉매 시스템은 활성도(300~600 kg EPDM/g Ti)가 매우 뛰어나다는 사실이 보고된 바 있다.⁶⁷ 최근에는 *ansa*-구조의 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매 시스템에 의하면 활성도는 에틸렌 70% feed에서 4,400 kg polymer/mol Zr·h·bar까지 증가한다는 결과가 보고되고 있다.⁶⁸ 또한, 미국의 Dow와 DuPont사의 INSITE™ technology(CGC)를 이용한 EPDM 합성이 상업화되었다(186 million lb/yr).⁶⁹

3. 요약

지금까지 다양한 종류의 촉매 시스템에 의한 폴리올레핀 제조법에 관하여 알아보았다. 특히, 기존의 불균일계 촉매 전이 금속 촉매 시스템 및 균일계 촉매 시스템에 의한 폴리올레핀 합성법과 비교하여 활성도 및 입체 규칙성 측면에서 최근 세계적인 '핫 이슈'가 되고 있는 메탈로센 촉매 시스템을 이용한 폴리올레핀 제조법에 대하여 검토하였다. 이들에 대한 상세한 반응기구 및 반응 속도론(kinetics)에 대한 사항은 생략하였다. 이들에 대한 상세한 설명들은 여러 문헌에 잘 소개되어 있으며,^{43,70-73} 메탈로센 촉매 제조를 위한 다양한 리간드 합성법도 문헌에

잘 소개되어 있다.⁷⁴ 이미 설명한 폴리올레핀 신합성법에 사용되는 메탈로센 촉매 및 비메탈로센계 촉매 이외에도 최근 크롬계 촉매 역시 올레핀 중합에 긴요하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.² 이러한 관점에서, 현재 국내에서 폴리올레핀 공급과잉 현상은 새로운 기술에 의한 각종 그레이드(grade)의 특화만이 문제점 해결의 지름길일 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. J. Storck, *C. & E. N.*, Dec., 57 (1996).
2. K. H. Theopold, *CHEMTECH*, Oct., 26 (1997).
3. S. J. Ainsworth, *C. & E. N.*, Jun., 9 (1992).
4. W. Kaminsky, "Polyolefins", in "Handbook of Polymer Synthesis", H. R. Kricheldorf, Ed., vol. 1, p. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
5. E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, and E. G. Williams, Brit. Patent 471,590 (1938)
6. J. C. Woodbrey and P. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1580 (1963).
7. J. Vile, P. J. Hendra, H. A. Willis, M. E. A. Cudby, and A. Bunn, *Polymer*, **25**, 1173 (1984).
8. Y. Tatsukami, T. Takahashi, and H. Yoshioka, *Makromol. Chem.*, **181**, 1107 (1980).
9. F. Luft, P. Lim, and M. Yokawa, *Makromol. Chem.*, **184**, 207 (1983).
10. G. Luft and H. Seidl, *Angew. Makromol. Chem.*, **129**, 61 (1985).
11. E. H. Livingston, *Chem. Eng. Prog.*, **80**, 70 (1984).
12. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, and H. Breil, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).
13. G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
14. N. Kashiwa, U. S. Patent 3,647,772 (1972).
15. Y. Doi, M. Murata, and K. Kano, *I & E C, Prod. Res.*, **21**, 580 (1982).
16. I. I. Zakharov and V. A. Zakharov, *J. Mol. Catal.*, **14**, 171 (1982).
17. J. P. Hogan and R. L. Banks, U. S. Patent 2,825,721 (1958).
18. A. Clark, *I. & E. C.*, **59**, 29 (1967).
19. J. P. Hogan, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2637 (1970).
20. H. L. Frisch, C. L. Malloys, and F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1565 (1966).
21. M. Farina, *Top Stereochem.*, **17**, 1 (1987).
22. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955).
23. J. C. W. Chien, in "Preparation and Properties of Stereoregular Polymers", R. W. Lenz and F. Ciardelli, eds., p. 115, D. Reidel, Dordrecht, 1980.
24. I. Pasquon, *Pure Appl. Chem.*, **15d**, 465 (1962).
25. E. J. Arlmann and P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).
26. P. Pino, *Adv. Polym. Sci.*, **4**, 393 (1965).
27. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
28. D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
29. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**,

- 99 (1980).
30. A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, and R. Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).
 31. H. N. Cheng and J. A. Ewen, *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989).
 32. W. E. Piers and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9406 (1990).
 33. B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566 (1992).
 34. P. L. Watson and D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6471 (1982).
 35. A. L. Mogstad and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **25**, 2282 (1992).
 36. J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Browstein, E. J. Gabe, and F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985).
 37. X. Yang, C. L. Stern, and T. J. Marks, *Organometallics*, **10**, 840 (1991).
 38. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, and B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993).
 39. D. Fischer and R. Mulhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **417**, C7 (1991).
 40. M. Bochmann and L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1610 (1986).
 41. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
 42. F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982).
 43. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
 44. J. H. Schut, *Plastics World*, April, 27 (1997).
 45. P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, and J. E. Bercaw, *Organometallics*, **9**, 867 (1990).
 46. W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996).
 47. A. A. Montagna, A. H. Dekmezian, and R. M. Burkhardt, *CEMTECH*, Dec., 26 (1997).
 48. R. Colvin, *Modern Plast. Inter.*, May, 48 (1997).
 49. E. Giannetti, G. M. Nicoletti, and R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985).
 50. C. Pellecchia, A. Grassi, and A. Zambelli, *J. Mol. Catal.*, **82**, 57 (1993).
 51. T. Miyatake, K. Mizunuma, and M. Kakugo, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **66**, 203 (1993).
 52. L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
 53. J. D. Scollard, D. H. McConville, and J. J. Vittal, *Organometallics*, **14**, 5478 (1995).
 54. B. Goodall, D. A. Barnes, G. H. Bendedikt, and L. H. McIntosh, in "Specialty Polyolefins Conference 1996", p. 121, Schotland Business Research, 1996.
 55. K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, New York, 1983.
 56. W. Kaminsky and R. Spiehl, *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).
 57. C. Mehler and W. Risse, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 255 (1991).
 58. S. Collins and W. M. Kelly, *Macromolecules*, **25**, 233 (1995).
 59. W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
 60. W. Kaminsky, A. Bark, and M. Arndt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **47**, 83 (1991).
 61. H. Cherdron, M.-J. Brekner, and F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.*, **223**, 121 (1994).
 62. Idemitsu Kosan Co. Ltd., Jap. Patent. 392,345 (1991).
 63. N. Ishihara, M. Kuromoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
 64. A. Herzog, F. Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, and F. Pauer, *Organometallics*, **13**, 1251 (1994).
 65. S. C. Stinson, *C. & E. N., Jan.*, 21 (1996).
 66. G. Ver Strate, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J. I. Kroschwitz, ed., vol. 6, p. 522, Wiley-Interscience, New York, 1986.
 67. W. Kaminsky and M. Miri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2151 (1985).
 68. J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 1609 (1991).
 69. A. M. Thayer, *C. & E. N.*, Sept., 15 (1995).
 70. J. Huang and G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995).
 71. S. S. Reddy and S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
 72. P. Corradini and G. Guerra, *Polym. Sci., Ser. A*, **36**, 1324 (1994).
 73. G. W. Coates and R. M. Waymouth, in "Comprehensive Organometallic Chemistry II", E. W. Abel, F. G. A. Stone, and G. Wilkinson, eds., vol. 12, p. 1193, Pergamon Press, Exeter, UK, 1995.
 74. R. L. Halterman, *Chem. Rev.*, **92**, 965 (1992).